УДК УДК 621.385.833.2 +549.086 (99-11) Поступила 4 марта 2014 г.

ПРИРОДА МИКРОЧАСТИЦ, ОБНАРУЖЕННЫХ В СКВАЖИНЕ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ ОЗЕРА ВОСТОК

д-р геол.-минерал. наук Г.Л. ЛЕЙЧЕНКОВ[1], канд. геогр. наук В.Я. ЛИПЕНКОВ[2], научн. сотр. А.В. АНТОНОВ[3], канд. биол. наук С.А. БУЛАТ[4], д-р F. CHARLOT[5], канд. биол. наук И.А. АЛЁХИНА[2], канд. геогр. наук А.А. ЕКАЙКИН[2], научн. сотр. Б.В. БЕЛЯЦКИЙ[3]

[1] *Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана, Санкт Петербург, e-mail: german_l@mail.ru*

[2] *ГНЦ РФ Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург. e-mail: lipenkov@aari.ru, alekhina@aari.ru, ekaykin@aari.nw.ru*

[3] *Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт Петербург. e-mail: anton_antonov@vsegei.ru bbelyatsky@mail.ru*

[4] *ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики», НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина. e-mail: bulat@omrb.pnpi.spb.ru*

[5] *Лаборатория электронной микроскопии Университета Жозефа Фурье, Гренобль*

ВВЕДЕНИЕ

В феврале 2012 г. буровая скважина 5Г-2 на станции Восток на глубине 3769,3 м достигла поверхности подледникового озера. Из-за недокомпенсации давления, создаваемого буровой жидкостью, озерная вода сначала поднялась по скважине до глубины 3385 м (382 м от поверхности озера), а потом опустилась до отметки 3427 м (340 м), после чего замерзла и оказалась доступной для опробования и изучения.

После подъема бурового снаряда с последним по глубине керном конжеляционного (озерного) льда (3768,4—3769,3 м) выяснилось, что на его поверхности образовалась тонкая ячеистая корка со сгустками тонкодисперсного материала желтовато-коричневого цвета (рис. 1, см. цвет. вклейку). Образование этой корки произошло в результате замерзания на поверхности керна озерной воды, поступившей в скважину и заполнившей пространство между керном и колонковой трубой снаряда. При первом визуальном осмотре было высказано предположение о том, что тонкодисперсный материал представлен минеральными частицами, попавшими из озера.

В сезонный период 58-й РАЭ (2012/13 г.) было произведено повторное бурение скважины, в ходе которого удалось получить около 30 м керна замерзшей в скважине озерной воды. Даже при первичном изучении этих кернов стало очевидно, что озерная вода смешалась с буровой жидкостью, преимущественно представленной керосином, и поэтому дальнейшие аналитические исследования состава воды и возможного наличия в ней биомаркеров будут очень сложными, а во многом и недостоверными. При этом актуальной оставалась задача поиска минеральных микрочастиц, которые могли попасть из озера. Определение их количества, размеров и состава позволяет произвести оценку таких параметров подледникового озера Восток, как прозрачность и интенсивность водной циркуляции (на основе веса тонкодисперсного материала,

способного удерживаться течениями). С этой целью были выполнены исследования тонкодисперсного материала, отложенного на поверхности «последнего» керна озерного льда, полученного при вскрытии озера, а также произведен анализ (поиск и идентификация) минеральных частиц в кернах замерзшей в скважине озерной воды с глубин 3429 и 3448 м (путем плавления кернов, фильтрации расплавов и изучения фильтров на сканирующем электронном микроскопе). Возможность контаминации — попадания в воду частиц из буровой жидкости — контролировалась отдельным исследованием.

МЕТОДИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной объем аналитических исследований микрочастиц из ячеистой корки на ледовом керне с глубины 3768,4—3769,3 м выполнен в Центре изотопных исследований Всероссийского научно-исследовательского геологического института (ЦИИ ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург). На раннем этапе работы в Лаборатории гляциологии и геофизики окружающей среды (ЛГГОС, г. Гренобль, Франция) на оптическом микроскопе *Olympus* были сделаны снимки частиц (рис. 2, см. цвет. вклейку). Визуальный анализ частиц показал, что их размер составляет от 10 до 50 мкм, и они имеют плоскую форму и желтовато-бурую окраску, характерную для оксидов железа (рис. 2, см. цвет. вклейку).

Для более детального определения состава и происхождения частиц в Лаборатории изменений климата и окружающей среды Арктического и Антарктического научно-исследовательского института (ЛИКОС ААНИИ) была отобрана их новая порция путем соскабливания тонкодисперсного материала с поверхности керна вместе со льдом. Этот материал был помещен в стерильную пробирку (*Eppendorf*™), где после плавления ледовой стружки осталась талая озерная вода с тонкодисперсной твердофазной взвесью. Все подготовительные процедуры (плавление ледниковой стружки, перенос стружки и частиц в пробирку, отделение ледниковой стружки от поверхности ледового керна) выполнялись в условиях контролируемой чистоты (аналитические боксы класса 100).

Дальнейшие аналитические исследования проводились в ЦИИ ВСЕГЕИ с помощью сканирующего электронного микроскопа *SEM CamScan MX 2500S*, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром *Link Pentafet (Oxford Instruments)*. Содержимое пробирки под избыточным давлением дистиллированной воды было перенесено на часовое стекло. Полученная взвесь выпаривалась под инфракрасной лампой в течение 90 минут. Сухой остаток был собран пластиковым шпателем и перемещен на токопроводящую углеродную подложку. Для обеспечения токопроводности, поверхность микропрепаратов напылялась золотом. Микрозондовое исследование (спектральный анализ) частиц проводилось без применения полировки препарата, поэтому оценка химического состава изученных частиц носит полуколичественный характер.

Подготовка препаратов, поиск и анализ микрочастиц в кернах замерзшей озерной воды были проведены в ЛИКОС ААНИИ, ЦИИ ВСЕГЕИ, ЛГГОС и Лаборатории электронной микроскопии Университета Жака Фурье (ЛЭМ УЖФ, г. Гренобль). В ЛГГОС керн льда замерзшей озерной воды с глубины 3459 м (образец 5Г-1Н №3429) был поверхностно деконтаминирован в холодном помещении (–15 °С) путем удаления поверхностного слоя ленточной пилой (протертой 96 %-ным этанолом), а затем нарезан на сегменты длиной около 10 см. Удаление остатков буровой жидкости с поверхности сегментов проводилось обмывкой пентаном.

Деконтаминированные сегменты льда в стерильных полиэтиленовых пакетах перемещали в чистые помещения (класс 10 000 с ламинарным кабинетом класса 100), где проводилось их последующее плавление и концентрирование материала с использованием центрифуги и мембранных фильтров 10 тыс. дальтон (колонки *Centriprep Plus-70*). Степень концентрирования составила 3020 раз. Для приготовления препаратов и их дальнейшего исследования на электронном микроскопе было использовано 25 мкл концентрата (в качестве препарата использовался фильтр *Nuclepore Watman*, диаметром 13 мм с размером пор 0,4 мкм). Изучение фильтров выполнялось в ЛЭМ УЖФ с использованием сканирующего электронного микроскопа *Zeiss Ultra 55* и рентгеновского микроанализатора *Bruker 127eV*.

В ЛИКОС ААНИИ был подготовлен препарат из керна длиной 37 см с глубины 3448 м (образец 5Г-1Н № 3448), состоявшего из замерзшей воды озера (на 75—85 %) и атмосферного льда, часть которого была захвачена при бурении из-за отклонения скважины от первичного ствола. Озерный лед был механически отделен от атмосферного льда, а затем обмыт этиловым спиртом и чистой дистиллированной водой (18 МОм), для удаления загрязненной поверхности. Затем керн был расплавлен (объем жидкости составил 200 мл) и отфильтрован через обеззоленный фильтр типа «красная лента» (диаметр 11 см, размер пор 10 мкм) с использованием водяного вакуумного насоса.

Для исследования буровой жидкости на наличие в ней минеральных частиц, способных привести к загрязнению озерной воды, во время сезонных работ 58-й РАЭ (январь 2013 г.) на станции Восток была взята проба с глубины 3415 м объемом 50 мл. Для подготовки препарата буровая жидкость была отфильтрована в ЛИКОС ААНИИ по той же схеме, как и талая озерная вода. Изучение осажденного на фильтрах материала выполнялось в ЦИИ ВСЕГЕИ. Перед анализом фильтры были высушены в чашке Петри в чистых условиях, предотвращавших их внешнее загрязнение.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для выяснения природы мелкодисперсных частиц в корке на «последнем» керне конжеляционного льда было выполнено 135 единичных определений их элементного состава. Часть полученных результатов в качестве примера представлена в табл. 1. На рис. 3 приведен также типичный пример точечного анализа и энергетического спектра рентгеновского излучения с идентификацией элементов, а также расположение точки этого анализа на поверхности изученной частицы.

В результате исследований твердофазных частиц ледового керна установлено, что основное их количество (90—95 %) представлено оксидами железа (часто с примесью меди и цинка) и имеет техногенное происхождение. К этой же категории относятся и частицы, представленные железо-цинковыми сплавами и восстановленным железом (четыре частицы). Все эти элементы (Fe, Cu, Ni, Zn) входят в состав сплавов, из которых сделана колонковая труба и коронка снаряда, а также грузонесущий кабель.

Остальные частицы (5—10 %) представляют собой силикаты (глинисто-слюдистые минералы), корунд (Al_2O_3) размером 30×70 мкм, ильменит ($FeTiO_3$) размером 15×30 мкм и соединения углерода (C + O). Органические соединения на микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, часто имеют нитеобразную форму или аморфное строение (см. рис. 3) и, возможно, являются полимерными образованиями искусственного происхождения. Проанализированные спектры силикатных частиц по составу наиболее близки кварцу (SiO_2), альбиту ($Na[AlSi_3O_8]$), анортоклазу

Таблица 1

Полуколичественный химический состав микрочастиц из корки на керне конжеляционного льда с глубины 3768,4—3769,3 м (данные приведены в весовых процентах химических элементов)

№	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
1	38,72				1,27							41,56	0,55	2,86	15,04
2	13,64											76,88		3,65	5,83
3	44,07				1,34	0,59						37,26	0,55	2,34	13,85
4	13,9											71,39	1,15	5,7	7,87
5	46,72	5,08		12,88	23,4			0,34	5,33			4,33	0,58	1,35	
6	47,48			24,49								22,96		2,46	2,61
7	57,01											42,99			
8	40,44	5,46		6,62	18,91							22,92		2,62	3,02
9	46,3			5,6	11,93	0,64	1,17	1,23				26,83		3,15	3,15
10	46,79	1,5		38,44			0,83			0,57		11,87			
11	32,49											67,51			
12	74,04											25,96			
13	5,93											94,07			
14	50,28											49,72			
15												100			
16												61,14			38,86
17	55,57	7,48		7,89	26,03							3,03			
18	50,09			45,97						0,65		1,74		1,56	
19	45	1,05		37,38			0,61			0,32		11,85		2,21	1,57
20	25,29											19,65			55,06
21												100			
22												71,12			28,88
24	53,54			43								3,46			
25	46,11		19,35		32,1							2,45			
26	50,13		20,76		29,11										
27	62,58									22,91		14,51			
28	17,15											69,49			13,36

($(Na, K)Al(Si_3O_8)$), андезин-лабрадориту $(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8$ и энстатиту ($Mg_2[Si_2O_6]$). Силикаты, как правило, покрыты оксидными пленками (см. табл. 1, рис. 3). Размер силикатных частиц составляет 20—70 мкм.

Окислы металлов (в первую очередь, железа, а строго говоря, оксидной пленки на изученных частицах, которые внутри могут иметь другой состав) образовались при взаимодействии воды с металлической колонковой трубой. При этом реакция окисления должна была произойти достаточно быстро — в течение 20 мин, прошедших с момента вскрытия озера до того как снаряд в скважине вышел из столба озерной воды в керосин. Это косвенно подтверждает предположение о высоком содержании кислорода в озере Восток (Липенков и др., 2011), но для более определенного утверждения требуется специальное исследование, так как при низкой температуре одного только повышенного

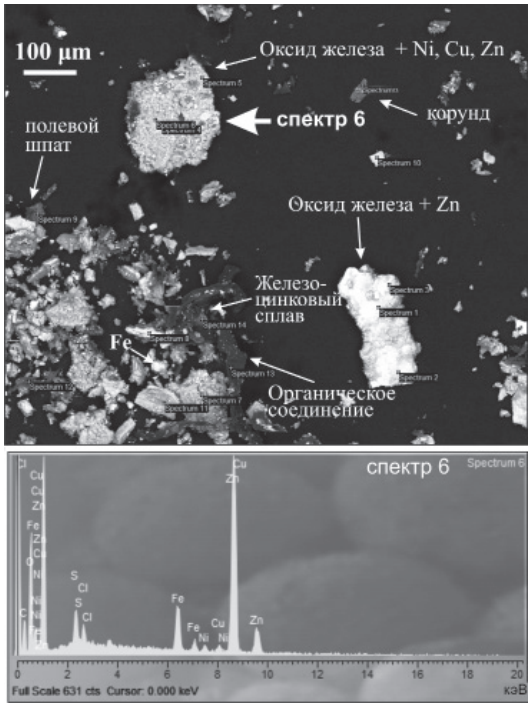

Рис. 3. Снимок частиц из корки, выполненный на электронном микроскопе и энергетический спектр рентгеновского излучения с идентификацией химических элементов.

Крестиком с указанием номера спектра показано относительное положение точек анализа элементного состава.

содержания кислорода для быстрого окисления железа, по-видимому, недостаточно, и влияние могли оказать какие-то другие, пока еще не установленные факторы.

В препаратах, изготовленных при фильтрации расплавленных кернов замерзшей в скважине воды, также были обнаружены минеральные микрочастицы. В керне с глубины 3429 м присутствовали два типа частиц: бесформенные образования кремнезема (размером до 30 мкм) — вероятнее всего, аморфного кварца (в преобладающем количестве), и кристаллы карбоната кальция, которые имеют характерную ромбоэдрическую огранку, свойственную кальциту, без следов растворения и абразии (рис. 4 и 5), что позволяет предполагать его аутигенную природу (т.е. кристаллизацию из воды).

В препарате из расплавленного керна с глубины 3448 м среди изученных частиц тоже преобладает аморфный кварц, но в виде загрязнения присутствуют и оксиды металлов (рис. 6). Некоторые частицы, вероятно, представляют собой карбонат кальция (кальцит), хотя точного определения не производилось. Наличие техногенного загрязнения связано, вероятно, с недостаточной очисткой керна, который был только лишь обмыт спиртом (а не лишен поверхностного слоя, как при приготовлении препаратов в ЛГГОС). Нельзя исключать, что кальцит, обнаруженный в кернах замерзшей воды, сформировался уже после вскрытия озера, когда вода стала подниматься по скважине, смешиваясь с буровой жидкостью, и существенно изменились физико-химические условия в контаминированной водной среде (с возможным катализирующим влиянием керосина и фреона). Так или иначе, наличие карбоната кальция может

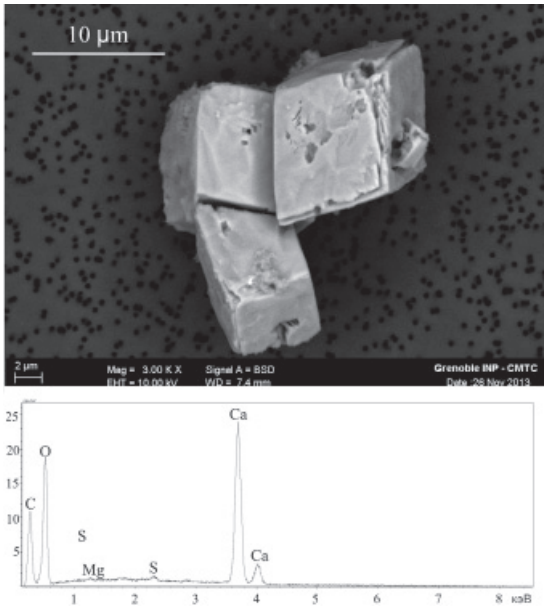

Рис. 4. Снимок кристалла карбоната кальция (кальцита), выполненный на электронном микроскопе, и энергетический спектр рентгеновского излучения с идентификацией химических элементов (из керна с глубины 3429 м).

По вертикальной оси на этом и следующем рисунках отложено число импульсов рентгеновского излучения за секунду, которое определяет интенсивность излучения и соответственно является количественной характеристикой содержания химического элемента.

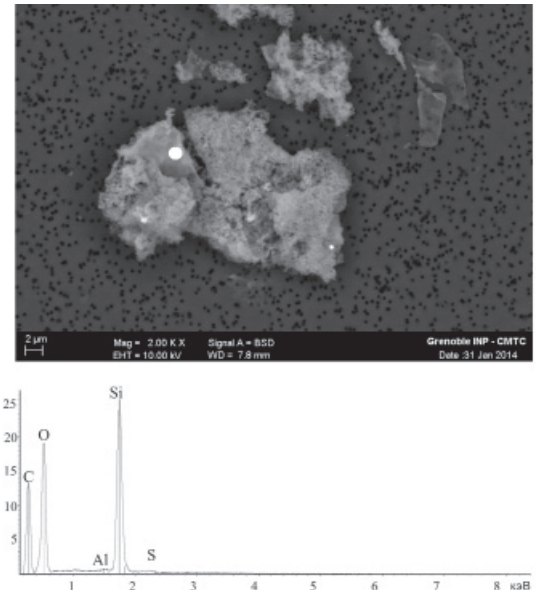

Рис. 5. Снимок кремнезема, выполненный на электронном микроскопе, и энергетический спектр рентгеновского излучения с идентификацией химических элементов (из керна с глубины 3429 м).

Белый кружок — участок изучения элементного состава частицы рентгеновским микроанализатором.

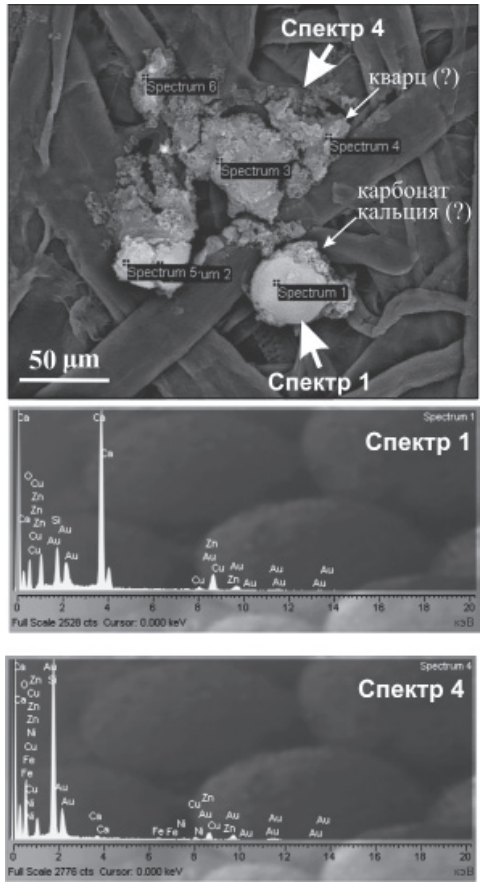

Рис. 6. Снимок микрочастиц, выполненный на электронном микроскопе, и энергетический спектр рентгеновского излучения с идентификацией химических элементов (из керна с глубины 3448 м). Отмечается техногенное загрязнение окислами металлов.

свидетельствовать о том, что вода озера в значительной степени насыщена ионами Ca^{2+} (т.е. достаточно жесткая).

Обнаруженные природные минералы могли попасть в изучаемый материал тремя путями: из озерной воды, из бурового раствора и со стенок скважины, когда поступавшая вода проходила через толщу конжеляционного льда 1 (интервал глубин 3539—3609 м, озерный лед, тип 1), насыщенную минеральными включениями (рыхлыми агрегатами), и захватывала зерна минералов со стенок скважины. Изучение буровой жидкости показало, что в ней тоже имеются микрочастицы, но в их составе преобладают оксиды металлов (железа, цинка, никеля и меди), свидетельствующие о техногенном загрязнении жидкости в процессе бурения, и отсутствуют литофильные элементы, такие как кремний, магний и алюминий.

Количество минеральных включений, обнаженных в стенках скважины, весьма незначительно (по нашей оценке, общая площадь их срезов не превышает 1 см^2). Кроме того, при отрицательной температуре в скважине (около –7 °С) они достаточно прочно сцементированы, поэтому кратковременное воздействие поднимавшегося вод-

ного потока вряд ли вызвало заметную эрозию включений и поступление значимого количества минеральных обломков в воду. Таким образом, в качестве наиболее вероятного источника минеральных частиц рассматривается подледниковая водная среда.

Обращает на себя внимание заметное различие состава частиц на поверхности керна конжеляционного льда и в кернах замерзшей в скважине воды. Возможно, это связано с разделением взвешенного в воде вещества по массе при попадании озерной воды в колонковую трубу и в ствол скважины. В корке на «последнем» керне могла оказаться смешанная фракция (в большей мере соответствующая взвеси в воде озера) с тяжелыми минералами (такими как корунд, ильменит, энстатит, плотность которых превышает 3,0 г/см^3), а при подъеме воды в скважине произошло расслоение, и более легкие кварц и кальцит (плотность 2,6—2,7 г/см^3) оказались в верхней части водного столба до его замерзания.

Наличие тонкодисперсного взвешенного материала в водной толще озера допускается моделированием водной циркуляции в озере Восток (Казко и др., 2012). В указанной работе максимальный размер частиц, способных находится во взвеси при вычисленной скорости течений, составляет не более 8 мкм, тогда как идентифицированные минеральные частицы достигают размера более 20 мкм (см. рис. 3 и 5). Это означает, что интенсивность водных течений может быть значительно выше, чем в предлагаемой модели, т.е. реальные параметры водной толщи, такие как температура и минерализация, отличаются от заданных в модели (Казко и др., 2012).

В заключение следует подчеркнуть, что проведенные исследования все же не позволяют однозначно идентифицировать источник минеральных частиц. Остается вероятность, что какой-то из рассмотренных факторов внешней контаминации остался недооцененным (так, например, минералы, которые выявлены на корке, идентифицировались ранее и в минеральных включениях, встречающихся в озерном льду 1 (Лейченков и др., 2011).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование мелких минеральных частиц, обнаруженных на поверхности керна конжеляционного льда с глубины 3768,4—3769,3 м, свидетельствует о том, что они на 85—90 % представлены оксидами железа с примесью никеля, цинка и меди и имеют техногенное происхождение. Их образование, вероятно, обусловлено соприкосновением воды с металлической буровой коронкой. Оставшиеся 5—10 % частиц представляют собой преимущественно силикаты глинистой и алевритовой размерности (до 70 мкм). В кернах замерзшей воды присутствуют частицы кварца размером до 30 мкм и карбоната кальция (идентифицируемого как кальцит) размером около 10 мкм. Карбонат кальция мог кристаллизоваться уже после проникновения воды в скважину.

На основании выполненных исследований можно сделать следующие основные выводы (все они относятся к верхней части водной толщи под станцией Восток):

1) исходя из крайне незначительного количества взвешенных частиц в воде, которая поступила в скважину, можно заключить, что озеро обладает очень высокой прозрачностью;

2) быстрое окисление бурового снаряда свидетельствует об относительно высоком содержании кислорода в воде озера;

3) вода не является абсолютно пресной; она содержит достаточное количество ионов Ca^{2+}, необходимых для кристаллизации карбоната кальция (кальцита); если

кристалл кальцита (см. рис. 4) попал в скважину из озерной воды, то его образование может быть связано с гидротермальной деятельностью;

4) наличие частиц размером более 20 м, свидетельствует о более интенсивной водной циркуляции, чем предсказывалось ранее моделированием.

Авторы благодарят Н.И. Васильева, который руководил бурением на станции Восток в 57-й и 58-й РАЭ, и весь состав бурового отряда. Мы также признательны Жану Роберу Пети (Jean Robert Petit, ЛГГОС) за помощь в приготовлении образцов для анализа на сканирующем микроскопе и Жану Мартину (Jean Martins, ЛЭМ УЖФ) за содействие в проведении анализов и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Казко Г.В., Саватюгин Л.М., Сократова И.Н. (2012). Моделирование циркуляции воды в антарктическом подледниковом озере Восток // Лед и снег. № 4. С. 86—91.

Лейченков Г.Л., Беляцкий Б.В., Антонов А.В., Родионов Н.В. (2011). Первые сведения о геологическом строении центральной Антарктиды, основанные на результатах изучения минеральных включений в ледяных кернах скважины на станции Восток // Доклады РАН. Т. 440. № 1. С. 77—81.

Липенков В.Я., Лукин В.В, Булат С.А., Васильев Н.И., Екайкин А.А., Лейченков Г.Л., Масолов В.Н., Попов С.В., Саватюгин Л.М., Саламатин А.Н., Шибаев Ю.А. (2011). Итоги исследования подледникового озера Восток в период МПГ // Вклад России в Международный полярный год 2007/08. Полярная криосфера и воды суши. —Москва: Paulsen, с. 17—47.