

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 550.822:551.322:548

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-3(32-40)

**ОБРАЗОВАНИЕ КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА ФРЕОНА HCFC-141b
В ГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЕ НА СТАНЦИИ ВОСТОК (АНТАРКТИДА)
В ПРОЦЕССЕ ВСКРЫТИЯ ПОДЛЕДНИКОВОГО ОЗЕРА ВОСТОК**

А.Ю. Манаков¹, А.В. Ильдяков¹, В.Я. Липенков^{2,4}, А.А. Екайкин², Т.В. Ходжер³

¹Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Россия; manakov@niic.nsc.ru

²Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт,
199387, Санкт-Петербург, ул. Беринга, 38, Россия; lipenkov@aari.ru

³Лимнологический институт СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия; khodzher@lin.irk.ru

⁴Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
119178, Санкт-Петербург, 10-я Линия В.О., 33–35, Россия

Представлены результаты исследования образцов керна, полученных при повторном вскрытии подледникового озера Восток в 2015 г. (скважина 5Г-3, в качестве буровой жидкости использовалась смесь керосина и фреона HCFC-141b). Показано, что образовавшаяся в зоне перемешивания буровой жидкости и озерной воды твердая пробка, которая заполнила объем скважины и блокировала доступ к подледниковому водоёму, состоит из керосина, льда и клатратного гидрата фреона HCFC-141b. Полученные данные свидетельствуют о необходимости замены используемой буровой жидкости, по крайней мере в нижней части скважины, на другую жидкость, не вступающую в реакции с подледниковой водой.

Озеро Восток, бурение, газовый гидрат, фреон HCFC-141b

**FORMATION OF CLATHRATE HYDRATES OF HYDROCHLOROFLUOROCARBON 141b
IN THE DEEP BOREHOLE AT VOSTOK STATION (ANTARCTICA)
IN THE COURSE OF THE UNSEALING OF SUBGLACIAL LAKE VOSTOK**

A.Yu. Manakov¹, A.V. Ildyakov¹, V.Ya Lipenkov^{2,4}, A.A. Ekaykin², T.V. Khodzher³

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS,
3, Acad. Lavrentieva ave., Novosibirsk, 630090, Russia; manakov@niic.nsc.ru

²Arctic and Antarctic Research Institute, 38, Beringa str., St. Petersburg, 199387, Russia; lipenkov@aari.ru

³Limnological Institute, SB RAS, 3, Ulan-Batorskaya str., Irkutsk, 664033, Russia; khodzher@lin.irk.ru

⁴Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University,
33-35, 10th Line of Vasilievsky Ostrov, St. Petersburg, 199178, Russia

We have presented the results of a study of core samples which had been recovered from a deep borehole after the second unsealing of subglacial Lake Vostok in 2015 (borehole 5G-3, in which a mixture of kerosene and HCFC-141b densifier had been used as the drilling fluid). The intensive mixing of the subglacial water and the drilling fluid resulted in the formation of a solid plug that filled the volume of the borehole and blocked the access to the lake. We have demonstrated that this solid plug consists of kerosene, ice and clathrate hydrate of HCFC-141b. The obtained data suggests that the drilling fluid presently used at Vostok should be replaced, at least in the bottom section of the hole, by another fluid which does not react with subglacial water.

Lake Vostok, drilling, gas hydrate, Freon HCFC-141b

ВВЕДЕНИЕ

Исследование криосферы и ледникового покрова Антарктиды неизменно привлекает интерес мирового научного сообщества (см., например, [Абрамов и др., 2011]). Многолетний проект глубокого бурения антарктического ледника на рос-

сийской станции Восток, внесший фундаментальный вклад в изучение палеоклимата Земли [Petit et al., 1999], в последние годы все чаще ассоциируется с проведением комплексных исследований озера Восток – крупнейшего на нашей планете

подледникового водоема, который был обнаружен в этом районе Антарктиды в конце прошлого века [Kapitsa et al., 1996]. Проникновение в озеро с целью отбора проб воды и донных осадков в настоящее время планируется осуществить через скважину 5Г-3, достигающую поверхности озера в январе 2015 г. (рис. 1). Разработка технологии прямых исследований подледникового водоема осложняется целым рядом неблагоприятных факторов, из которых основными являются малый диаметр скважины доступа (135–140 мм в ее нижней части) и не идеальный, с экологической точки зрения, состав буровой жидкости, которая заливается в скважину (скв.) для предотвращения ее сжатия вследствие деформации льда. На станции Восток в качестве такой жидкости используется смесь авиационного керосина ТС-1 (температура замерзания $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность 810 кг/м^3 при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) и фреона HCFC-141b ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CH}_3$, температура замерзания $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность 1283 кг/м^3 при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) в соотношении примерно 5:1 [Tchistiakov et al., 1994].

Для первого вскрытия оз. Восток специалистами Санкт-Петербургского горного института (в настоящее время – Санкт-Петербургский горный университет) и Арктического и Антарктического научно-исследовательского института (ААНИИ) была предложена простая технология, которая сводила к минимуму риск загрязнения подледникового водоема. Она предусматривала забор озерной воды в буровую скважину путем создания отрицательной разности давлений заливочной жидкости и воды на нижней поверхности ледника в момент вскрытия озера. После замерзания поднявшейся в скважину воды планировалось выполнить ее повторное бурение с отбором керна для исследования.

Эта технология с незначительными отклонениями от ее первоначальной версии [Verkulich et al., 2002] дважды реализована на станции Восток в 2012 и 2015 гг. [Васильев и др., 2012]. Однако в ходе буровых работ, связанных со вскрытием озера и последующим повторным бурением скважины, было установлено, что в зоне перемешивания заливочной жидкости и озерной воды образуется твердое вещество белого цвета, которое частично или полностью заполняет скважину, препятствуя спуску в озеро пробоотборных устройств. Ранее вещество с такими же внешними признаками было обнаружено в буровом шлеме, поднятом из скважины на станции Конен (Земля Королевы Мод, Восточная Антарктида), после того как эта скважина вскрыла тонкий слой подледниковой воды. Изучение образцов этого шлама методами синхротронной дифрактометрии и рамановской спектроскопии показало, что он сложен частицами льда и клатратного гидрата фреона HCFC-141b [Murshed et al., 2007]. Отметим, что в скважине,

которая бурилась на станции Конен с целью получения ледяного керна для палеоклиматических исследований [EPICA..., 2006], использовалась такая же заливочная жидкость, как на станции Восток.

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения белого материала, поднятого из глубокой скважины на станции Восток. Полученные данные представляют значительный интерес в контексте разработки технологии прямых исследований подледникового озера Восток.

БУРОВЫЕ РАБОТЫ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Первое вскрытие оз. Восток было совершено 5 февраля 2012 г. Скважина 5Г-2, которая является одним из боковых стволов глубокой скважины 5Г, достигла поверхности подледникового водоема на глубине 3769.30 м (см. рис. 1). На схеме показаны уровень максимального подъема воды и высота столба замершей воды в скважинах 5Г-2 и 5Г-1 (черным цветом) и 5Г-3 (красным цветом) после первого и второго вскрытий озера Восток. Участки скважин 5Г-1 (3415–3458 м) и 5Г-3 (3697–3709 м), из которых в результате повторного бурения были подняты керны замерзшей озерной воды и гидратного материала, обозначены 5Г-1Н и 5Г-3Н соответственно. Озерная вода вошла в скважину под давлением не менее 0.3 МПа, что полностью исключило возможность попадания заливочной жидкости в подледниковый водоем. В момент первого вскрытия уровень жидкости в скв. 5Г находился на глубине 30–40 м от поверхности ледника. Подъем столба жидкости в обсадной трубе до устья скважины не смог обеспечить полной компенсации давления озерной воды в основании ледника. В сложившейся ситуации полное уравнивание давлений было достигнуто путем замещения менее плотной заливочной жидкости более плотной озерной водой, в результате чего вода в скважине поднялась выше, чем планировалось, и заполнила сначала весь ствол скв. 5Г-2 до места ее сочленения со скв. 5Г-1, а затем и нижний участок скв. 5Г-1 (см. рис. 1). Значительный объем заливочной жидкости (до 2.5 м^3) был вытеснен из скважины и вытек из ее устья [Васильев и др., 2012].

В ходе повторного бурения скв. 5Г-1 – год спустя после вскрытия подледникового озера – было установлено, что вода первоначально поднялась на высоту 384 м от поверхности озера, т. е. была на глубине 3385 м от поверхности ледника. Затем ее уровень упал до отметки 3427 м, глубже которой скважина оказалась полностью заполненной замерзшей озерной водой (см. рис. 1). Над поверхностью замерзшей воды, в интервале глубин 3415–3427 м объем скважины был частично (на

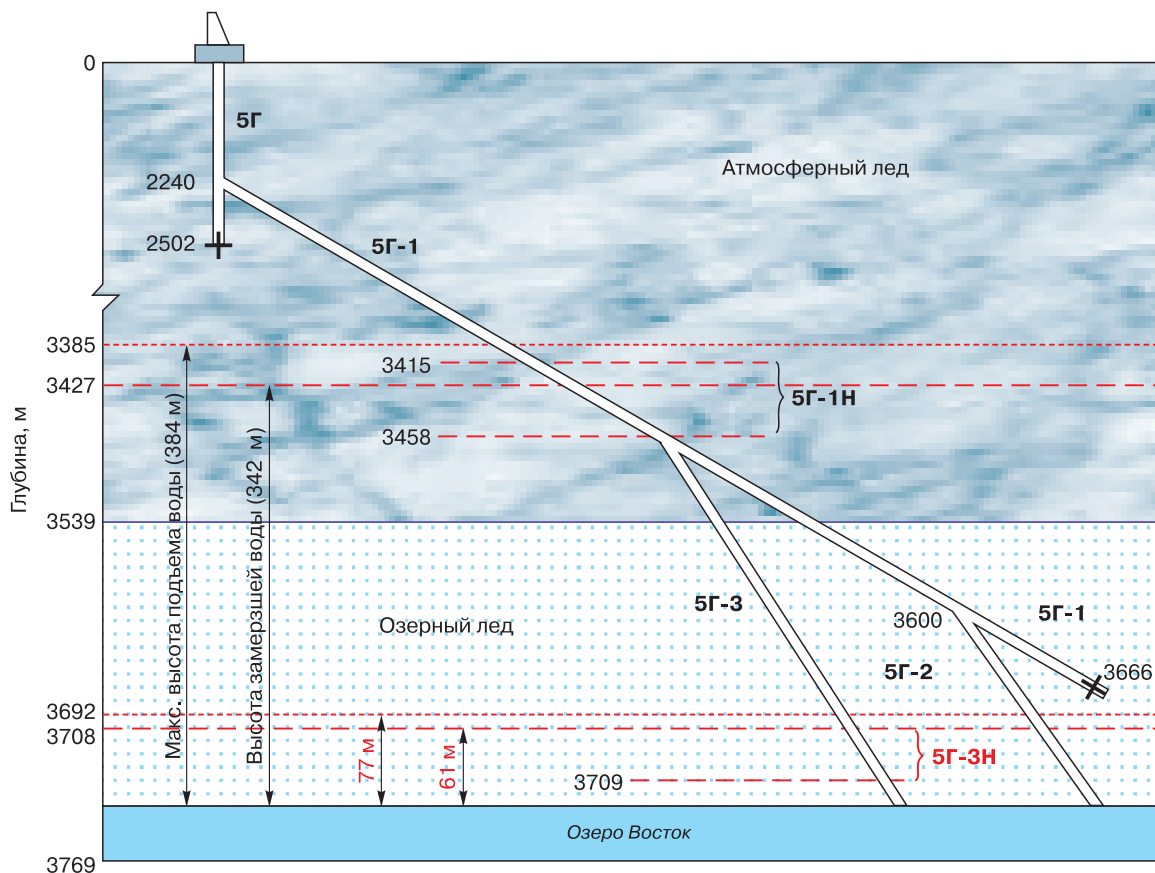


Рис. 1. Схема стволов глубокой скважины 5Г на станции Восток (состояние на 08.02.2015).

Глубина скважин дана в произвольном масштабе; наклон скважин преувеличен – в реальности угол отклонения от вертикали не превышает 6° . Пояснения в тексте.

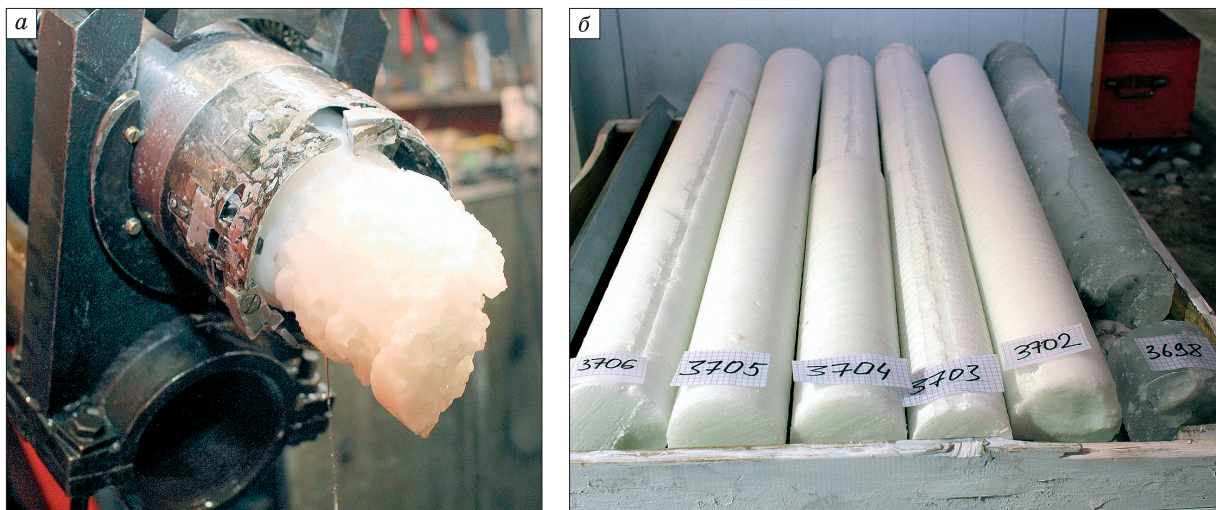


Рис. 2. Гидратные керны, извлеченные из глубоких скважин на станции Восток.

a – керн из скв. 5Г-1Н, поднятый с глубины 3419 м после первого вскрытия оз. Восток; *б* – керны из скв. 5Г-3Н (интервал глубин 3697.57–3708.12 м), поднятые после второго вскрытия озера; в крайнем правом лотке – керн вторичного конгеляционного льда с продольной трещиной, извлеченный с глубины 3696.65–3697.57 м (непосредственно над гидратной пробкой).

30–40 %) заполнен отличным ото льда твердым пенообразным веществом ярко-белого цвета, которое было поднято на поверхность в виде кусков керна с неровной, пористой поверхностью (рис. 2, а). На основании внешнего сходства этого вещества с белым шламом, поднятым из скважины на станции Конен [Murshed et al., 2007], сделано предположение, что оно также содержит гидрат фреона HCFC-141b, а необычный керн, извлеченный из скважины на станции Восток, получил условное рабочее название “гидратный” [Литенков и др., 2013]. Позже повышенное содержание фреона в белом веществе было подтверждено результатами химического анализа этого материала [Алехина и др., 2014].

Вторично поверхность озера была достигнута 25 января 2015 г. скважиной 5Г-3 на глубине 3769.15 м. В этот раз удалось полностью контролировать движение жидкостей в стволе скважины. Озерная вода поднялась на близкую к расчетной высоту 61 м от поверхности озера (см. рис. 1), а подъем заливочной жидкости был остановлен на расстоянии 45 м от устья скважины. В результате повторного бурения, начатого спустя 5 дней после вторичного вскрытия озера, обнаружено, что над замерзающей водой в скважине сформировалась 10-метровая (предположительно гидратная) пробка, полностью заполнившая объем скважины в интервале глубин 3697.57–3708.12 м. На этот раз керн, поднятый из скважины, был непрерывным и представлял собой плотный белый материал, лишенный видимых пор, но насквозь пропитанный керосином (см. рис. 2, б). Непосредственно над пробкой был обнаружен слой конжеляционного льда высотой 92 см, в центральной части которого, вблизи оси скважины, оставалась незамерзшая вода. При подъеме снаряда с керном в более холодный участок скважины, вода замерзла, что привело к образованию трещины и частичному разрушению керна (крайний правый кусок керна на рис. 2, б). Объем слоя конжеляционного льда в скважине составлял около 15 л, что примерно соответствует количеству воды, которое могло слиться из отсеков бурового снаряда после его выхода из столба озерной воды, поднявшейся в скважине. Тот факт, что вытекшая из снаряда вода скопилась на поверхности пробки, говорит о том, что последняя образовалась сразу после остановки подъема воды и прекращения ее перемешивания с заливочной жидкостью.

Предварительные исследования керна пробки, образовавшейся в скв. 5Г-3, были проведены в гляциологической лаборатории станции Восток. Плотность белого вещества оценивалась путем взвешивания и определения объема кусков керна, имеющих почти идеальную цилиндрическую форму (см. рис. 2, б). Средняя плотность керна соста-

вила (927 ± 5) кг/м³. Таким образом, исследуемый материал оказался тяжелее чистого льда и заливочной жидкости, но легче воды, следовательно, после образования на границе воды и заливочной жидкости он там и остается, не загрязняя озеро и не всплывая вверх по скважине.

Оценка массовой концентрации различных компонентов, образующих белый материал, была произведена в 20-сантиметровом куске керна с глубины 3700.8–3701.0 м. Объем образца составил 1496 см³, масса 1391 г, а плотность агрегата – 930 кг/м³ (все оценки плотности компонентов даны для температуры –15 °С). Масса керосина, насыщающего агрегат, была определена после плавления образца и частичного расслоения составляющих расплав компонентов (керосин–вода–фреон). Концентрации керосина и HCFC-141b в их смеси определялись по данным о плотности смеси при данной температуре [Tchistiakov et al., 1994]. Масса керосина составила 540 г, что соответствует его массовой доле в агрегате, равной примерно 39 %. Таким образом, масса твердой фазы агрегата была 851 г, а ее средняя плотность – 1015 кг/м³. Исходя из предположения, что плотность твердой фазы белого материала превышает плотность чистого льда (919 кг/м³ [Bader, 1964]) вследствие присутствия гидрата фреона HCFC-141b плотностью 1061 кг/м³ [Murshed et al., 2007] были рассчитаны массовые доли льда и гидрата фреона, которые составили 18 и 43 % соответственно. Если использовать уточненные данные о плотности гидрата HCFC-141b, полученные в ходе настоящего исследования (1078 кг/м³ при –15 °С, см. ниже), эти доли будут равны соответственно 22 и 39 %.

В полевой лаборатории проведен опыт по замораживанию смеси керосина, фреона и воды. Выяснилось, что вода с керосином при интенсивном взбалтывании в пробирке образуют эмульсию, которая очень быстро расслаивается, так что смесь не успевает замерзнуть даже при внешней температуре –30...–25 °С. При добавлении фреона эмульсия становится значительно более устойчивой – скорость расслаивания резко замедляется, и смесь успевает кристаллизоваться, образуя материал, внешне напоминающий поднятые из скважины белые керны.

Для детальных лабораторных исследований необычных образований, обнаруженных в скважине на станции Восток, был отобран кусок керна длиной 40 см с глубины 3703 м. Образец сначала был доставлен в АНИИ (Санкт-Петербург), а затем перевезен в Лимнологический институт (Иркутск) и далее в Институт неорганической химии (Новосибирск). Во время транспортировки и хранения образца поддерживалась температура от –20 до –10 °С.

МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования использовались пять фрагментов керна (параллелепипеды со сторонами 10, 3 и 3 см), упакованных в пластиковую пленку и (снаружи) в алюминиевую фольгу. Каждый из фрагментов керна был разбит на куски с характерным размером около 1 см, которые далее хранились в жидком азоте. Для приготовления образцов, далее использованных в рентгенографических исследованиях, из полученных от одного фрагмента керна набора кусков случайным образом отбирали три. Далее их растирали в охлажденной до температуры жидкого азота ступке и часть полученного порошка загружали в заранее охлажденный держатель образца. Всего это процедура повторялась 8 раз, причем из трех фрагментов керна было приготовлено по два образца, из двух – по одному. Методика приготовления образцов неоднократно проверялась на природных и искусственных образцах гидрата метана. Порошковые дифрактограммы образцов исследовались на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, θ – 2θ сканирование, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), снабженном приставкой Anton Paar для работы при отличающихся от комнатных температурах. Порошковые дифрактограммы снимались при температуре $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. В одном случае к образцу был примешан тонко размолотый кристаллический кремний в качестве внутреннего стандарта. Порошковые дифрактограммы этого образца были получены при температурах -100 , -70 , -40 и $-10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывались на спектрометре Triplemate SPEX, оборудованном многоканальным детектором LN-1340PB, Princeton Instruments в геометрии обратного рассеяния. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} . Для возбуждения спектра использовалась линия 514 нм 50-милливаттного аргон-ионного лазера. Процедура регистрации КР-спектра проходила следующим образом: образец помещали в прикрытую тонким окошком кювету, которая омывалась жидким азотом и имела отверстие для прохождения светового пучка. Для предотвращения обмерзания окошка оно обдувалось сухим газом. Спектр записывали при температуре жидкого азота и атмосферном давлении.

Для определения содержания керосина в образцах один кусок образца помещали в герметично закрывающуюся пробирку с известной массой. Пробирку с образцом взвешивали и оставляли на сутки при комнатной температуре. Избыточное давление из пробирки периодически стравливалось. После полного расслоения образца пробирку повторно взвешивали, из нее аккуратно удаляли органическую (верхнюю) фазу, после чего пробирку с оставшейся водной фазой опять взвешивали. Содержание керосина в образце рассчитывалось

как разность результатов двух последних взвешиваний.

Для определения содержания в образце фреона использовался волюметрический метод. Заполненный солевым раствором перевернутый мерный цилиндр ставили в кристаллизатор с солевым раствором. Всю сборку устанавливали в сушильный шкаф при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали до стабилизации температуры, причем термодатчик сушильного шкафа был погружен в солевой раствор. Извлеченный из жидкого азота кусок образца выдерживали в течение 5 с на воздухе для испарения жидкого азота, после чего помещали на дно изготовленного из нержавеющей стали бюкса с известной массой; бюкс с образцом затем взвешивали в плотно закрытом пенопластовом контейнере. Чтобы избежать разложения образца при перемещении его в солевом растворе, взвешенный образец изолировался от окружающей среды замороженной ледяной “шапкой”. Далее бюкс с закрытым ледяной шапкой образцом быстро помещали под перевернутый мерный цилиндр и выстаивали при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение получаса для полного разложения образца и стабилизации температуры. Объем выделившегося при разложении гидрата газа фиксировался по уровню газа в мерном цилиндре, измеренный объем газа приводился к нормальным условиям.

Количественный рентгенофазовый анализ выполнялся методом подмешивания анализируемой фазы [Русаков, 1977]. Вначале в пенопластовом контейнере взвешивали замороженный исходный гидрат (1.4409 г), после чего к нему добавляли лед и полученную смесь взвешивали (было добавлено 1.6959 г льда). Образцы исходного гидрата и смеси гидрата и льда тщательно растирали, после чего снимались их порошковые дифрактограммы. Содержание гидрата рассчитывалось по отношению суммарных интенсивностей 11 сильных рефлексов гидрата и 4 рефлексов льда, находящихся в диапазоне 2θ от 7 до 35° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе порошковых рентгеновских исследований от разных фрагментов образцов было получено восемь порошковых дифрактограмм, все они оказались почти идентичными (рис. 3). Подавляющее большинство рефлексов на порошковых дифрактограммах может быть проиндексировано в предположении наличия в образцах двух фаз – газового гидрата кубической структуры II (далее КС-II) и льда Ih (обычный лед). На рис. 3 нанесены положения рефлексов, ожидаемых для гидрата КС-II и льда [Rottger et al., 1994; Murshed et al., 2007]. Следует отметить, что именно структурный тип КС-II следует ожидать для гидрата фреона HCFC-141b (1,1-дихлор-1-фторэтан), состав гидрата при этом соответствует HCFC-141b·17H₂O [Brouwer et al.,

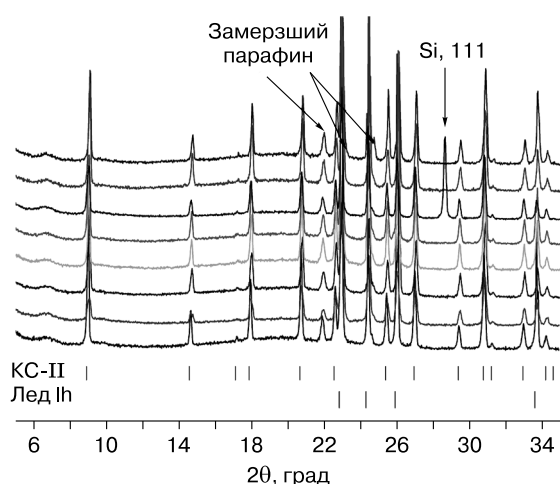


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов, полученные при температуре $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рефлексы гидрата КС-II и льда даны штрихами; рефлексы, не относящиеся к этим веществам, подписаны.

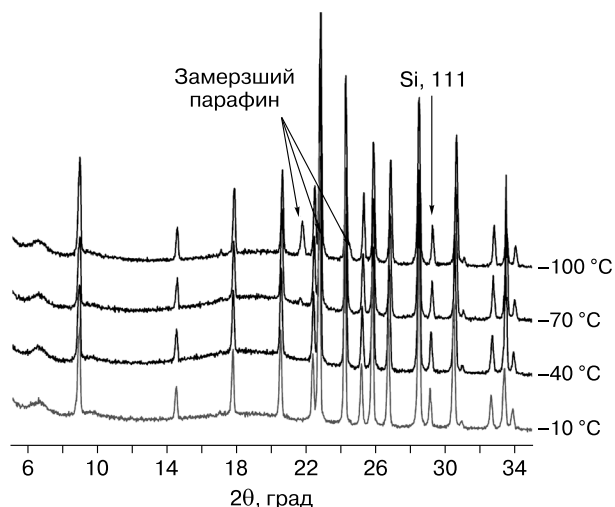


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы одного из образцов, полученные при различных температурах.

Рефлексы, не относящиеся к гидрату КС-II и льду Ih, подписаны.

1997; Ohmura et al., 1999]. В один из образцов был добавлен в качестве внутреннего стандарта кристаллический кремний, его рефлекс (111) отмечен на рис. 3. Для этого образца была изучена зависимость параметра элементарной ячейки от температуры (см. ниже). Наконец, на всех порошковых дифрактограммах имеется один четкий рефлекс при $2\theta = 21.9^{\circ}$ и плечи у крупных рефлексов при $2\theta = 23.2, 24.7^{\circ}$, которые были проинтерпретированы как принадлежащие затвердевшему керосину. Согласно данным [Heyding et al., 1990], в диапазоне $21-24^{\circ}$ по 2θ находятся сильные рефлексы твердых смесей парафинов, появления которых как раз и можно ожидать при замерзании керосина. В представленных далее исследованиях при переменной температуре показано, что эти рефлексы исчезают при температуре выше $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4). Это подтверждает сделанное авторами отнесение этих рефлексов. Из полученных результатов следует, что остальные компоненты замерзшего керосина образуют аморфную твердую фазу.

Для одного из образцов порошковые дифрактограммы были получены при четырех значениях температуры (см. рис. 4, при температурах выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ образец интенсивно разлагался). Единственным изменением, возникшим при повышении температуры, стало исчезновение рефлексов, которые относятся к замерзшему керосину, т. е. выпавшие из керосина парафины расплавились. Благодаря наличию внутреннего стандарта (кристаллический кремний) в эти дифрактограммы можно было внести поправки, связанные с неидеальной геометрией образца и ошибкой юстировки гониометра. Для уточнения параметров элементарной

ячейки использовались рефлексы в диапазоне $20-35^{\circ}$ по 2θ с интенсивностью не менее 5 % от максимальной в этом диапазоне. Уточненные по положениям восьми рефлексов параметры элементарной ячейки гидрата КС-II оказались равными $17.347(2), 17.318(2), 17.285(2)$ и $17.260(3)\text{ \AA}$ при $-10, -40, -70$ и $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Здесь и ниже в скобках приведены среднеквадратичные отклонения соответствующих величин в единицах последнего знака.) Полученные данные по параметрам элементарной ячейки гидрата (рис. 5) удовлетвори-

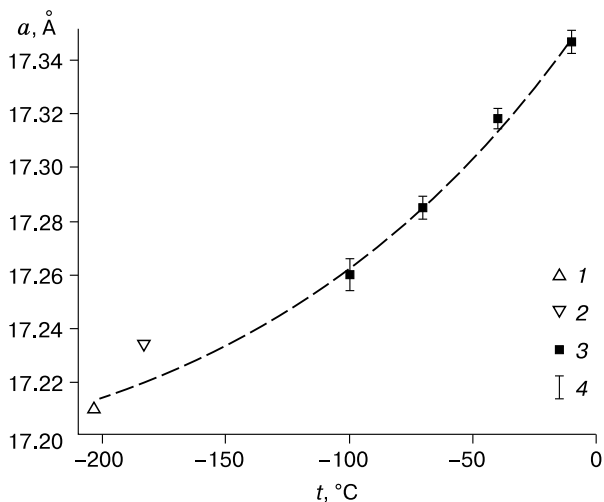


Рис. 5. Зависимость параметра элементарной ячейки a гидрата HCFC-141b от температуры t в сравнении с литературными данными.

1 – данные [Murshed et al., 2007]; 2 – [Brouwer et al., 1997]; 3 – настоящая работа; 4 – погрешность измерения.

тельно согласуются с литературными данными по параметру элементарной ячейки гидрата HCFC-141b [Brouwer et al., 1997; Murshed et al., 2007]. Рассчитанные по положениям четырех рефлексов параметры элементарной ячейки для льда соответствовали данным работы [Rottger et al., 1994] в пределах $\pm 0.005 \text{ \AA}$, что дает независимый контроль правильности определения параметров элементарных ячеек. Из данных рис. 5 была рассчитана плотность гидрата HCFC-141b для диапазона температур от 0 до $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. Состав гидрата принимался равным HCFC-141b·17H₂O. Получено, что плотность гидрата может быть выражена уравнением

$$\rho(t) = 1075.0(4) - 0.1844(64)t,$$

где ρ – плотность гидрата, кг/м³; t – температура, $^\circ\text{C}$.

Полученный от исследуемого образца КР-спектр имеет вид, представленный на рис. 6. Общий вид спектра соответствует литературным данным для спектра гидрата HCFC-141b [Greathouse et al., 2007; Murshed et al., 2007]. Согласно [Greathouse et al., 2007], единственная полоса в КР-спектре HCFC-141b, которая испытывает значительное смещение при образовании гидрата, соответствует валентному колебанию C–Cl (интенсивная полоса в диапазоне $585\text{--}602 \text{ см}^{-1}$). При $0 \text{ }^\circ\text{C}$ положение этой полосы в жидком HCFC-141b соответствует 586.6 см^{-1} , в гидрате – 593.4 см^{-1} . При температуре $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектре гидрата данная полоса наблюдалась при 602 см^{-1} [Murshed et al., 2007]. В спектре на рис. 6 данная полоса находится при 595.2 см^{-1} . Таким образом, ее положение удовлетворительно совпадает с ожидаемым для гидрата HCFC-141b·17H₂O.

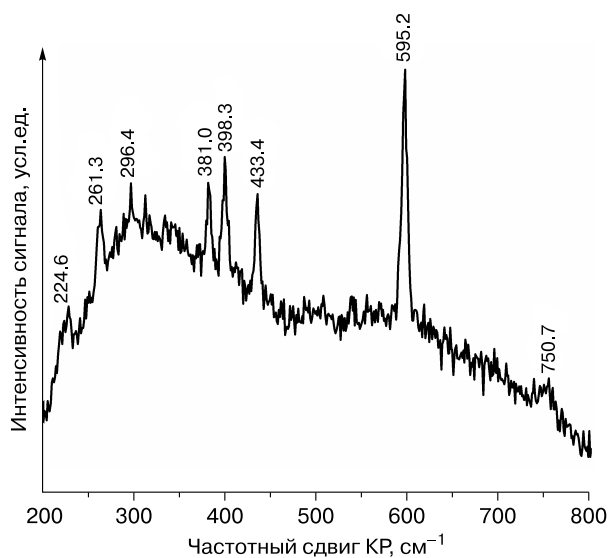


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния (КР) исследуемого образца.

Измеренное нами содержание керосина в образце по результатам четырех измерений составило в среднем $37.7(1.7) \text{ мас.}\%$. Пересчет измеренных объемов газа, выделившегося из образца при разложении гидрата, показал содержание гидрата HCFC-141b в смеси $7.5(0.5) \text{ мас.}\%$ (четыре измерения, состав гидрата при пересчете считался HCFC-141b·17H₂O). В то же время по данным количественного рентгенофазового анализа содержание гидрата в смеси составляло $23.8 \text{ мас.}\%$ (соотношение суммарных интенсивностей рефлексов льда и гидрата равно 0.989 и 0.399 для исходного образца и смеси образца со льдом). Содержание керосина в образце в пределах ошибки соответствует результатам измерений в полевых условиях. Вместе с тем полученные разными методами данные по содержанию в смеси гидрата существенно расходятся между собой. Учитывая, что использовавшиеся методики были неоднократно успешно опробованы ранее, грубую ошибку в проведении экспериментов следует считать маловероятной.

Важной особенностью исследуемых в настоящей работе образцов является наличие керосина. Вполне возможно, что часть выделившегося при разложении гидрата HCFC-141b могла раствориться в керосине, что и привело к низкому содержанию гидрата, определенному этим методом. В то же время в различных фрагментах гидратной пробки содержание ее компонентов может варьироваться из-за несколько различных условий образования гидрата, однако данные, необходимые для более детального анализа, отсутствуют. Кроме того, исследованный в данной работе фрагмент образца более полугодом хранился при температуре от -20 до $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, т. е. в условиях, при которых содержащийся в нем керосин находился в жидком состоянии. Какая-то часть гидрата за это время могла разложиться. Следовательно, можно утверждать, что наиболее вероятное содержание керосина в образце составляет $37\text{--}39 \text{ мас.}\%$, содержание гидрата $20\text{--}40 \text{ мас.}\%$ (остальное – лед). Отметим, что значительный разброс в относительном содержании образовавшихся в сходных условиях гидрата и льда наблюдался в работе [Murshed et al., 2007].

В заключение кратко рассмотрим вопрос о соответствии температуры и давления в месте образования гидратной пробки равновесным условиям гидрата HCFC-141b. Из имеющихся данных по фазовой диаграмме системы “вода–HCFC-141b” [Liang et al., 2001] следует, что при температурах ниже $0 \text{ }^\circ\text{C}$ гидрат КС-II должен существовать в ней во всем интересующем нас диапазоне давлений. В то же время в скважине гидрат образуется не из чистого HCFC-141b, а из его раствора в керосине. В данном случае керосин выступает как инертный разбавитель, который сам не участвует в гидратообразовании, однако снижает химиче-

ский потенциал гидратообразователя. Это может привести к снижению равновесной температуры гидрата при данном давлении, а также к полному прекращению образования гидрата. Из-за отсутствия соответствующих данных (как экспериментальных, так и расчетных) сделать априорный вывод о возможности образования гидрата в скважине на станции Восток затруднительно. Результаты проведенного исследования не оставляют сомнений в том, что в зоне перемешивания подледниковой воды с заливочной жидкостью в скважине на станции Восток происходит процесс образования техногенных гидратов фреона.

Различие во внешнем виде гидратных образований и в степени заполнения ими объема скважины после первого и второго вскрытий озера Восток, по-видимому, связано с разными условиями их формирования. В первом случае образование белого материала, заполняющего 30–40 % объема скважины, происходило в интервале глубин 3415–3427 м при давлении жидкости порядка 30.5 МПа и температуре окружающего льда -9.5°C . Во втором случае сплошная пробка, без разрывов и пор заполнившая скважину в интервале 3697.57–3708.12 м, образовалась практически мгновенно при давлении 33.5 МПа и температуре -3.7°C , весьма близкой к точке плавления льда на этой глубине (-2.6°C [Lipenkov, Istomin, 2001]). Завершение кристаллизации чистой воды при такой температуре занимает значительно больше времени, чем прошло с момента вскрытия озера до подъема на поверхность первого гидратного керна, – об этом свидетельствует присутствие жидкой воды в скважине над и под гидратной пробкой. Очевидно, в зоне перемешивания озерной воды с заливочной жидкостью происходит образование эмульсии (подобной той, которая образуется при взбалтывании этих жидкостей в пробирке при атмосферном давлении), что ускоряет как образование гидрата, так и кристаллизацию водяных капель в дисперсной системе “смесь керосина с фреоном–вода”. Кроме того, быстрому образованию гидрата может способствовать близость температуры эмульсии к точке плавления льда [Stern et al., 1996; Murshed et al., 2007].

В целом наблюдения, проведенные после первого и второго вскрытий озера, говорят о том, что чем ближе к поверхности озера происходит смешивание воды с заливочной жидкостью в скважине, тем более интенсивно и масштабно происходит образование твердой гидратной пробки, блокирующей скважину. Это исключает возможность использования существующей скважины на станции Восток для проведения прямых исследований водной толщи подледникового озера без изменения состава заливочной жидкости (например, удаление фреона из призабойной зоны скважины) либо полной или частичной (только в призабой-

ной зоне) замены используемой жидкости на новую, экологически нейтральную и не вступающую в реакции с водой буровую жидкость. В качестве такой жидкости могут быть использованы, например, гидрофобные кремнийорганические (силиконовые) масла. Наиболее подходящими с точки зрения физических свойств являются низкомолекулярные диметилсилоксаны, обладающие малой вязкостью, низкой температурой застывания и плотностью, близкой к плотности льда [Talalay, 2007]. Однако окончательное решение о пригодности этих жидкостей для использования в условиях глубокой скважины на станции Восток может быть сделано только после проведения их полевых испытаний.

ВЫВОДЫ

В результате буровых работ, проводимых на российской антарктической станции Восток, было дважды вскрыто крупнейшее на нашей планете подледниковое озеро Восток – в 2012 г. поверхности озера достигла скв. 5Г-2, в 2015 г. – скв. 5Г-3. Повторное бурение этих скважин показало, что в зоне перемешивания буровой жидкости и озерной воды образуется твердое вещество белого цвета, которое частично или полностью заполняет объем скважины и таким образом блокирует доступ к подледниковому водоёму, исключая возможность спуска в него пробоотборных и измерительных инструментов.

Проведенные исследования образцов этого материала позволили надежно установить, что он содержит 20–40 мас.% клатратного гидрата фреона HCFC-141b, 37–39 мас.% керосина и лед Ih. Данный тип фреона в смеси с керосином использовался в качестве заливочной жидкости в скважине. Учитывая высокое содержание гидрата в образце, можно предположить, что при проникновении озерной воды в скважину произошло образование эмульсии заливочной смеси, в воде или воды в заливочной смеси, и образование гидрата происходило уже из дисперсной системы.

Полученные данные имеют большое значение для разработки технологии прямых исследований подледникового озера Восток через существующую глубокую скважину. Они свидетельствуют о необходимости замены используемой буровой жидкости, по крайней мере в нижней части скважины, на другую жидкость, не вступающую в реакции с подледниковой водой. Предварительно в качестве такой жидкости можно рекомендовать маловязкое кремнийорганическое масло с низкой температурой застывания.

Авторы благодарят Российскую антарктическую экспедицию за логистическое обеспечение данных работ на станции Восток.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РНФ (грант 14-27-00030, анализ условий

образования гидрата фреона в скважине, предварительные исследования гидратного керна, подготовка образцов для лабораторных исследований и формулировка задачи этих исследований), в рамках программы фундаментальных исследований РАН V.44.A.9. (лабораторные исследования образцов).

Литература

- Абрамов А.А., Слеттен Р.С., Ривкина Е.М., Миронов В.А., Гиличинский Д.А. Геокриологические условия Антарктиды // Криосфера Земли, 2011, т. XV, № 3, с. 3–19.
- Алехина И.А., Васильев Н.И., Екайкин А.А., Липенков В.Я. Предварительные результаты исследований химического состава воды, замерзшей в буровой скважине после вскрытия озера Восток // Пробл. Арктики и Антарктики, 2014, № 2 (100), с. 5–14.
- Васильев Н.И., Липенков В.Я., Дмитриев А.Н., Подоляк А.В., Зубко В.М. Результаты и особенности бурения скважины 5Г и первого вскрытия озера Восток // Лед и снег, 2012, т. 52, № 4, с. 12–20.
- Липенков В.Я., Васильев Н.И., Екайкин А.А., Подоляк А.В. Продолжение буровых работ в глубокой скважине на станции Восток в сезонный период 58-й РАЭ // Рос. полярные исслед., 2013, № 1 (11), с. 19–21.
- Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. М., Атомиздат, 1977, 237 с.
- Bader H. Density of ice as a function of temperature and stress // CREEL Spec. Rep., 1964, p. 64.
- Brouwer D.H., Brouwer E.B., Maclaurin G. et al. Some new halogen-containing hydrateformers for structure I and II clathrate hydrates // Supramol. Chem., 1997, vol. 8 (4), p. 361–367.
- EPICA community members. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica // Nature, 2006, vol. 444 (7116), p. 195–198.
- Greathouse J.A., Cygan R.T., Bradshaw R.W., Majzoub E.H., Simmons B.A. Computational and spectroscopic studies of dichloroethane hydrate structure and stability // J. Phys. Chem. C, 2007, vol. 111, p. 16787–16795.
- Heyding R.D., Russell K.E., Varty T.L., St-Cyr D. The Normal Paraffins Revisited // Powder Diffraction, 1990, vol. 5, p. 93–100.
- Kapitsa A.P., Ridley J.K., Robin G. de Q. et al. A large deep freshwater lake beneath the ice of central East Antarctica // Nature, 1996, vol. 381, p. 684–686.
- Liang D., Guo K., Wang R., Fan S. Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a) // Fluid Phase Equilibria, 2001, vol. 187–188, p. 61–70.
- Lipenkov V.Ya., Istomin V.A. On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial lake Vostok, Antarctica // Материалы гляциол. исслед., 2001, вып. 91, с. 138–149.
- Murshed M.M., Faria S.H., Kuhs W.F. et al. The role of hydrochlorofluorocarbon densifiers in the formation of clathrate hydrates in deep boreholes and subglacial environments // Ann. Glaciol., 2007, vol. 47, p. 109–114.
- Ohmura R., Shigetomi T., Mori Y.H. Formation, growth and dissociation of clathrate hydrate crystals in liquid water in contact with a hydrophobic hydrate-forming liquid // J. Crystal Growth, 1999, vol. 196 (1), p. 164–173.
- Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D. et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica // Nature, 1999, vol. 399 (6735), p. 429–436.
- Rottger K., Endriss A., Ihringer J. et al. Lattice-constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice Ih between 10 and 265 K // Acta Crystallographica B, 1994, vol. 50, p. 644–648.
- Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science, 1996, vol. 273 (5283), p. 1843–1848.
- Talalay P.G. Dimethyl siloxane oils as an alternative borehole fluid // Ann. Glaciol., 2007, vol. 47, p. 82–88.
- Tchistiakov V.K., Kracilev A.V., Lipenkov V.Ya. et al. Behavior of a deep hole drilled in ice at Vostok Station // Memoirs of National Inst. of Polar Res. Spec. iss. 49, 1994 (Proc. of the Fourth Intern. Workshop on Ice Drilling Technology, Tokyo, April 20–23, 1993), p. 247–255.
- Verkulich S.R., Kudryashov B.B., Barkov N.I. et al. Proposal for penetration and exploration of sub-glacial Lake Vostok, Antarctica // Memoirs of National Inst. of Polar Res. Spec. iss. 56, 2002 (Proc. of the Fifth Intern. Workshop on Ice Drilling Technology, Nagaoka, 30 Oct.–1 Nov., 2000), p. 245–252.

Поступила в редакцию
28 марта 2016 г.