

Содержание и изотопные отношения благородных газов в конжеляционном льду озера Восток

© Ю.О. Четвериков,¹ Н.Н. Аруев,⁵ С.А. Булат,¹ К.А. Груздов,⁴ В.Ф. Ежов,¹ Ф. Жан-Баптист,² И.Л. Каменский,⁶ В.Я. Липенков,³ Э.М. Прасолов,⁴ В.А. Соловей,¹ Р.В. Тюкальцев,⁵ И.Л. Федичкин⁵

¹ Национальный Исследовательский Центр „Курчатовский институт“ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, 188300 Гатчина, Россия

² Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement (LSCE) CNRS Orme des Merisiers / Bat. 701 C.E. Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France

³ Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, 199397 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Всероссийский научно-геологический институт им. А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Кольский научный центр РАН, 184209 Апатиты, Россия

e-mail: yurka@ins.pnpi.spb.ru

(Поступило в Редакцию 2 октября 2017 г.)

Исследованы изотопные соотношения благородных газов — гелия, неона и аргона, в газовых пробах, полученных дегазацией кернов намерзшей на ледник воды озера Восток. Газы собраны в стеклянные колбы в течение трех дней дегазации кернов, только что поднятых из скважины. Изотопные соотношения $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.28 \pm 0.08 R_A$ ($R_A = 1.38 \cdot 10^{-6}$ — отношение для воздуха) в пределах ошибки соответствуют значениям, измеренным в работе [1]. Найденное в пробах отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 12.4 \pm 4.6 R_A$, так же как и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 1.0074 \pm 0.0023 R_A$ превышают их содержание в воздухе ($^4\text{He}/^{20}\text{Ne}_A = 0.29$; $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_A = 298.6$). Полученные данные по соотношению $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ могут говорить о некотором вкладе терригенного газа в газовый баланс озера, и указывать на высокое содержание древних грунтовых вод в озере. Отношение $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.28 R_A$ означает низкий поток мантийного ^3He , характерный для областей континентальных платформ, находящихся далеко от активных рифтовых зон.

DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45906.2500

Введение

Эндогенные геологические процессы, такие как землетрясения, геотермальная активность, радиационный распад нестабильных элементов, приводят к образованию и выделению газов в атмосферу Земли. Смещения земной коры создают зоны разрывных нарушений, по которым движутся насыщенные газами флюиды. Вместе с флюидами газы, выделяемые из земных недр, попадают в покрытое ледником озеро Восток. Газо- и водообмен между движущимся ледником и озером приводит к перемешиванию газов озера и ледника и выносу ледником образовавшегося терригенного газа. Знание содержания газов в замерзшей воде озера (конжеляционном льду) позволит получить комплексную информацию как о геологической активности подстилающих пород, так и о процессах газо- водообмена между озером и окружающей средой.

Основной проблемой при определении содержания и изотопных соотношений газов во льду и воде озера является подвижность газов, приводящая к неизбежной

утере части пробы в процессе пробоотбора, смешиванию пробы с воздушными газами в процессе транспортировки и хранения проб. В ледяном керне подвижность газов приводит к выходу части газа в окружающую среду в течение нескольких суток, причем в первые часы подъема бурового снаряжения с керном из скважины скорость дегазации керна будет максимальной.

Задача настоящей работы — исследовать благородные газы проб глубоких кернов скважины „Восток“. Пробы получены дегазацией только что поднятых кернов и содержат легкие газы — гелий и неон, которые при хранении кернов в течение нескольких дней уходят в атмосферу.

Исследованные в настоящей работе керны извлечены с глубин 3596–3690 м скважины 5Г-3 станции Восток, Восточная Антарктида, и представляют конжеляционный лед I типа (образец с глубины 3596 м; диапазон глубин 3539–3608 м), содержащий минеральные включения, и очень чистый лед II типа (три образца с глубин 3625, 3651, 3690, ранг глубин 3609–3769 м). Оба типа льда состоят из больших монокристаллов с неровными границами. Минеральные включения заклю-

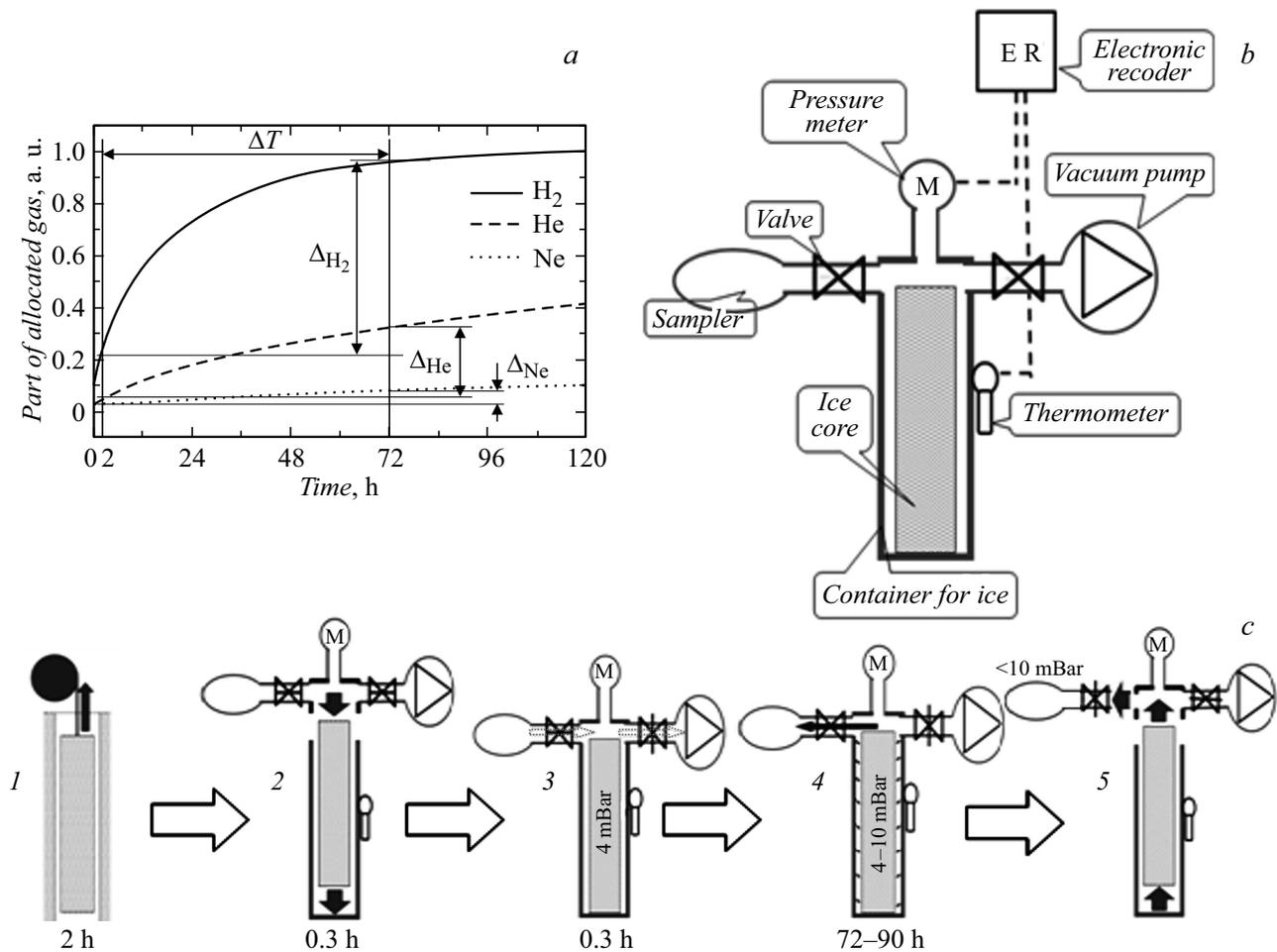


Рис. 1. Технология газового пробоотбора. Модель дегазации ледяного керна (а); схема используемого оборудования (b); последовательность газового пробоотбора (с): поднятие ледяного керна из скважины (1); помещение керна в герметичный контейнер с последующей вакуумной откачкой (2, 3); накопление выделяющихся газов (4); запираание газов в пробоотборнике и разбор оборудования (5).

ченны в матрицу монокристаллов. Лед I типа содержит относительно малое количество растворенных газов, а лед II типа — содержит еще на порядок меньше газов, чем лед I типа [2].

1. Методы исследования

Главным недостатком разработанных ранее технологий газопробоотбора является необходимость разрушения части ледяного керна для приготовления цилиндрического сегмента, помещающегося в герметичную емкость для последующего анализа [3,4]. В процессе приготовления часть газов выходит из образца льда, что снижает точность анализа. Кроме того, помещенный в герметичную емкость лед расплавляется, и, таким образом, безвозвратно теряется информация о его изначальной структуре и пористости, определяющей скорость выхода газа.

Для того чтобы избежать перечисленных недостатков в ПИЯФ была разработана технология неразрушающего керна пробоотбора подвижных газов [5]. Идея такого пробоотбора заключается в сборе газа, выделяющегося из керна после его подъема. На рис. 1, а приводится график, отображающий модель дегазации цилиндрического фрагмента льда размером с керна ($D = 0.1$ м; $h = 1$ м): доля вышедшего из керна газа (H₂, He, Ne) в зависимости от времени дегазации. Видно, что в течение 72 h выходит большая часть водорода и значительная часть гелия. Доля газов, попадающих в пробоотборник, обозначена как Δ .

У этой технологии есть несколько исключительных особенностей (рис. 1) по сравнению с технологией фрагментации ледяного керна на маленькие сегменты: использование больших ледяных фрагментов керна обеспечивает большую сохранность газов, не теряющихся в ходе изготовления; механическая очистка поверхности керна позволяет значительно уменьшать

концентрацию газов загрязнения, которые содержатся в буровой жидкости и большей части приповерхностного слоя; для определения содержания водорода необходимо использовать только не разрушенный атмосферный либо конжеляционный лед. Технология впервые применена во время работ 58-го РАЭ (2012–2013) на станции Востока (ледяные керны интервала глубин 3457–3484 м), была улучшена в течение сезона 59-го РАЭ (2013–2014) с использованием ледяных кернов в диапазоне глубин 3596–3698 м.

Состав выделившихся газов отличается от состава в ледяном керне. Это происходит потому, что образцы собираются в ограниченном по времени интервале — приблизительно 72 h. В течение этого времени большая часть легких газов выходит из образца, тогда как большая часть тяжелых газов продолжает оставаться во льду. В модели диффузии (уравнение (5.33) [6]) можно вычислить смесь газов, которые вышли из льда, взяв экспериментальные значения коэффициентов распространения различных газов во льду [7–9]. Предположительная доля газов, выходящих из керна в течение первых 72 h с момента подъема, составляет для водорода около 90%, для гелия около 30% и порядка 10% для менее подвижных газов. Полученная таким образом газовая смесь поступает в пробоотборник и в дальнейшем исследуется в лабораторных условиях.

Анализ газового состава проб производился на время-пролетном масс-спектрометре ФТ-1 ФТИ им. А.Ф. Иоффе через 6 месяцев после пробоотбора [5]. Через 9–15 месяцев — на спектрометрах MAP-215-50 (LSCE, СЕА Сакле, Франция), Micromass' NG-5400, ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург) и МИ 1201, ГИ КНЦ РАН (Апатиты) были измерены содержания и изотопные отношения благородных газов в тех же пробах. На спектрометрах МИ 1201 и MAP-215-50 измерялись изотопы ^3He , ^4He и ^{20}Ne [10,11], тогда как на спектрометре Micromass в дополнение к ^3He , ^4He и ^{20}Ne измерялись изотопы ^{36}Ar и ^{40}Ar .

2. Полученные результаты

На рис. 2 представлены результаты измерений содержания ^4He и изотопных отношений ^3He , ^4He , ^{20}Ne и ^{40}Ar , а также давления проб в зависимости от глубины взятия керна. Из полученных данных так же видно, что значения содержания ^4He и изотопных соотношений пробы изо льда типа I с глубины 3596 м мало отличаются от значений для проб льда типа II. В табл. 1 сведены результаты всех проделанных измерений. Значения изотопных отношений на рис. 2 и в табл. 1 приведены в единицах атмосферных отношений. Найденные значения — результат усреднения всех измерений, ошибка измерения определена как дисперсия вокруг среднего значения.

Таблица 1. Средние значения измеренных величин по четырем пробам с глубин 3596, 3625, 3651 и 3690 м

Измеренная величина	Найденное значение	Единица измерения
P_{WAP}^*	0.036 ± 0.009	Atm
P_{DAP}^{**}	0.014 ± 0.08	Atm
t_{SAM}^{***}	-23 ± 3	°C
dP_{DG}^{****}	< 0.001	Atm
^4He	132 ± 31	nM/L _{ice}
$^3\text{He}/^4\text{He}$	0.29 ± 0.08	$R_A = 1.38 \cdot 10^{-6}$
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	12.4 ± 4.6	$R_A = 0.288$
$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$	0.08 ± 0.03	$R_A = 3.47$
$^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$	3.7 ± 0.8	$R_A = 4.04 \cdot 10^{-7}$
$^{20}\text{Ne}/^{40}\text{Ar}$	1.3 ± 0.2	$R_A = 1.95 \cdot 10^{-3}$
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	1.0074 ± 0.0023	$R_A = 298.6$

Примечание: * — давление влажного воздуха в пробах во время измерений, ** — давление сухого воздуха во время измерений, *** — температура льда во время пробооборота, **** — увеличение давления в контейнере со льдом во время пробооборота (за счет дегазации керна).

3. Обсуждение

3.1. Газообмен между озером и окружающей средой и изотопная систематика He–Ne–Ar

Соотношение изотопов $^3\text{He}/^4\text{He}$ в породах и флюидах Земли несет в себе информацию о тепловом потоке в районе взятия пробы. Вместе с тепловым потоком из глубин Земли к поверхности дрейфует мантийный гелий, обогащенный ^3He изотопом. Это обогащение и является индикатором теплового потока. В соответствии с [12] из отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в земных флюидах тепловой поток может быть вычислен по формуле

$$q \text{ (mW/m}^2\text{)} = 18.231 \cdot \lg(^3\text{He}/^4\text{He}) + 181.82. \quad (1)$$

Значение теплового потока коррелирует с тектоническим возрастом. Большой тепловой поток наблюдается в местах тектонических разломов и сравнительно молодых районах, где продолжают происходить активные тектонические процессы.

Кроме мантии в недрах Земли существует и другой значительный источник образования гелия — распад радиоактивных элементов, содержащихся в земной коре. Распад приводит к обогащению содержащихся в породах и флюидах газов изотопом ^4He . Содержание ^4He в грунтовой воде описывается уравнением [13]:

$$[^4\text{He}_{\text{ROCK}}] = (12.1 \cdot [U] + 2.9[Th]) \times \{(1-p)D_R/(p \cdot D_W)\}(1-L)T \cdot 10^{-8}, \quad (2)$$

где D_W — плотность грунтовой воды (1 g/cm³). Описание и модельные значения других параметров формулы даны

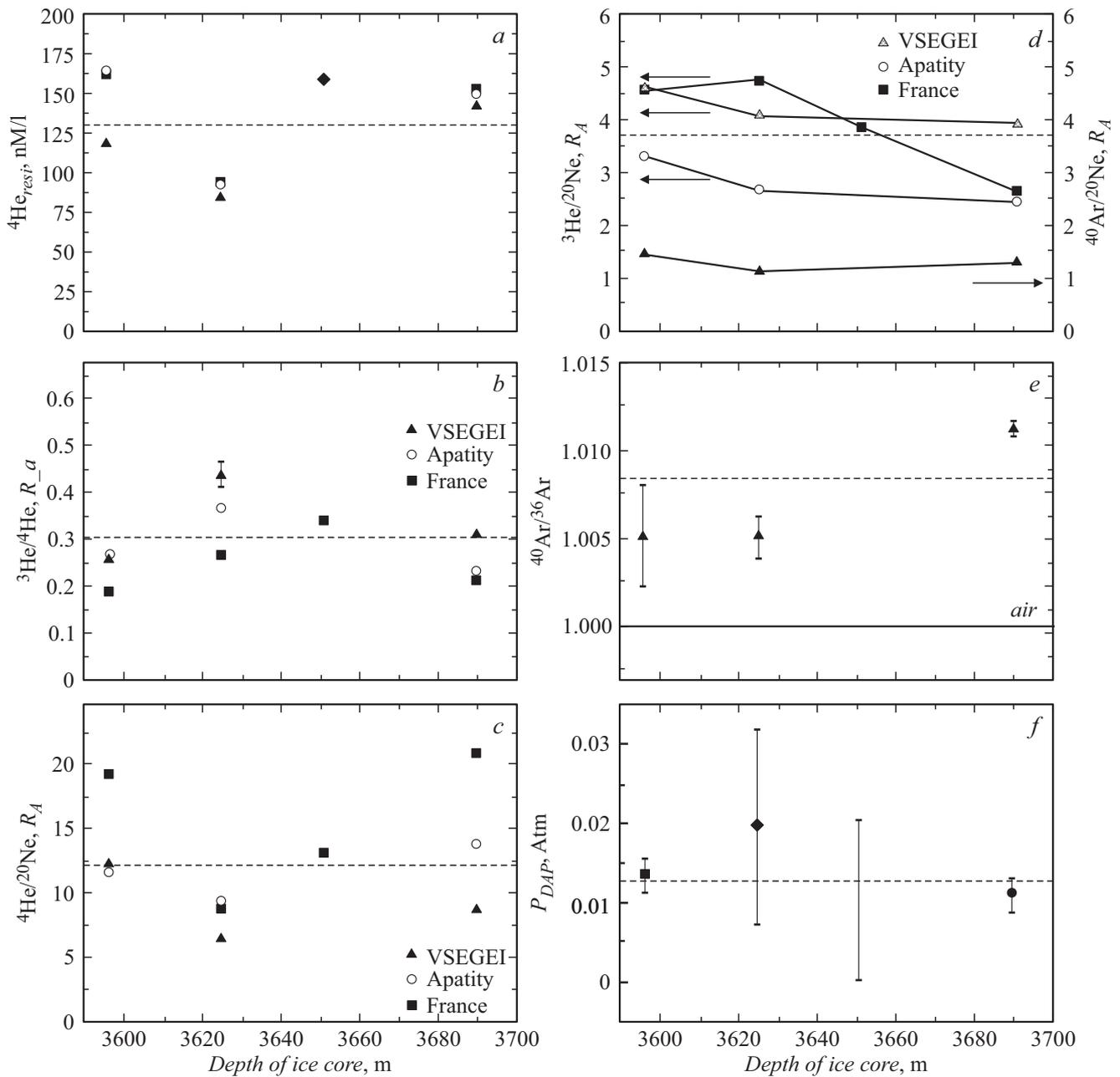


Рис. 2. Содержание ${}^4\text{He}$, соотношения изотопов и давление в пробах в зависимости от глубины взятия керна: *a* — восстановленное содержание ${}^4\text{He}$; *b* — ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$; *c* — ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$; *d* — ${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$; *e* — ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$; *f* — давление сухого воздуха в пробах во время измерений.

в табл. 2. Из вычисленного значения мощности грунтовых вод $H_{\text{GW}} = H_{\text{WP}}$, где H_{W} — глубина водосодержащих пород под дном озера, можно найти поток гелия из подстилающих пород $\Phi_{\text{He}} = [{}^4\text{He}_{\text{ROCK}}]H_{\text{GW}}/T$.

Накопление ${}^4\text{He}$, образованного при распаде радиоактивных элементов, является индикатором возраста пород и флюидов, содержащихся в земной коре.

Таким образом, можно отметить три существенных источника изотопов гелия в земных флюидах — атмосфера Земли, газы земной мантии и продукты распада

радиоактивных руд в земных породах. Каждый источник имеет свое характерное изотопное отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ и отношение с атмосферными изотопами, такими как ${}^{20}\text{Ne}$ [14]. Выявление долей смешивания атмосферных газов с газами других источников может позволить определить как тепловой поток, так и возраст исследуемых пород и флюидов.

Озерная вода находится в равновесии с грунтовой водой, т.е. наработанные в породах газы равномерно перемешиваются в водной системе грунтовая вода–озеро.

Таблица 2. Параметры геофизических моделей озера Восток

Параметры		Модель	
Наименование	Обозначение	Активного рифта, байкальского типа (BL)	Депрессии континентальной платформы (CL)
Тепловой поток	q	64–84 мW/m ² [19]	50–60 мW/m ² [20,21]
Время обновления воды в объеме озера	T	100 000–125 000 years [24,25]	100 000–125 000 years [24,25]
Пористость породы	p	0.07–0.13 [13]	0.006–0.012 [27]
Глубина озера	H_L	415 m	415 m
Глубина водосодержащих пород под дном озера	H_C	6000 m [30]	6000 m [27]
Мощность толщи	$H_{GW} = pH_C$	600 m	54 m
Плотность донных пород	D_R	2.6 g/cm ³	2.6 g/cm ³
Кларк Урана	U	5.6–9.8 [31]	2.8–4 ppm [32]
Кларк Тория	Th	1.53xU [31]	9.6 ppm [32]
Коэффициент удержания He	L	0.1 [рис. 8.6 Mam&Tolst84]	0.1 (рис. 8.6 [14])
Поток ⁴ He из донных пород	$\Phi_{He} = [{}^4He_{rock}]H_{GW}/T$	0.77 mkM/m ² year	0.46 mkM/m ² year

Примечание: * — время рассчитано исходя из предложения, что озеро замкнуто и объем водной системы равен объему озера.

Время обновления газа по аналогии с уравнением (4) [1] определяется как

$$T_G = ((1 - \beta')C''_{ice} + \beta'C''_{GW} - (1 - \alpha')C'_{ice} - \alpha'C'_{GW}) \times \rho(H_L + H_{GW}) / (\Phi_G - \Phi_{dif}), \quad (3)$$

где C' , C'' — концентрации газа во входящих и исходящих из озера потоках: C''_{ice} — в уносимом ледником конжеляционном льду, C''_{GW} — в утекающей из озера подледниковой воде, C'_{ice} — в воде из растаявшего над озером льда ледника, C'_{GW} — в воде, втекающей в озеро из под ледника, α' , β' — доля газа, притекающего и утекающего с подледной водой в ледниково-водных входящих и исходящих потоках соответственно, ρ — плотность воды озера, H_L и H_{GW} — средняя глубина озера и мощность грунтовых вод под озером. Φ_G — поток газа, наработанного в породах, Φ_{dif} — поток диффузии газа из воды в ледник. Озеро Восток считается замкнутым водоемом, поэтому для коэффициентов α' , β' задаются значения близкие или равные нулю [1]. Таким образом, основным каналом исходящего из озера потока газов является уносимый ледником конжеляционный лед.

Отношение газов в конжеляционном льду оказываются другим, чем в воде. Легкие газы находятся во льду в растворенном состоянии [15], тогда как тяжелые газы не растворяются во льду и содержатся в солевом растворе между зерен льда [2]. Распределение газа во льду может

быть записано как $(1 - \beta') = \beta''_S + \beta''_{BC}$, где β''_S , β''_{BC} — доли газа, растворенного во льду и в межзерновом солевом растворе соответственно, а отношение растворенных во льду газов к растворенным в воде может быть записано как

$$\begin{aligned} C''_{ice} &= C''_{iceS} + C''_{iceB}, \\ C''_{iceS} &= (S_I/S_W)C_{LW}, \\ C''_{iceB} &= (dV_B/dV_{ice})C_B, \end{aligned} \quad (4)$$

где C''_{iceS} , C''_{iceB} , C_{LW} , C_B — концентрации газа растворенного во льду, находящегося в межзерновом солевом растворе льда, в воде озера и чистом солевом растворе соответственно; S_I/S_W — отношение растворимостей газа в воде и льду, dV_B/dV_{ice} — доля солевого раствора во льду. Различие в растворимостях газа во льду и воде приводит к разности между временем обновления воды и газа. В случае хорошо растворимых во льду легких газов (H_2 , He) с $C''_{iceS} \gg C''_{iceB}$ время обновления газа может быть записано как

$$T_G = T_W(S_W/S_I). \quad (5)$$

Это означает, что для гелия в озере время обновления в 1.76 раза меньше [15], чем воды. Для тяжелых газов, не растворимых в воде ($C''_{iceS} \ll C''_{iceB}$), время обновления находится как

$$T_G = T_W(dV_{ice}/dV_B)C_{LW}/C_B, \quad (6)$$

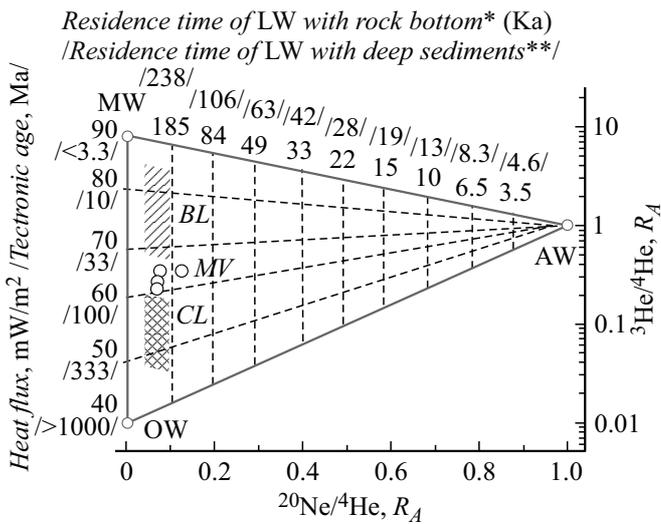


Рис. 3. Гелий-неоновая изотопная систематика и геофизические характеристики озера. Точки MV — измеренные значения четырех проб, точка AW — вода, насыщенная атмосферными газами, OW — вода, насыщенная радиогенными газами земной коры; MW — вода, насыщенная мантийными газами. Верхние шкалы — модельный возраст грунтовых вод в трещинах скальных пород и глубоких донных осадках в соответствии с уравнениями (2), (3) и табл. 2. Заштрихованные области — допустимые значения геофизических моделей. Левая шкала — тепловой поток и тектонический возраст подстилающих пород в соответствии с (1) и [14].

в случае конгеляционного льда озера Восток dV_{ice}/dV_B порядка 10^6 [2], что означает $T_G > T_W$, даже при предельном значении $C_B = 0.166 M_{Gas}/M_{H_2O}$ [16] клатрата газа во льду.

На рис. 3 построены точки для четырех проб в пространстве координат ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} - {}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$, измеренных в настоящей работе. В соответствии с уравнением (3) содержание ${}^4\text{He}$ в грунтовых водах зависит от многих параметров, таких как возраст, содержание радиоактивных элементов, пористость пород и др. В верхней части графика приведены две возрастных шкалы для разных моделей озера, параметры которых представлены в табл. 2. Поскольку озеро Байкал имеет сходные структурные и морфологические характеристики с озером Восток [17], то логично сравнивать полученные результаты для озера Восток с моделью изолированного льдом озера Байкал [18]. В модели активного рифта байкальского типа (BL) предполагается наличие 6 km осадочного пласта под дном озера со средней пористостью 10% и содержанием урана и тория, свойственным осадочным породам; тепловой поток в этой модели $76 \pm 10 \text{ mW/m}^2$ — величина, характерная для озера Байкал [19]. В модели депрессии континентальной платформы (CL) предполагается отсутствие осадков на дне, а грунтовая вода находится в трещинах скальных пород дна озера со средней пористостью около 0.9%. до глубины 6 km. Тепловой поток в такой модели —

Таблица 3. Коэффициенты диффузии и расчетные значения доли газа, выделившейся за время пробоотбора из керна кристаллического льда (LC), керна морского льда (SC) и цилиндрического объема воды, соответствующего геометрии керна (LC)

Элемент	D в кристаллах чистого льда		D в морском льду		D в воде	
	D, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	Δ	D, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	Δ	D, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	Δ
H ₂	20.5 [7]	0.7	—	—	5	0.65
He	1.1 [8]	0.28	—	—	6.8	0.73
Ne	0.1 [8]	0.05	—	—	3	0.52
Ar	0.01 [8]	0.04	1.54–1.76 [9]	0.36	2.6	0.49
N ₂	0.0014 [8]	0.01	2.49 [9]	0.48	2.6	0.49
O ₂	0.0009 [8]	0.01	1.55–1.74 [9]	0.36	2.1	0.44

56 mW/m^2 — вычисленная величина для района озера Восток [20,21].

Газ полученных проб может содержать некоторое количество терригенного Ar, что выражается в измеренных значениях большего изотопного отношения ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 1.0074 \pm 0.0023 R_A$, превышающем атмосферное значение (R_A) ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 298.6$ и значения, найденные в толще ледника, вызванные фракционированием изотопов Ar [22]. Из расчета, что атмосферные отношения ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ и ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ нарушены присутствием терригенных ${}^4\text{He}$ и ${}^{40}\text{Ar}$, отношение ${}^4\text{He}_{\text{ter}}/{}^{40}\text{Ar}_{\text{ter}} = 1.4 - 2.9$. Полученное значение ниже, чем отношение наработанных консолидированной земной корой элементов ${}^4\text{He}_{\text{ec}}/{}^{40}\text{Ar}_{\text{ec}} = 10$ [23]. Однако аргон в отличие от гелия не растворяется во льду и способен накапливаться в озере. Поэтому время обновления аргона в озере должно быть больше времени обновления гелия, что ведет к уменьшению отношения ${}^4\text{He}_{\text{ter}}/{}^{40}\text{Ar}_{\text{ter}}$ в озере в сравнении с отношением произведенных земной корой гелия и аргона — ${}^4\text{He}_{\text{ec}}/{}^{40}\text{Ar}_{\text{ec}}$.

Из рис. 3 видно, что измеренные отношения находятся между значениями, полученными в моделях (заштрихованные области на графике). Измеренное отношение ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$ почти совпадает со средними значениями, полученными в моделях CL и BL. Измеренное отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ выше, чем у модели CL, но ниже чем у модели BL.

В соответствии с уравнениями (2), (3) и данными моделей из табл. 2 среднему значению отношения ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He} = 0.08 \pm 0.03 R_A$ в модели CL соответствует время обновления гелия в системе озеро–грунтовая вода $135\,000 \pm 40\,000 \text{ years}$, тогда как для BL модели этот возраст $172\,000 \pm 50\,000 \text{ years}$. Вода озера будет обновляться в течение $232\,000 \pm 69\,000 \text{ years}$ в модели CL, либо $296\,000 \pm 86\,000 \text{ years}$ в BL модели. Таким образом, время обновления воды более чем в два раза превышает найденные в работах [24,25] значения в $100\,000 - 125\,000 \text{ years}$.

Значения $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ в модели без осадков на дне — CL и модели с глубокими осадками BL близки друг к другу, поэтому это отношение не чувствительно к наличию осадков. Для выявления пористых донных осадков, наряду с сейсмическими исследованиями [17] и расчетами геойда, основанными на альтиметрических и радиолокационных измерениях [18], может быть проанализировано измеренное $\text{H}_2/^4\text{He}$ отношение в воде и льду озера. Из найденного в [5] соотношения $\text{H}_2/^4\text{He} = 5.4 \pm 1.9$ для конжеляционного льда, согласно уравнениям (3), (4) из [26] и значениям кларка урана и тория, соответствующим CL модели, дно озера обладает пористостью $p = 0.014\%$, свойственной низкопористым скальным породам. Близкие значения соотношения $\text{H}_2/^4\text{He}$ наблюдаются в докембрийских породах других континентальных областей Земли [27].

Найденное соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ находится близко к обеим предложенным моделям. В соответствии с (1) расчетное значение теплового потока для найденного значения $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.29 \pm 0.08 R_A$ будет 62.6 mW/m^2 , что выше значения 56 mW/m^2 , рассчитанного по динамике движения ледника, но значительно ниже, чем значения теплового потока активных рифтовых зон в $70\text{--}90 \text{ mW/m}^2$.

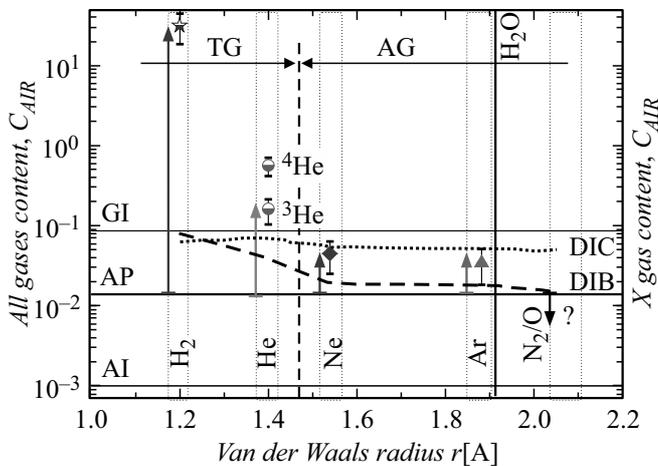


Рис. 4. Содержание газов в пробах как функция ван-дер-ваальсового радиуса молекулы газа. Точки на графике — измеренные значения, нормированные на содержание газа в атмосфере (значение H_2 из работы [5]). Уровни GI и AI — уровни общего газо-содержания атмосферного и конжеляционного льда соответственно. AP — уровень атмосферного загрязнения проб. Линии DIC и DIB — значения газосодержания в моделях выделения газа либо из кристаллов льда (DIC), либо из межзернового рассола (DIB), рассчитанные из уравнения (5.33) работы [6] и коэффициентов диффузии табл. 3. Стрелки вверх рядом с точками указывают на обогащение газовой смеси соответствующим газом (H_2 , He, Ne, Ar) относительно воздушной смеси; стрелки вниз — обеднение газами (O_2 , N_2). TG — газы с наибольшим терригенным вкладом, AG — газы с наибольшим атмосферным вкладом. Толстая вертикальная линия — радиус молекулы воды.

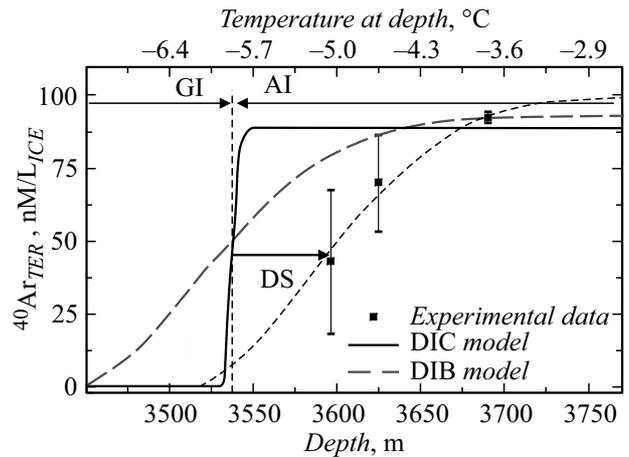


Рис. 5. Предполагаемый глубинный профиль области распространения терригенного ^{40}Ar . Точки — экспериментальные данные, кривые линии — модели распространения. DIC — модель диффузии в кристаллическом льду; DIB — модель диффузии в солевом растворе межзерновой области. GI/AI — граница между атмосферным и конжеляционным льдом; DS — несоответствие по глубине центра границы распространения терригенного аргона с границей атмосферного и конжеляционного льда.

3.2. Газопроницаемость конжеляционного льда озера Восток

Как было написано ранее, лишь малая часть тяжелых и слабоподвижных газов должна выходить из кристаллов льда керна в исследованные пробы (табл. 3). Однако наблюдаемые содержания атмосферных газов (рис. 4) значительно выше, чем значения, рассчитанные из диффузионной дегазации кристаллов льда, насыщенного теми же газами, что и атмосферный лед (линия DIC на рис. 4). Конжеляционный лед озера Восток образуется в уникальных условиях — очень медленным намерзанием воды озера, при этом температура образовавшегося льда очень близка к точке плавления. При аналогичных условиях образуется морской лед. Газообмен в межзерновом солевом растворе морского льда происходит значительно быстрее, чем в кристаллах атмосферного льда (см. значения коэффициента диффузии в табл. 3). Однако объемная доля жидкого раствора в морском льду, обеспечивающая его высокую газопроницаемость, на несколько порядков выше, чем у конжеляционного льда озера Восток.

В предположении, что коэффициент межфазного распределения соли и газов в процессе кристаллизации $K \leq 10^{-6}$, объемное соотношение солевого раствора в конжеляционном льду может быть найдено как

$$V_B/V_{ice} = R_{mV}(B/Ice)R_{Mm}(\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O})M_{\text{NaCl}}/S_B(T_{GA}), \quad (7)$$

где $R_{mV}(B/Ice)$ — коэффициент пересчета массового отношения рассола во льду в объемное; $R_{Mm}(\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O})$ — коэффициент пересчета молярной концентрации соли

Таблица 4. Параметры многофазной системы лед–рассол–гидраты, обуславливающие подвижность газов, содержащегося в межзерновом пространстве

Наименование	Обозначение	Значение	Источник
Среднее значение массовой доли NaCl во льду	$D_{\text{NaCl}} = M_{\text{NaCl}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$	50 ppb	[33]
Температура на границе между атмосферным и аккреционным льдом	T_{GA}	–5.9	[21]
Максимально возможное объемное соотношение рассола во льду $V_{\text{B}}/V_{\text{ice}}$	$V_{\text{B}}/V_{\text{ice}}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	из уравнения (5) $S_{\text{B}}(T)$ из [34]
Средний размер зерен аккреционного льда вблизи границы раздела с атмосферным льдом ($h = 3538$ m)	r_{G}	0.2 m	рис. 2 [2]
Среднее значение удельной поверхности зерна аккреционного льда на глубине $h = 3538$ m	S_{G}/V	15 m^{-1}	[35]
Удельная протяженность границ кристаллических зерен	$dI_{\text{G}}/dS = C_{\text{CP}}/r_{\text{G}}$	12 m^{-1}	$C_{\text{SP}} = 2.3$ из рис. 3 [35]
Максимально возможная ширина межзерновой граничной области, заполненной рассолом в аккреционном льду на глубине $h = 3538$ m	$d_{\text{G}} = (V_{\text{B}}/V_{\text{ice}})/(S_{\text{G}}/V)$	120 nm	

NaCl в массовую, M_{NaCl} — молярное содержание NaCl во льду; $S_{\text{B}}(T_{\text{GA}})$ — соленость насыщенного раствора при температуре на границе атмосферного и конжеляционного льда. А молярное отношение для воздушных газов в солевом растворе будет

$$M_{\text{Air}}/M_{\text{B}} = M_{\text{Air}}/R_{\text{Mm}}(\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O})M_{\text{NaCl}}/S_{\text{B}}(T_{\text{GA}}). \quad (8)$$

Если предположить, что весь газ из конжеляционного льда типа II (0.001 cm³ газа при температуре 20° и давлении 101.325 kPa на грамм льда [2]) содержится в солевом растворе, то вычисленное значение молярного отношения $M_{\text{Air}}/M_{\text{B}} = 0.14$ находится близко к заполнению всего солевого раствора клатратами с формулой $M/6\text{H}_2\text{O}$ [16] $M_{\text{Air}}/M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.166$ (табл. 4). С уменьшением давления при поднятии керна с глубины газ должен перейти из клатратного состояния в состояние жидкого солевого раствора. Тогда диффузия газа в рассоле будет определять динамику дегазации керна. Модель диффузии газов в межзерновом рассоле показана линией DIB на рис. 4. Использование модели DIB дает лучшее согласие с измеренными содержаниями атмосферных газов, чем у модели DIC.

Предполагаемое из измерений содержание терригенного аргона в конжеляционном льду увеличивается с ростом глубины (рис. 5). Глубинный профиль терригенного аргона может быть описан диффузионным уравнением

$$C(x, t) = (C_0/\pi Dt)^{1/2} \exp\left(-((x - x_0)^2/(4Dt))\right), \quad (9)$$

где $C(x, t)$ — концентрация в зависимости от глубины x и времени насыщения (смешивания) t , C_0 — концентрация в воде, \sqrt{Dt} — диффузионная длина. Возрастание содержания терригенного аргона так же лучше описывается моделью DIB, чем DIC. Из расположения

точек на рис. 4 можно предположить наличие смещения центра границы распространения аргона (стрелка DS) относительно границы между атмосферным и конжеляционным льдом в сторону больших глубин. Возможное объяснение такого смещения — выдавливание части солевого раствора при замерзании из атмосферного в конжеляционный лед. В процессе намерзания конжеляционного льда температура замерзания льда –2.6°С перемещается к границе лед–вода, а температура атмосферного льда вблизи границы с конжеляционным льдом понижается. Следствием понижения температуры является замерзание раствора в атмосферном льду. При замерзании объем образовавшегося льда становится больше, чем раствора, из которого он образовался, и поэтому часть раствора выдавливается из атмосферного в конжеляционный лед.

Газовая смесь в системе узких пор замерзающего раствора может фильтроваться, пропуская только те компоненты раствора, молекулярные размеры которых меньше характерного диаметра пор. Таким образом, выдавленный раствор будет обогащен газами с малым молекулярным радиусом и обеднен газами с большим молекулярным радиусом. На рис. 4 стрелочками показано обогащение и обеднение газовой смеси (относительно воздушного состава), вычисленное из экспериментальных данных табл. 1. Если газ имеет большее содержание, чем в воздушной смеси под давлением в пробе, то стрелка направлена вверх, в противоположном случае — стрелка направлена вниз. Все измеренные газы — H₂, He, Ne, Ar показали обогащение смеси. Тогда как обеднение N₂/O₂ на прямую не измерялось, а было вычислено из уравнения для трехкомпонентной смеси

Ar–O₂/N₂

$$D_{\text{NO}} = (1 - C_{\text{Air}}(\text{Ar})(C_{\text{S}}(\text{Ar})/P_{\text{AP}}))/C_{\text{Air}}(\text{NO}), \quad (10)$$

где C_{Air} — содержание аргона и N₂/O₂ смеси в воздухе; $C_{\text{S}}(\text{Ar})$ — содержание аргона в пробе, P_{AP} — давление в пробах во время измерения. При обогащении аргона в 2.4 раза по сравнению с содержанием в воздухе, найденное из экспериментальных данных значение $D_{\text{NO}} = 0.985$.

Приведенное рассмотрение фракционирования газовой смеси может говорить о наличии обратного осмоса в процессе нарастания конжеляционного льда. Хотя из-за больших значений погрешностей измерений предположение о возможности осмоса не может быть доказано, но приведенные данные по соотношению элементов газовой смеси находятся ближе к модели осмоса, чем к моделям диффузии.

Вытесненный солевой раствор может являться потенциальным источником химически активных элементов на границе лед–вода, важных для существования жизни вблизи этой границы [28]. В пользу гипотезы вытеснения рассола из атмосферного в конжеляционный лед говорит постепенное снижение содержания газа с увеличением глубины конжеляционного льда, без выделенной границы между разными типами льда [2]. Важным аспектом гипотезы обратного осмоса в процессе вытеснения замерзающего раствора является способность льда выполнять такую функцию клеточной мембраны как ионное фракционирование, что указывает на его возможную роль в процессе пребиотической эволюции и возникновении жизни.

Заключение

Проведено комплексное исследование содержания и изотопных соотношений благородных газов в конжеляционном льду озера Восток. Найдено, что содержание ⁴Ne составляет $132 \pm 31 \text{ nM/L}_{\text{ice}}$. Исходя из содержания ⁴Ne во льду рассчитано время обновления воды в системе озеро–грунтовая вода в двух моделях: 1) в модели грунтовых вод в подстилающих скальных породах $T_{\text{LG}} = 232\,000 \pm 69\,000 \text{ years}$; 2) в модели глубоких осадочных пород, близкой к озеру Байкал $T_{\text{LG}} = 296\,000 \pm 86\,000 \text{ years}$. Измерены изотопные соотношения ³He/⁴He, ⁴He/²⁰Ne, ²⁰Ne/⁴⁰Ar, ⁴⁰Ar/³⁶Ar. Из соотношения ³He/⁴He, равного $0.29 \pm 0.08 R_{\text{A}}$, найден тепловой поток 62.6 mW/m^2 , который оказался несколько выше, чем полученный в работах [20,21] 56 mW/m^2 .

Из соотношения атмосферных благородных газов Ne/Ar и измеренных соотношений ⁴⁰Ar/³⁶Ar, указывающих на возможное наличие терригенного ⁴⁰Ar в пробах дегазации конжеляционного льда сделано предположение о более высокой, по сравнению с атмосферным льдом, скорости дегазации (газопроницаемости) льда. Такая высокая подвижность газов свойственна морскому льду, в котором газ находится в межзерновом солевом растворе

. Измеренное смещение границы глубинного профиля предполагаемого терригенного вклада Ar из позиции на линии раздела конжеляционного с атмосферным льдом в сторону больших глубин может говорить о вытеснении межзернового раствора с газами из атмосферного в конжеляционный лед. Выдавливание межзернового солевого раствора в ограниченном пространстве межзерновых пор, возможно, является причиной обратного осмоса, который проявляется в полученных данных как изменение относительных содержаний атмосферных газов: обеднение проб льда газами с большими радиусами молекул, и обогащение газами с малыми радиусами молекул.

Благодарности

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 16-55-16021 НЦНИЛ_а, 16-05-00845, 15-05-08849. Авторский коллектив выражает благодарность своим коллегам Екайкину А.А. (ААНИИ), Клямкину С.Н. и Елисееву А.А. (МГУ) за полезные обсуждения и бескорыстную поддержку работы.

Список литературы

- [1] *Jean-Baptiste P.* et al. // Letters to nature. 2001. Vol. 411. P. 460–462.
- [2] *Липенков В.Я.* и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. 2010. № 2. С. 85.
- [3] *Jean-Baptiste P., Raynaud D., Mantisi F., Sowers T., Barkov N.* // Acad. Sci. Paris. 1993. 316. P. 491–497.
- [4] *Jean-Baptiste P.* et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. Vol. 74. N 12. P. A461.
- [5] *Четвериков Ю.О.* и др. // ЖТФ. Т. 61. Вып. 7. С. 1091–1096.
- [6] *Crank J.* The mathematics of diffusion. / Oxford University press. 1975. P. 69–89.
- [7] *Strauss H.L., Chen Z., Loong C.K.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 7177.
- [8] *Satoh K., Uchida T., Hondoh T., Mae S.* // Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol. 1996. Vol. 10. P. 73–81.
- [9] *Crabeck O.* et al. // J. Geophys. Res.: Oceans. 2014. Vol. 119. N 10. P. 6655–6668.
- [10] *Kamensky I.L., Tolstikhin I.N., Vetrin V.R.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. N 11. P. 3115–3122.
- [11] *Jean-Baptiste P.* et al. // J. Environmental Radioactivity. 2010. Vol. 101. N 2. С. 185–190.
- [12] *Поляк Б.Г., Толстухин И.Н., Якуцени В.П.* // Геотектоника. 1979. № 5. С. 3–23.
- [13] *Kamensky I.L., Tokarev I.V., Tolstikhin I.N.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. N 10. P. 2895–2899.
- [14] *Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N.* Helium Isotopes in Nature. Amsterdam: Elsevier, 1974. P. 180.
- [15] *Ildyakov A.V., Manakov A.Yu., Aladko E.Ya., Kosyakov V.I., Shestakov V.A.* // J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 117. P. 7756–7762.
- [16] *Бык С.Ш., Фомина В.И.* Газовые гидраты. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 6. С. 1097–1135.
- [17] *Лейченко Г.Л., Попков А.М.* // Лед и снег. 2012. Т. 52. № 4. С. 21–30

- [18] *Filina I.Y., Blankenship D.D., Thoma M., Lukin V.V., Masolov V.N., Sen M.K.* // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 2008. Vol. 276. P. 106–114.
- [19] *Дучков А.Д., Лысак С.В., Голубев В.А.* и др. // *Геология и геофизика.* 1999. Т. 40. № 3. С. 287–303.
- [20] *Siegert M.J., Dowdeswell J.A.* // *J. Glaciol.* 1996. Vol. 42. N 142. С. 501–509.
- [21] *Salamatın A. N.* et al. // *J. Geophys. Res.* 1998. Vol. 103. N 8. С. 8963–8977.
- [22] *Kobashi T., Severinghaus J.P., Kawamura K.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2008. Vol. 72. N 19. P. 4675–4686.
- [23] *Толстухин И.Н., Каменский И.Л., Мамырин Б.А.* // *Геохимия.* 1969. Т. 2. С. 201–204.
- [24] *Bell R.E.* et al. // *Nature.* 2002. Vol. 416. N 6878. С. 307–310.
- [25] *Mayer C., Siegert M.J.* // *J. Glaciology.* 2000. Vol. 46. N 153. P. 197–205.
- [26] *Lin L.H.* et al. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2005. Vol. 6. P. Q070037.
- [27] *Lollar B.S.* et al. // *Nature.* 2014. Vol. 516. N 7531. С. 379–382.
- [28] *Bulat S. A.* // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2016. Vol. 374. N 2059. P. 20140292.
- [29] *Manger G.E.* // *USGPO.* 1963. 1144-E.
- [30] *Edgington D.N., Klump J.V., Robbins J.A., Kusner Y.S., Pampura V.D., Sandimirov I.V.* // *Nature.* 1991. Vol. 350. N 6319. P. 601–604.
- [31] *Sakaguchi A.* et al. // *J. Paleolimnology.* 2006. Vol. 35. N 4. P. 807–818.
- [32] *Taylor S.R.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1964. Vol.28. N 8. P. 1273–1285. DOI: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- [33] *Petit J.R.* et al. // *Nature.* 1999. Vol. 399. N 6735. P. 429–436.
- [34] *Assur A.* // *Arctic Sea Ice, Nat. Acad.Sci. Nat. Res. Council U.S.A.* 1958. Vol. 598. P. 106–138.
- [35] *Липенков В.Я.* и др. // *Проблемы Арктики и Антарктики.* 2007. № 76. С. 68–77.