

Прикладные проблемы

УДК 502.6

doi: 10.15356/2076-6734-2017-3-417-426

Фенольные соединения в скважине 5Г на станции Восток после вскрытия подледникового озера

© 2017 г. И.А. Алехина^{1*}, А.Л. Москвин², А.А. Екайкин^{1,2}, В.Я. Липенков¹¹Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия;²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*alekhina@aari.ru

Phenol compounds in the borehole 5G, Vostok station, after the unlocking of the subglacial lake

I.A. Alekhina^{1*}, A.L. Moskvin², A.A. Ekaykin^{1,2}, V.Ya. Lipenkov¹¹Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia; ²St. Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

*alekhina@aari.ru

Received February 5, 2017

Accepted April 7, 2017

Keywords: *Antarctica, drilling fluid, freezing, hydrocarbons, SALE, secondary ice core.*

Summary

The main results after the first unlocking into the subglacial Lake Vostok were as follows: the Lake had been opened and not polluted; the water pressure within the lake was not balanced by a column of the drilling liquid that resulted in unplanned rise of water in the borehole up to 340 m. The main problem during the drilling in the lake ice was to prevent a pollution of water by the drilling fluid, which filled the borehole, and thus, to avoid a compression of the fluid which could be the main source of chemical and biological pollution of not only the Lake itself, but also the Lake water samples and ice cores. The article presents results of analysis of causes for the occurrence of phenolic compounds in the central channel in the core of secondary ice, being formed by the lake water that rose into the well after the first penetration (the range of depths was 3426–3450 m). It was found that the process, running within the borehole during the drilling, can be described as the fractionation of phenolic compounds, being contained in the filling liquid, to the water phase with its subsequent freezing. We have developed methods for the determination of concentrations of phenolic compounds in the original aviation kerosene and Freon HCFC-141b: 6. mg·l⁻¹ and 0.032 mg·l⁻¹, respectively. To analyze the composition of phenolic compounds in the extract of real filling liquid, located at the bottom of the borehole, the method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used. The corresponding peaks were quite well resolved and identified as phenol and its derivatives. The main components of the extract were phenol (20%), 2,5-dimethyl phenol (23,8%), 2,4,6-trimethylphenol, and other congeners of phenol. In our case, the Lake Vostok was not polluted during both, the first and second penetrations, however, the problem of human impact on these pristine and unique subglacial reservoirs remains extremely relevant. This impact includes not only direct water pollution of the lake by the drilling fluid, but also possible changes in organic components of the liquid when contacting with the lake water under natural conditions of a deep well. Our data have demonstrated that using of such complex organic liquids, like aviation kerosene formerly used in many drilling projects, is undesirable when exploring deep Antarctic subglacial lakes. Thus, we come to the conclusion that the drilling fluid, currently used at the Vostok station (in the Vostok borehole), has to be replaced by another more inert fluid that would allow further research and exploration of the Lake Vostok.

Citation: Alekhina I.A., Moskvin A.L., Ekaykin A.A., Lipenkov V.Ya. Phenol compounds in the borehole 5G, Vostok station, after the unlocking of the subglacial lake. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2017. 57 (3): 417–426. [In Russian]. Doi: 10.15356/2076-6734-2017-3-417-426

Поступила 5 февраля 2017 г.

Принята к печати 7 апреля 2017 г.

Ключевые слова: *Антарктида, вторичный лёд, заливочная жидкость, ледяные керны, углеводороды.*

Рассмотрены причины появления фенольных соединений в центральном канале керна вторичного льда, образованного озёрной водой, поступившей в скважину при вскрытии озера Восток. Выяснено, что это – процесс фракционирования фенольных соединений, изначально присутствующих в заливочной жидкости, в водную фазу с её последующим замерзанием. Определён состав фенолов в заливочной жидкости на дне скважины. Сделан вывод, что используемую ныне заливочную жидкость следует заменить на другую, более инертную жидкость, которая не будет реагировать с подледниковой водой и позволит корректно проводить дальнейшие исследования озера Восток.

Введение

Изучение подледниковых антарктических озёр — один из приоритетов, который Научный комитет по изучению Антарктики (SCAR) определил перед научным сообществом на ближайшие 20 лет [1]. В настоящее время к важнейшей и первоочередной логистико-инженерной задаче при планировании исследований подледниковых озёр относится разработка технологий чистого доступа к водоёмам, отбора проб воды и проведения прямых измерений характеристик водной толщи [2].

Первое успешное проникновение в антарктический подледниковый водоём с отбором проб выполнено в 2012 г. с помощью технологии бурения горячей водой в рамках американского проекта WISSARD (озеро Вилланс, Whillans). Отбор чистых образцов из оз. Вилланс и их изучение подтвердили протекание активных биогеохимических процессов подо льдом [3]. Однако оз. Вилланс характеризуется постоянной гидрологической активностью и совсем небольшой толщиной водного слоя — не более 1,5 м на момент проникновения [4]. Именно этим оно кардинально отличается от пока не достижимых глубоких подледниковых озёр Восток и Элсуорт, которые представляют собой объекты исследований соответственно российского и британского проектов [2].

Озеро Восток благодаря своим размерам, глубине и возрасту, безусловно, наиболее загадочный и привлекательный для всестороннего исследования подледниковый водоём [5–7]. Российский проект бурения на станции Восток в качестве доступа к озеру использует имеющуюся глубокую скважину 5Г, которая для компенсации горного давления заполнена заливочной (буровой) жидкостью на основе смеси керосина и фреона [8]. Технология, предложенная для первого вскрытия оз. Восток, была достаточно проста и направлена на минимизацию риска загрязнения озера. В основе её лежала создаваемая разница давления между столбом заливочной жидкости в скважине и водой в озере, в результате в момент вскрытия озёрная вода под давлением поступает в скважину. Образцы замёрзшей в скважине озёрной воды было предложено получать повторным бурением [9].

Первое вскрытие оз. Восток состоялось 6 февраля 2012 г. через скважину доступа 5Г-2 на глубине 3769,3 м. Задачи вскрытия озера — отбор проб воды для биологических и геохимических

анализов, а также получение данных для уточнения изотопного, газового и гидрологического режима водоёма. Главной проблемой во время вскрытия было предотвращение попадания в озеро заливочной жидкости, которая представляет собой основной источник химического и биологического загрязнения керна льда и проб озёрной воды [10, 11]. Озёрная вода вошла в скважину под давлением около 400 кПа, что полностью исключило попадание заливочной жидкости из скважины в озеро. Однако из-за большой разницы в давлении вода поднялась на 340 м, что не отвечало первоначальному плану [12].

Первые образцы замёрзшей в скважине озёрной воды (вторичный лёд) были получены спустя год после вскрытия повторным бурением в интервале горизонтов 3415–3543 м. Проведён комплексный анализ состава наиболее репрезентативных образцов вторичного льда, отобранных на разных глубинах. Изучены также пробы заливочной жидкости, отобранные из скважины 5Г-2 перед вскрытием озера. Результаты анализа показали, что во всех пробах замёрзшей озёрной воды содержатся включения заливочной жидкости, что не позволяет получить достоверные данные о реальном составе воды озера. Так, в наиболее чистом образце замёрзшей воды (горизонт 3450 м) общее содержание органических компонентов составило 16,7 мг/л, что свидетельствует о значительном его загрязнении буровой жидкостью [13].

На протяжении многих лет для заливки в скважине 5Г использовали разные типы авиационного керосина (ТС-1, JET-A, JP-8) и фреонов (в частности, 1,1-дихлоро-1-флуорэтан или HCFC-141b) в качестве утяжелителя. Состав заливочной жидкости неоднороден по стволу скважины, так как зависит от распределения фреона по глубине. В работе [13] дан подробный анализ состава заливочной жидкости, отобранной непосредственно со дна скважины перед первым вскрытием озера. Основу жидкости составляли различные алифатические (45%), ароматические (28%) и нафтеновые (23%) углеводороды и фреон (3,2%). При детальном анализе ароматических соединений выявлены главным образом производные бензола и нафталина. Фенольные соединения обнаружены не были [13].

При отборе вторичного льда образец с глубины 3436 м ещё на станции Восток привлек внимание гляциологов характерным сильным запахом «гуаши». Образец имел узкий центральный канал

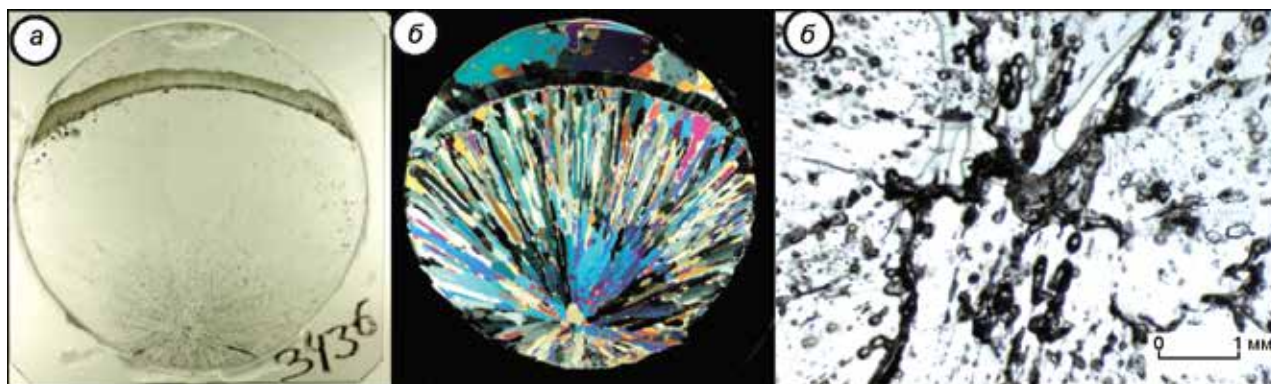


Рис. 1. Образец замёрзшей в скважине озёрной воды с центральным каналом:

a – поперечный срез керна в естественном свете; *б* – поперечный срез керна в поляризованном свете; *в* – микрофотография центрального канала с видимыми включениями заливочной жидкости и газов

Fig. 1. The sample of the frozen lake water ice with its central channel:

a – cross-section cut under natural light; *б* – cross-section cut under polarized light; *в* – microphotograph of the central channel with visible inclusions of gases and the drilling fluid

диаметром 2–3 мм, который, по-видимому, содержал некоторую незамёрзшую жидкость (рис. 1, *a*, *б*). Анализ органических компонентов центральной части керна показал, что их состав отличен от состава органических соединений в периферийной части керна вторичного льда. В центральной части обнаружены только 1,1-дихлор-1-флуорэтан и довольно большое количество (до тридцати) различных производных фенола, так называемых фенольных конгенов [13]. Все остальные органические компоненты, присутствующие в исходном керосине, в центральном канале образца отсутствовали. Таким образом, изменения в составе органических компонентов заливочной жидкости заключались в замещении многочисленных органических соединений моноатомными фенолами. Напомним, что фенол, также известный как карболовая кислота, относится к ароматическому соединению, в котором гидроксильная группа связана с атомами углерода ароматического кольца.

Цель данной работы – выяснение причин появления новых органических компонентов, отличных от компонентов заливочной жидкости, в центральном канале керна замёрзшей озёрной воды на примере образца с глубины 3436 м.

Методы исследования

Центральная часть образца с глубины 3436 м, имевшего диаметр 135 мм (см. рис. 1, *a*, *б*) и отличавшегося сильно выраженным запахом

«гуаши», была вырезана на станции Восток продольно из ледяного керна при помощи ленточной пилы. Размеры вырезанного участка – 20×20×150 мм, масса – 300 г. Образец доставлен из Антарктиды в Лабораторию изменений климата и окружающей среды в 50-миллиметровой пробирке Corning (PET) при температуре –20 °С. Общие химические анализы проведены на базе Всероссийского научно-исследовательского института метрологии имени Д.И. Менделеева (ВНИИМ, Санкт-Петербург) с использованием газового хроматографа GC-MS Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973N (Agilent Technologies) для анализа общего органического состава (метод ГХ-МС) и газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором «Кристалл 2000М» (Хроматэк) для определения ароматических углеводородов. Возможности ресурсного центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества» использованы при изучении фенольных соединений. Для отработки методов экстракции и концентрирования фенольных соединений исследованы исходные авиационный керосин и фреон, хранящиеся на станции Восток, которые были доставлены из Антарктиды вместе с образцами льда.

Для экстракции фенольных соединений из органических жидкостей и их концентрации разработана методика с использованием 0,1 М раствора гидроксида калия (KOH). 50 мл образца (керосина или фреона) обрабатывали 5 мл 0,1 М раствора KOH с целью экстракции фенола до

повышения концентрации его в 10 раз. Водную фазу анализировали на жидкостном хроматографе Shimadzu Prominence с флуориметрическим детектором в следующих условиях (элюент А – 0,1%-я уксусная кислота в воде, элюент В – метанол): 50% элюента В в элюенте А в течение 12 мин.; в последующие 8 мин. экстракции идёт постепенное изменение концентрации элюента В в элюенте А с 50% до конечной концентрации 90%, т.е. происходит постепенная замена элюента. Длина волны возбуждения – 270 нм, длина волны эмиссии – 298 нм, объём вводимого образца 20 мкл. Образец экстракта фреона измеряли без разбавления (анализируемый раствор был в 10 раз концентрированнее исходного); образец экстракта керосина разбавлялся в 100 раз (анализируемый раствор разбавлялся в 10 раз по сравнению с исходным).

Эффективность экстракции проверена с помощью приготовленных растворов фенола в гептаново-толуольной смеси с концентрациями 40 и 16 мкг/л. Для сравнения использовали приготовленные водные растворы фенола с концентрациями 400 и 160 мг/л соответственно. Для количественной оценки содержания фенола в образцах построена калибровочная кривая с применением модельных рядов. Модельные образцы представляли собой «имитацию» керосина и содержали смесь гептана с толуолом в соотношении 9:1. В таких смесях растворяли известное количество фенола для получения растворов с его концентрациями 8, 16, 40 и 100 мкг/л. Затем 50 мл таких модельных растворов экстрагировали с помощью 5 мл 0,1 М раствора КОН. Анализ водной фазы экстрактов и оценку общего содержания фенольных соединений выполняли с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа LC-20 «Prominence» с флуоресцентным детектором RF-20 A (Shimadzu).

Состав фенольных соединений в заливочной жидкости, взятой со дна скважины, определялся с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010SE (Shimadzu), оснащённого детектором ПФД и приставкой для прямого ввода. Для анализа 50 мл заливочной жидкости обрабатывали 5 мл 0,1 н раствора КОН. Отбирали полученную водную фазу, затем 1 мл этого раствора подкисляли концентрированной соляной кислотой до $\text{pH} < 1$ и экстрагировали полученные фенолы с помощью

1 мл гептана. Затем проводили хромато-масс-спектрометрический анализ гептанового экстракта; объём вводимой в хроматограф пробы – 1 мкл. Для идентификации соединений использовали NIST стандарты (National Institute of Standards and Technology, Национальный институт стандартов и технологий, Гейтерсберг, США).

Результаты и обсуждение

Определение фенольных соединений в исходной заливочной жидкости. Как уже отмечалось, при выполненной раньше общей оценке состава ароматических компонентов в заливочной жидкости не установлено наличие фенольных соединений [13]. Для уточнения этих данных мы разработали метод извлечения фенольных соединений из керосина и фреона. Наилучший экстрагент среди проверенных щелочных растворов – 0,1 М КОН. Эффективность экстракции проверена на модельных растворах фенола. Показано, что полнота данного метода реэкстракции составляет более 99,67%. Используя данный метод экстракции и калибровочную кривую, удалось показать наличие фенольных соединений в исходном керосине и фреоне (рис. 2, а) и определить их концентрации. Они составили 6,2 и 0,032 мг/л соответственно. Методами хромато-масс-спектрометрии по разработанным протоколам проанализирован качественный состав фенольных соединений в заливочной жидкости, взятой со дна скважины. Все хроматографические пики хорошо разделимы (см. рис. 2, б) и идентифицированы по базе NIST как соединения фенолов. Основные компоненты экстракта – фенол (20,0%), 2,5-диметилфенол (23,8%), 2,4,6-триметилфенол (11,56%) и другие дериваты фенола (см. рис. 2, б). Таким образом, обнаруженные на хроматограмме пики, идентифицированные как фенол и его соединения, показали, что буровая жидкость содержит примеси фенолов, которые при вымораживании, вероятно, концентрируются в водной фазе.

Гипотеза окисления – первая гипотеза появления фенольных компонентов, которую мы рассматривали, – окислительная реакция между органическими компонентами заливочной жидкости и озёрной водой, поступившей в скважину, точнее кислородом, содержащим-

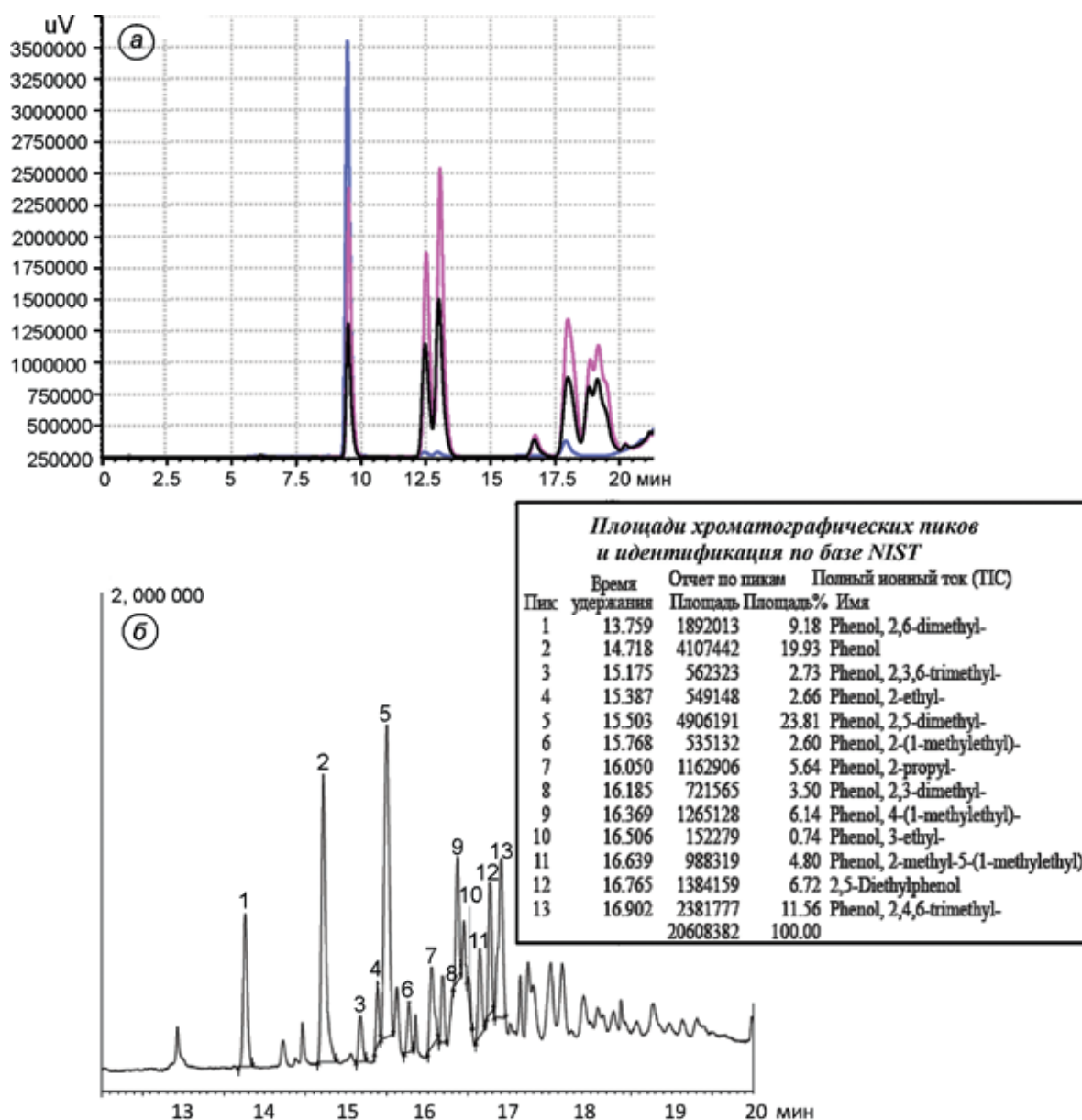


Рис. 2. Идентификация фенольных соединений в исходных компонентах заливочной жидкости (а) и в образцах, взятых со дна скважины (б):

а – наложение хроматограмм фенолов: розовая линия – хроматограмма экстракта керосина; чёрная линия – хроматограмма экстракта фреона; голубая линия – хроматограмма раствора фенола, используемого в качестве стандарта; время удержания фенола соответствует девяти минутам; б – хромато-масс-спектрометрический анализ с идентификацией по базе NIST с помощью ГХ-МС; по оси ординат приведены значения напряжения в микровольтах

Fig. 2. Identification of phenol compounds in the original components of the DF (а) and in the sample of the real DF taken from the bottom of the borehole (б):

а – overlapping phenol chromatograms: pink line – kerosene extract; black line – freon extract; blue line – phenol used as the standard; the retention time of the phenol peak is 9 minutes; б – GCMS analysis using NIST standards; the ordinate shows the voltage values in microvolts

ся в ней. Согласно расчётам газового бюджета озера, содержание кислорода в озере оценено как высокое – не менее 0,8 г/л [14]. На высокое содержание газов в озере косвенно указывало

образование в скважине 5Г смешанных гидратов, которое произошло в результате активного перемешивания озёрной воды и заливочной жидкости при первом вскрытии озера [13, 15].



Рис. 3. Буровая коронка со следами ржавчины после вскрытия озера

Fig. 3. View of the drilling bit after the unsealing, showing signs of rust

Исследования в рамках проекта глубокого бурения ЭПИКА (EPICA) показали, что газы, растворённые в подледниковой воде, участвуют в формировании смешанных гидратов, образуемых фреоном и газами [16]. В случае озера Восток дополнительным подтверждением высокой концентрации кислорода в озёрной воде могут служить быстрое окисление металлических частиц – от нескольких минут до двух часов [7, 17], а также ржавчина, покрывшая буровой снаряд после вскрытия озера (рис. 3), которая раньше не наблюдалась. Однако, несмотря на тщательный теоретический анализ, реакции, которая по условиям термодинамики потенциально была бы возможна и которая привела бы к образованию фенолов в условиях скважины 5Г (температура -9°C и давление 30,5 МПа), не существует.

Гипотеза фракционирования компонентов заливочной жидкости во время процесса заморозания – *вторая гипотеза* появления фенольных соединений, выдвинутая нами. Подтвердить эту гипотезу помогли специальные исследования по определению содержания фенола в исходных компонентах заливочной смеси и определение их состава. Однако при всей правомерности этой гипотезы возникают два вопроса: почему первоначальный анализ ароматических соединений заливочной жидкости не выявил наличие

фенольных компонентов [13] и почему процесс вымораживания был селективным только для фенольных соединений, а не для других компонентов заливочной жидкости.

По нашему мнению, ответы на эти вопросы могут быть следующими. Мы полагаем, что при первоначальном анализе заливочной жидкости методами ГХ-МС нам не удалось обнаружить эти соединения на фоне большого количества различных органических соединений – система была многокомпонентной, а содержание фенолов в ней было слишком мало. Так, в некоторых работах отмечено, что ГХ-МС-анализ позволяет обнаружить только повышенные концентрации углеводородов, однако для минорных концентраций его чувствительность недостаточна [18]. В настоящей работе определение количества и идентификацию фенольных соединений мы проводили только после их экстракции и повышения концентрации в 10 раз в водной фазе с последующим анализом методом жидкой хроматографии с флуоресцентным детектором. В этом случае чувствительность и, прежде всего, селективность были намного выше. Ответом на второй вопрос может быть возможность удаления фенольных соединений из исходной смеси, в частности, путём вымораживания, которая определяется коэффициентом распределения фенолов в системе керосин–вода. В связи с тем, что фенол известен своей растворимостью в воде (7,2 г в 100 мл при стандартных условиях, что составляет 1,02 М), основная часть преимущественно алкилфенолов с короткой цепью, в отличие от других компонентов заливочной жидкости, может быть перенесена в водный раствор [19]. И таким образом, когда происходит процесс замораживания, зона, которая замерзает последней, содержит наибольшее количество водорастворимых примесей. Это и приводит, по-видимому, к формированию канала, содержащего примеси, – в нашем случае фенола. Таким образом, фенолы, в отличие от других компонентов заливочной жидкости, хорошо растворяются в воде и поэтому в процессе образования вторичного льда они не захватываются в виде включений, а концентрируются в центральной части керна.

Петрографические исследования показали, что повторный лёд имеет гетерогенную радиально-лучевую структуру с возрастающей концентрацией газовых и жидких включений по

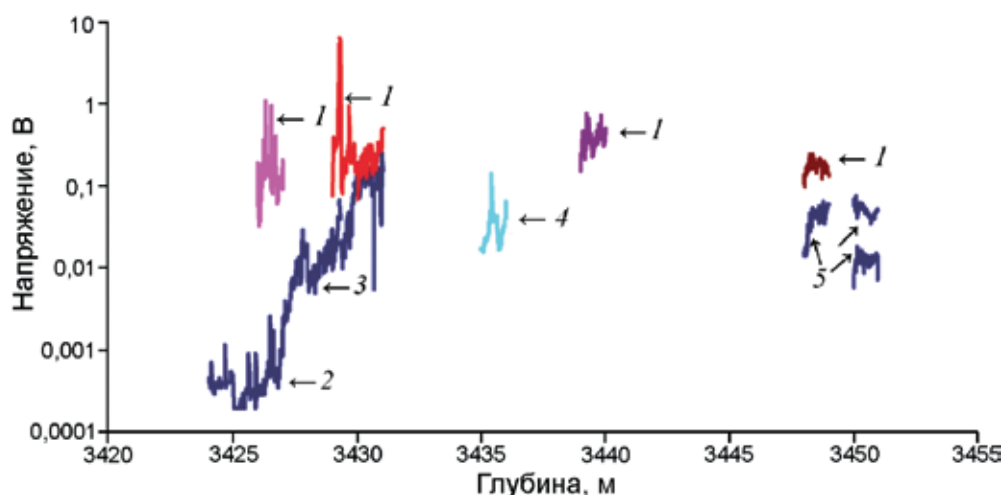


Рис. 4. Электропроводность различных типов ледяного керна:

1 – центральный канал замёрзшей в скважине озёрной воды; 2 – наружная часть керна вторичного льда; 3 – переход к гидратному слою и атмосферному льду; 4 – средняя часть керна вторичного льда; 5 – атмосферный лёд

Fig. 4. Electrical conductivity of different types of the ice cores:

1 – central channel of the frozen lake water; 2 – outer part of the secondary ice core; 3 – transition to the hydrate layer and glacial ice; 4 – middle part of the secondary ice core; 5 – glacial ice

направлению к оси скважины. Процесс замерзания протекает от стенок скважины к её центральной оси. Вода в центральном канале, расположенном вдоль оси, замерзала в последнюю очередь, а сам процесс замерзания сопровождался захватом газовых и жидких примесей (см. рис. 1, в). Концентрация примесей в непосредственной близости от центрального канала также подтверждена экспериментальными значениями электропроводности, измеренными для различных частей вновь образованного керна. Например, значения электропроводности для центрального канала превышали значения для периферийной части керна на 3–4 порядка, т.е. более чем в 1000 раз (рис. 4).

Фенолы в авиационных керосинах. Специальный поиск информации о присутствии фенолов в авиационных керосинах позволил нам узнать, что в реактивное топливо на основе керосина довольно часто добавляют антиоксиданты с целью купирования окисления углеводородов топлива кислородом воздуха и предотвращения образования пероксидов – низкомолекулярных продуктов окисления. Они вступают в реакцию полимеризации и поликонденсации, образуя высокомолекулярные продукты, содержащиеся в топливе в виде смол или выпадающие из них в отдельную фазу. Добавляемые антиоксиданты, как правило, состоят из экранированных фенолов (в ан-

глийской литературе – hindered phenols), т.е. пространственно-затруднённых фенолов, в которых гидроксильная группа экранирована разветвлёнными алкильными радикалами [20]. Обычно концентрация антиоксидантов в топливе составляет тысячные доли процентов.

Заключение

Выполненные нами исследования показали, что при образовании вторичного льда (замёрзшей в скважине озёрной воды) не происходит химического взаимодействия озёрной воды, поступившей в скважину при вскрытии озера, а именно газов, содержащихся в ней, с заливочной жидкостью. При поступлении воды в скважину, при её контакте с заливочной жидкостью и дальнейшем её замерзании происходят физические процессы – фракционирование фенольных соединений, содержащихся в заливочной жидкости, в водную фазу с последующим замерзанием. Мы разработали методы извлечения фенольных соединений из заливочной жидкости, которые позволили показать наличие фенолов в исходных авиационном керосине и фреоне и измерить их концентрации. Также был определён состав фенольных соединений в заливочной жидкости со дна скважины.

Озеро Восток не было загрязнено ни при первом, ни при втором вскрытии, однако вопрос о воздействии человека на такие уникальные подледниковые водоёмы остаётся актуальным. Это воздействие подразумевает не только прямое загрязнение воды озера заливочной жидкостью, но и возможные изменения органических компонентов заливочной жидкости при контакте с озёрной водой в естественных условиях глубокой скважины. Обратим внимание и на невозможность до настоящего времени получения чистых образцов замёрзшей воды озера из-за загрязнения их заливочной жидкостью [13]. Именно поэтому использование таких сложных органических смесей, как авиационный керосин, который раньше применялся во многих буровых проектах, нежелательно при изучении оз. Восток – единственного в своём роде подледникового антарктического водоёма. Дополнительным аргументом о целесообразности замены заливочной жидкости служит и образование твёрдой гидратной пробки, к которой привело интенсивное перемешивание при поступлении озёрной воды в скважину при вскрытиях озера. Даже при втором вскрытии озера, когда разница в давлении была намного меньше, чем при первом вскрытии, моментально образовавшаяся пробка заполнила весь объём скважины на протяжении более 10 м и блокировала доступ к озеру. Под-

робное изучение показало, что эта твёрдая пробка состоит из керосина, льда и клатратного гидрата фреона HCFC-141b [15].

Результаты нашей работы подтверждают вывод, что при проведении исследований, предусматривающих вскрытие озера, поступление озёрной воды в скважину и последующий отбор проб замёрзшей воды, следует использовать (по крайней мере, в нижней секции скважины) другие, более инертные смеси в качестве заливочной жидкости, граничащей с озёрной водой.

Благодарности. Авторы выражают благодарность буровым мастерам Санкт-Петербургского горного университета под руководством проф. Н.И. Васильева за предоставленные образцы ледяного керна, а также Российскую антарктическую экспедицию за логистическое обеспечение гляциологических работ на станции Восток. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (грант 14-27-00030).

Acknowledgements. The authors are indebted to the St Petersburg Mining University drilling team headed by prof. N.I. Vasiliev for the samples of ice cores. The logistic operations in Antarctica were provided by the Russian Antarctic Expedition. The research was financially supported by the Russian Science Foundation, grant no. 14-27-00030.

Литература

1. Kennicutt M.C., Chown S.L., Cassano J.J., Liggett D., Peck L.S., Massom R., Rintoul S.R., Storey J., Vaughan D.G., Wilson T.J., Allison I., Ayton J., Badhe R., Baeseman J., Barrett P.J., Bell R.E., Bertler N., Bo S., Brandt A., Bromwich D., Cary S.C., Clark M.S., Convey P., Costa E.S., Cowan D., Deconto R., Dunbar R., Elfring C., Escutia C., Francis J., Fricker H.A., Fukuchi M., Gilbert N., Gutt J., Havermans C., Hik D., Hosie G., Jones C., Kim Y.D., Le Maho Y., Lee S.H., Leppe M., Leitchenkov G., Li X., Lipenkov V., Lochte K., López-Martínez J., Lüdecke C., Lyons W., Marensi S., Miller H., Morozova P., Naish T., Nayak S., Ravindra R., Retamales J., Ricci C.A., Rogan-Finnemore M., Ropert-Coudert Y., Samah A.A., Sanson L., Scambos T., Schloss I.R., Shiraiishi K., Siegert M.J., Simões J.C., Storey B., Sparrow M.D., Wall D.H., Walsh J.C., Wilson G., Wintther J.G., Xavier J.C., Yang H., Sutherland W.J. A road-map for Antarctic and Southern Ocean science for the

References

1. Kennicutt M.C., Chown S.L., Cassano J.J., Liggett D., Peck L.S., Massom R., Rintoul S.R., Storey J., Vaughan D.G., Wilson T.J., Allison I., Ayton J., Badhe R., Baeseman J., Barrett P.J., Bell R.E., Bertler N., Bo S., Brandt A., Bromwich D., Cary S.C., Clark M.S., Convey P., Costa E.S., Cowan D., Deconto R., Dunbar R., Elfring C., Escutia C., Francis J., Fricker H.A., Fukuchi M., Gilbert N., Gutt J., Havermans C., Hik D., Hosie G., Jones C., Kim Y.D., Le Maho Y., Lee S.H., Leppe M., Leitchenkov G., Li X., Lipenkov V., Lochte K., López-Martínez J., Lüdecke C., Lyons W., Marensi S., Miller H., Morozova P., Naish T., Nayak S., Ravindra R., Retamales J., Ricci C.A., Rogan-Finnemore M., Ropert-Coudert Y., Samah A.A., Sanson L., Scambos T., Schloss I.R., Shiraiishi K., Siegert M.J., Simões J.C., Storey B., Sparrow M.D., Wall D.H., Walsh J.C., Wilson G., Wintther J.G., Xavier J.C., Yang H., Sutherland W.J. A road-map for Antarctic and Southern Ocean science for the

- next two decades and beyond // *Antarctic Science*. 2015. V. 27. P. 1–17.
2. Siegert M.J., Priscu J., Alekhina I., Wadham J., Lyons B. Antarctic subglacial lake exploration: first results and future plans // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2016. V. 374. 20140466. doi: 10.1098/rsta.2014.0466.
 3. Mikucki J.A., Lee P.A., Ghosh D., Purcell A.M., Mitchell A.C., Mankoff K.D., Fisher A.T., Tulaszuk S., Carter S., Siegfried M.R., Fricker H.A., Hodson T., Coenen J., Powell R., Scherer R., Vick-Majors T., Achberger A.A., Christner B.C., Tranter M., WISSARD Science Team. Subglacial Lake Whillans microbial biogeochemistry: a synthesis of current knowledge // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2016. V. 374. 20140290. doi: 10.1098/rsta.2014.0290.
 4. Christner B.C., Priscu J.C., Achberger A.M., Barbante C., Carter S.P., Christianson K., Michaud A.B., Mikucki J.A., Mitchell A.C., Skidmore M.L., Vick-Majors T.J., the WISSARD Science Team. A microbial ecosystem beneath the West Antarctic Ice Sheet // *Nature*. 2014. V. 512. P. 310–313.
 5. Попов С.В., Масолов В.Н., Лукин В.В. Озеро Восток, Восточная Антарктида: мощность ледника, глубина озера, подледный и коренной рельеф // *Лёд и Снег*. 2011. № 1 (113). С. 25–35.
 6. Siegert M., Popov S., Studinger M. Subglacial Lake Vostok: a review of geophysical data regarding its physiographical setting / Eds. M.J. Siegert, M. Kennicutt, R. Bindschadler // *Antarctic Subglacial Aquatic Environments*. Geophysical Monograph series. 2011. V. 192. AGU Geophysical Monograph: Washington, DC. P. 45–60.
 7. Leitchenkov G.L., Antonov A.V., Luneov P.I., Lipenkov V. Geology and environments of subglacial Lake Vostok // *Philosophical Transactions of Royal Society A*. 2016. V. 374. 20140302. doi:10.1098/rsta.2014.0303.
 8. Litvinenko V.S., Vasiliev N.I., Lipenkov V.Ya., Dmitriev A.N., Podoliak A.V. Special aspects of ice drilling and results of 5G hole drilling at Vostok station, Antarctica // *Annals of Glaciology*. 2014. V. 55. P. 173–178.
 9. Verkulich S.R., Kudryashov B.B., Barkov N.I., Vasiliev N.I., Vostretsov R.N., Dmitriev A.N., Zubkov V.M., Krasilev A.V., Talalay P.G., Lipenkov V.Ya., Savatyugin L.M., Kuz'mina I.N. Proposal for penetration and exploration of sub-glacial Lake Vostok, Antarctica // *Memoirs of National Institute of Polar Research*. 2002. V. 56. P. 245–252.
 10. Alekhina I.A., Marie D., Petit J.R., Lukin V.V., Zubkov V.M., Bulat S.A. Molecular analysis of bacterial diversity in kerosene-based drilling fluid from the deep ice borehole at Vostok, East Antarctica. *FEMS Microbiology Ecology*. 2007, 59: 289–299.
 11. Code of conduct for the exploration and research of subglacial aquatic environments. 2011. ATCMIP 33.34.
 2. Siegert M.J., Priscu J., Alekhina I., Wadham J., Lyons B. Antarctic subglacial lake exploration: first results and future plans. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2016, 374: 20140466. doi: 10.1098/rsta.2014.0466.
 3. Mikucki J.A., Lee P.A., Ghosh D., Purcell A.M., Mitchell A.C., Mankoff K.D., Fisher A.T., Tulaszuk S., Carter S., Siegfried M.R., Fricker H.A., Hodson T., Coenen J., Powell R., Scherer R., Vick-Majors T., Achberger A.A., Christner B.C., Tranter M., WISSARD Science Team. Subglacial Lake Whillans microbial biogeochemistry: a synthesis of current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2016, 374: 20140290. doi: 10.1098/rsta.2014.0290.
 4. Christner B.C., Priscu J.C., Achberger A.M., Barbante C., Carter S.P., Christianson K., Michaud A.B., Mikucki J.A., Mitchell A.C., Skidmore M.L., Vick-Majors T.J., the WISSARD Science Team. A microbial ecosystem beneath the West Antarctic Ice Sheet. *Nature*. 2014, 512: 310–313.
 5. Popov S.V., Masolov V.N., Lukin V.V. Lake Vostok, East Antarctica: ice thickness, water depth and bedrock relief. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2011, 1 (113): 25–35. [In Russian].
 6. Siegert M., Popov S., Studinger M. Subglacial Lake Vostok: a review of geophysical data regarding its physiographical setting. Eds. M.J. Siegert, M. Kennicutt, R. Bindschadler. *Antarctic Subglacial Aquatic Environments*. Geophysical Monograph series. 2011. V. 192. AGU Geophysical Monograph: Washington, DC. P. 45–60.
 7. Leitchenkov G.L., Antonov A.V., Luneov P.I., Lipenkov V. Geology and environments of subglacial Lake Vostok. *Philosophical Transactions of Royal Society A*. 2016, 374: 20140302. doi:10.1098/rsta.2014.0303.
 8. Litvinenko V.S., Vasiliev N.I., Lipenkov V.Ya., Dmitriev A.N., Podoliak A.V. Special aspects of ice drilling and results of 5G hole drilling at Vostok station, Antarctica. *Annals of Glaciology*. 2014, 55: 173–178.
 9. Verkulich S.R., Kudryashov B.B., Barkov N.I., Vasiliev N.I., Vostretsov R.N., Dmitriev A.N., Zubkov V.M., Krasilev A.V., Talalay P.G., Lipenkov V.Ya., Savatyugin L.M., Kuz'mina I.N. Proposal for penetration and exploration of sub-glacial Lake Vostok, Antarctica. *Memoirs of National Institute of Polar Research*. 2002, 56: 245–252.
 10. Alekhina I.A., Marie D., Petit J.R., Lukin V.V., Zubkov V.M., Bulat S.A. Molecular analysis of bacterial diversity in kerosene-based drilling fluid from the deep ice borehole at Vostok, East Antarctica. *FEMS Microbiology Ecology*. 2007, 59: 289–299.
 11. Code of conduct for the exploration and research of subglacial aquatic environments. 2011. ATCMIP 33.34.

11. Code of conduct for the exploration and research of subglacial aquatic environments. 2011. ATCMIP 33.34. Antarctic Treaty Consultative Meeting; Buenos Aires, 20 June – 1 July 2011.
12. Васильев Н.И., Липенков В.Я., Дмитриев А.Н., Подоляк А.В., Зубков В.М. Результаты и особенности бурения скважины 5Г и первого вскрытия озера Восток // Лёд и Снег. 2012. № 4 (120). С. 12–20.
13. 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 // Проблемы Арктики и Антарктики. 2014. Вып. 2 (100). С. 5–14.
14. Lipenkov V., Istomin V.A. On the stability of air clathrate hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica // МГИ. 2001. № 91. С. 138–149.
15. Манakov А.Ю., Илдяков А.В., Липенков В.Я., Екайкин А.А., Ходжер Т.В. Образование клатратных гидратов гидрохлорофлуорокарбона 141b в глубокой скважине на ст. Восток (Антарктида) в процессе вскрытия подледникового озера Восток // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 3. С. 32–40.
16. Murshed M.M., Faria S.H., Kuhs W.F., Kipfstuhl S., Wilhelms F. The role of hydrochlorofluorocarbon densifiers in the formation of clathrate hydrates in deep boreholes and subglacial environments // Annals of Glaciology. 2007. V. 47. P. 109–114.
17. Лейченков Г.Л., Липенков В.Я., Антонов А.В., Булат С.А., Charlot F., Алехина И.А., Екайкин А.А., Беляцкий Б.В. Природа микрочастиц, обнаруженных в скважине после вскрытия озера Восток // Проблемы Арктики и Антарктики. 2014. Вып. 1 (99). С. 114–122.
18. Liska I., Slobodnik J. GC/MS screening of organic pollutants / Eds. P. Literáthy, V. Koller-Kreimel, I. Liska // Joint Danube Survey, Technical Report, ICPDR. 2002. Vienna, 2002. <http://www.icpdr.org/main/activities-projects/joint-danube-survey-1>.
19. Licha T. Short chained alkyl phenols (SCAP) in groundwater – chemical analysis, adsorption mechanism and field cases. Ph.D. Thesis. 2003. Friedrich-Schiller-University of Jena, Germany.
20. Bernabei M., Bocchinfuso G., Carrozzo P., De Angelis C. Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel // Journ. of Chromatography A. 2000. V. 871. P. 235–241.
- Antarctic Treaty Consultative Meeting; Buenos Aires, 20 June – 1 July 2011.
12. Vasiliev N.I., Lipenkov V.Ya., Dmitriev A.N., Podolyak A.V., Zubkov V.M. Results and characteristics of 5G hole drilling and the first tapping of Lake Vostok. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2012, 4 (120): 12–20. [In Russian].
13. Alekhina I.A., Vasiliev N.I., Ekaykin A.A., Lipenkov V.Ya. Preliminary results of chemical analyses of water refrozen in borehole 5G-1 following the unsealing of Lake Vostok. *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Problems of Arctic and Antarctic. 2014, 2 (100): 5–14. [In Russian].
14. Lipenkov V., Istomin V.A. On the stability of air clathrate hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica. *Materialy Glatsiologicheskikh Issledovaniy*. Data of Glaciological Studies. 2001, 91: 138–149.
15. Manakov A.Yu., Ildyakov A.V., Lipenkov V.Ya., Ekaykin A.A., Khodzher T.V. 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. *Kriosfera Zemli*. Earth Cryosphere. 2017, 21 (3): 32–40. [In Russian].
16. Murshed M.M., Faria S.H., Kuhs W.F., Kipfstuhl S., Wilhelms F. The role of hydrochlorofluorocarbon densifiers in the formation of clathrate hydrates in deep boreholes and subglacial environments. *Annals of Glaciology*. 2007, 47: 109–114.
17. Leychenkov G.L., Lipenkov V.Ya., Antonov A.V., Bulat S.A., Charlot F., Alekhina I.A., Ekaykin A.A., Belyatsky B.V. The nature of microparticles found in the borehole after unsealing of Lake Vostok. *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Problems of Arctic and Antarctic. 2014. 1 (99): 114–122. [In Russian].
18. Liska I., Slobodnik J. GC/MS screening of organic pollutants. Eds. P. Literáthy, V. Koller-Kreimel, I. Liska. Joint Danube Survey, Technical Report, ICPDR. 2002. Vienna, 2002. <http://www.icpdr.org/main/activities-projects/joint-danube-survey-1>.
19. Licha T. Short chained alkyl phenols (SCAP) in groundwater – chemical analysis, adsorption mechanism and field cases. Ph.D. Thesis. 2003. Friedrich-Schiller-University of Jena, Germany.
20. Bernabei M., Bocchinfuso G., Carrozzo P., De Angelis C. Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel. *Journ. of Chromatography A*. 2000, 871: 235–241.