

15 Технология неразрушающего отбора легких газов изо льда на примере исследования кернов скважины над озером Восток

© Ю.О. Четвериков,¹ Н.Н. Аруев,² С.А. Булат,¹ В.Ф. Ежов,^{1,4} В.Я. Липенков,³
В.А. Соловей,¹ Р.В. Тюкальцев,² И.Л. Федичкин²

¹Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
188300 Гатчина, Ленинградская область, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³Арктический и антарктический научно-исследовательский институт,
199397 Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yurka@ins.pnpi.spb.ru

(Поступило в Редакцию 29 декабря 2015 г.)

Разработана неразрушающая технология отбора легких газов, растворенных во льду. Технология апробирована на кернах атмосферного и конжеляционного льда скважины 5-ГЗ станции „Восток“ (восточная Антарктида), извлеченных с глубин 3457–3698 м. До глубины 3539 м лед имеет атмосферное происхождение, тогда как более глубокий лед образован намерзшей на ледник природной водой оз. Восток. Легкие газы отбирали в пробоотборники (стеклянные колбы) в процессе трехсуточной дегазации кернов, только что поднятых из скважины. За это время большая часть водорода и гелия выделялась в объем контейнера керна и емкость пробоотборника. Пробы анализировали на времяпролетном масс-спектрометре ФТ-1 через 6 месяцев после пробоотбора. Измерения выявили содержание в пробах как гелия, так и молекулярного водорода, значительно превышающие атмосферные значения. Измеренное соотношение газов $H^2/^4He = 5.4 \pm 1.9$ в пробах с диапазона глубин 3596–3698 м более чем на порядок превышает атмосферные значения.

Введение

Легкие газы — молекулярный водород и гелий — выделяются из земных недр в результате геологических процессов в земной коре. Газы поступают на поверхность из глубины по зонам разрывных нарушений [1]. Водород образуется в земной коре как в результате химического взаимодействия вещества коры с флюидами, попадающими в разрывы коренных пород (термокаталитическое разложение породы на глубине, термальное воздействие интрузий и гидротермальных растворов на органическое вещество), так и в результате радиолитического распада радиоактивных элементов [2].

Изотоп гелия 4He постоянно образуется в земной коре на больших глубинах в результате альфа-распада трансуранических элементов и различных ядерных реакций, тогда как 3He в основном сохранился на Земле со времени ее образования. Он растворен в мантии и постепенно поступает из нее в атмосферу. Соотношение изотопов $^3He/^4He$ в коренных породах говорит о природе источников гелия [3]. Отклонение этого соотношения в сторону 3He от значения $^3He/^4He = 1.4 \cdot 10^{-6}$ (своеобразная константа для земной атмосферы и воды наземных водоемов) свидетельствует об активности тектонических процессов. Отклонение в сторону 4He говорит либо об обогащении породы трансураническими рудами, либо о большом возрасте породы (4He непрерывно выделяется при распаде радиоактивных элементов коры,

а его накопление в породах зависит как от содержания трансуранических элементов, так и от подвижности гелия в породе, определяющей интенсивность утечки газа из породы в атмосферу).

Поступившие в атмосферу легкие газы растворяются в ней и постепенно утекают в межпланетное пространство. В полярных широтах выход газов из коренных пород сдерживается ледником [4]. Конечная скорость диффузии газов во льду ведет к уменьшению их содержания от ложа к открытой поверхности ледника, причем движение ледника будет выносить по течению лед, насыщенный газами. Характерная глубина диффузного проникновения газа в ледник определяется как $L_{pen} = (6 \cdot D \cdot t_s)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии газа во льду, t_s — время нахождения ледника над источником газовой выделения. К примеру, за время прохождения ледника над оз. Восток порядка 40 тысяч лет L_{penH_2} составит 400 м ($D_{H_2} = 2.05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [5]), $L_{penHe} = 93 \text{ m}$ ($D_{He} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [6]). Исследования содержания газов вблизи подошвы ледника дают комплексную информацию как о геологической активности в районе расположения ледника, так и газо-, водообмене между озером и ледником.

Методика пробоотбора

Оценки показывают, что высокая подвижность легких газов в ледяном керне приводит к выходу большей части газа в окружающую среду в течение нескольких

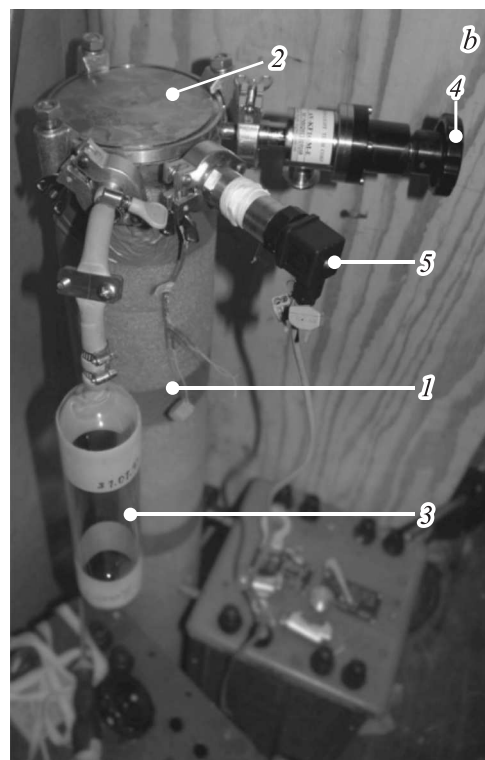
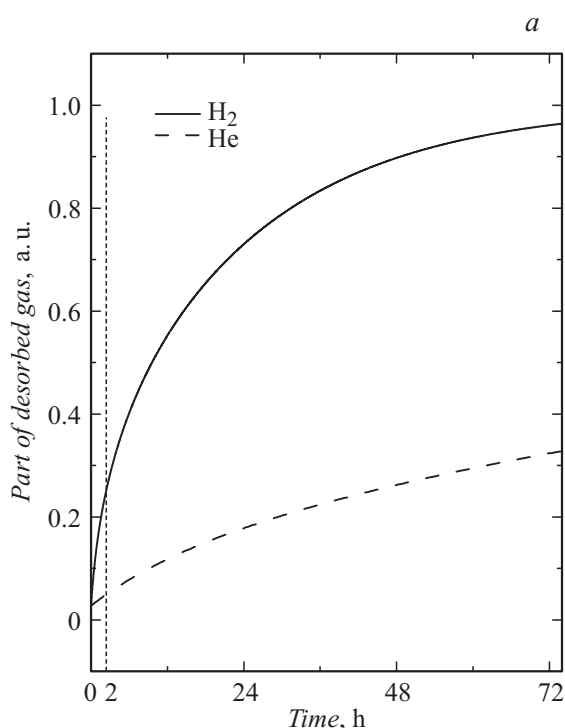


Рис. 1. Технология пробоотбора легких газов: *a* — динамика дегазации льдяного цилиндра ($d = 100$ mm и $h = 1000$ mm), предварительно насыщенного либо водородом, либо гелием; *b* — оборудование отбора проб легких газов: 1 — емкость для льда, 2 — крышка емкости, 3 — сосуд пробоотборника, 4 — вакуумный вентиль, 5 — датчик давления.

суток. На рис. 1, *a* демонстрируются результаты расчета объемной дегазации льдяного цилиндра с размерами керна скважины 5Г, предварительно насыщенного либо водородом, либо гелием по математической модели, описанной выражением (5.33) из работы [7]. Поэтому для проведения корректного пробоотбора необходимо герметизировать керн сразу после его извлечения из скважины.

Разработанная французскими специалистами технология пробоотбора гелия из льдяного керна [8] заключается в помещении фрагментов льда размерами порядка $d = 2$ cm, $h = 4$ cm в запаянный с одной стороны отрезок медной трубки. Воздух из трубки со льдом откачивается форвакуумным насосом, а открытый конец трубки сплющивается специальными зажимами (холодная сварка). Однако использование такой технологии для определения содержания легких газов осложнено проблемой утечки части газа, который выделяется из керна при его фракционировании на куски до помещения в герметичную емкость.

Увеличить объем и долю газа, попавшего в пробоотборник, можно путем использования больших сегментов керна. Если керн не разрушается во время пробоотбора, то становится возможным более точное определение доли газа в пробоотборнике. В этом случае можно не только отслеживать параметры процесса дегазации (температуру и давление) но и после пробоотбора экспериментально исследовать керн, из которого отбирали

пробу. Определить динамику его дегазации можно, измеряя газовыделение керна, предварительно насыщенного водородом или гелием.

Для изучения содержания легких газов во льду в ПИЯФ НИЦ КИ разработана технология неразрушающего отбора газовых проб из только что поднятых кернов льда. Подъем керна занимает 2–3 h. В течении этого времени содержание газа может существенно снизиться (в соответствии с графиком дегазации на рис. 1, *a*, для гелия — на < 3%, для водорода — < 25%). После подъема из скважины керн механически очищается от бурового раствора (смесь керосина и фреона) и помещается в герметичный цилиндрический контейнер. Легкие газы выделяются в контейнер и сообщающуюся с ним емкость пробоотборника. В начале дегазации контейнер откачивается в течение 15–30 min для уменьшения давления фоновых газов до уровня 3–4 mBar, после чего начинается сбор и накопление легких газов. Через трое суток трубка, соединяющая пробоотборник с контейнером, пережимается, пробоотборник отделяется, а керн льда, оставшись неразрушенным, помещается в хранилище.

Часть оборудования пробоотбора показано на рис. 1, *b*. Оборудование: 1 — емкость для льда с дном, фланцем и тремя патрубками под вакуумные соединения, 2 — крышку емкости с уплотнительным кольцом, 3 — сосуд пробоотборника, 4 — вакуумный насос, 5 — вакуумный вентиль, 6 — датчик давления.

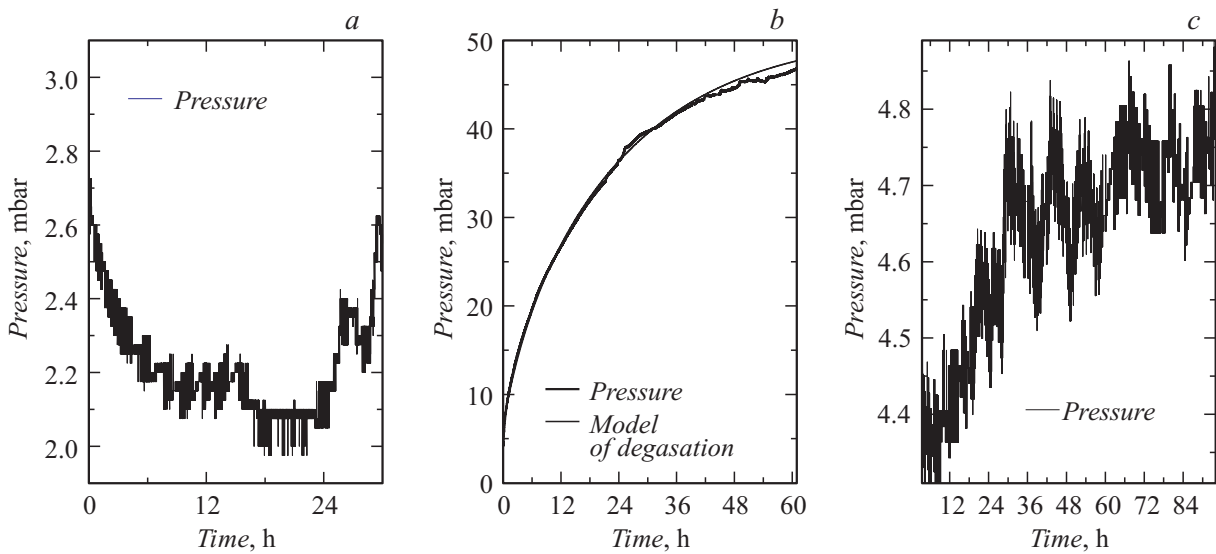


Рис. 2. Дегазация кернов скважины: *a* — референтного с глубины 2245 м, извлеченного в 33 САЭ; *b* — извлеченного с глубины 3457 м во время 58-й РАЭ; *c* — извлеченного с глубины 3698 м во время 59-й РАЭ.

Сосуд пробоотборника емкостью $V_p = 0.64 \pm 0.03$ л изготовлен из молибденового стекла с патрубком из вакуумной резины, который пережимается зажимом из двух металлических пластин.

Несмотря на простоту конструкции, сосуд обеспечивает хранение легких газов в течение длительного времени. За 6 месяцев хранения молекулярного водорода в подобных сосудах под давлением 20 и 40 mBar не было обнаружено существенного изменения ни в составе газа, ни в давлении в пробоотборнике.

В процессе дегазации только часть выделенного газа попадает в емкость пробоотборника, тогда как другая остается в свободном объеме в цилиндрическом контейнере с керном льда. Для вычисления доли газа, попавшей в пробоотборник необходимо знать свободный объем герметичной емкости вокруг керна V_{fs} . Этот объем определяли по падению давления в контейнере с керном при соединении хорошо откаченной (до < 4 mBar) емкости пробоотборника с плохо откаченным (до 60 mBar) контейнером с керном. При открытии соединительной трубки давление в системе контейнер–пробоотборник будет $P_{hs} = P_{fs}^* (V_{fs} / (V_{fs} + V_s))$, зная объем пробоотборника $V_s = (9.5 \pm 0.05)$ л и давление в контейнере до соединения с пробоотборником P_{fs} , можно вычислить объем V_{fs} . В проведенных пробоотборах доля отобранного газа была порядка 30% от всего газа, выделившегося из керна в систему контейнер–пробоотборник.

Для контроля герметичности давление в емкости регистрировали в течение всего процесса. На внешней стенке контейнера керна был установлен датчик температуры, с помощью которого проводили температурную коррекцию показаний датчика давления. Информация с датчиков давления и температуры поступала на двухканальный измеритель, данные с которого фиксировались каждые 10 с.

Отбор и анализ проб

Первое применение методики было проведено во время 58-й РАЭ (Российская антарктическая экспедиция 2012-13 гг.). Во время первых отборов проб керны помещались в герметичную емкость без очистки. Для определения экспериментальных значений давления паров насыщения и поверхностной десорбции атмосферных газов проводились контрольные измерения керна льда скважины 4Г-2, извлеченного с глубины 2245 м во время 33 САЭ (Советская антарктическая экспедиция 1987-88 гг.) и находящегося с тех пор в хранилище. На рис. 2, *a* демонстрируются графики показаний датчика давления.

В тот же сезон 58-й РАЭ были проведены пробоотборы газов из кернов льда атмосферного происхождения с глубин 3457 и 3484 м [9]. Результаты измерения давления в герметичной емкости со льдом представлены на рис. 2, *b*. По оси абсцисс отложено время с начала подъема бурового снаряда с керном. Толстая линия — газовыделение керна, скорректированное на изменения температуры, тонкая линия — подгонка результатов измерений моделью дегазации из цилиндра с $d = 100$ мм, $l = 1000$ мм. Нормировка на свободный объем и объем керна дает следующие значения количества газа, выделившегося изо льда: $n_{3457} = 0.28$ мМ/л, $n_{3484} = 0.29$ мМ/л.

Основная проблема пробоотбора легких газов в сезон 58-й РАЭ — выделение летучих компонент буровой жидкости и паров воды с поверхности керна во время нахождения керна в герметичной емкости. КERN, извлекаемый из скважины, покрыт буровой жидкостью, которая на 70–80% объема состоит из керосина и на 20–30% из фреона В-141. Керосин и фреон легко испаряются и способны существенно изменить состав газовой среды

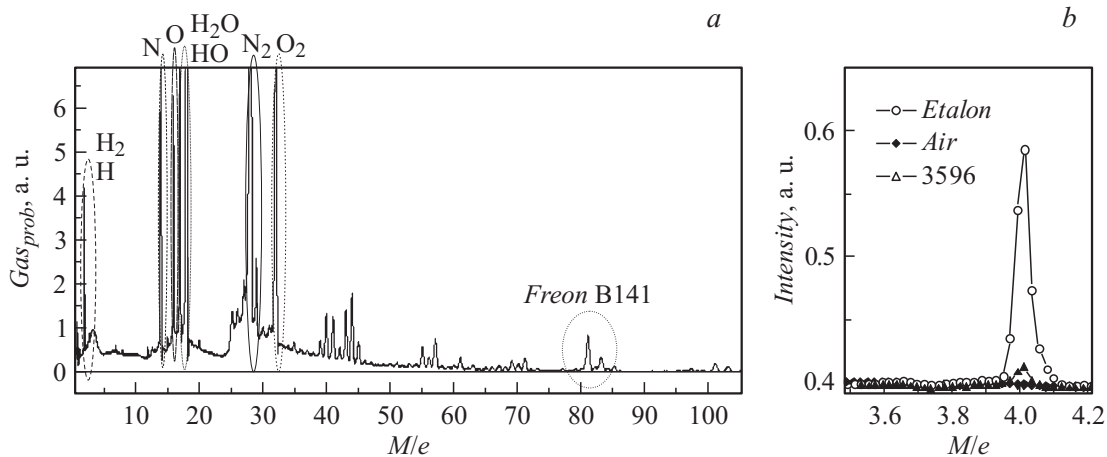


Рис. 3. Масс-спектры газовых проб. *a* — типичный вид спектра, *b* — фрагмент спектра с линией гелия $M/e = 4$ для пробы с глубины 3596 м, сопоставленный с эталонной пробой (1.6% He, $P = 100$ mBar) и напуском воздуха.

в герметичной емкости, а давление паров насыщения керосина и фреона может достигать значений 20 mBar.

Анализ газового состава проб производился на время-пролетном масс-спектрометре ФТ-1 ФТИ им. А.Ф. Иоффе. На рис. 3 приведен типичный масс-спектр газовой пробы ледяного керна. Самые интенсивные линии в спектре — линии азота (пики $M/e = 14$ u, $M/e = 28$ u) и кислорода (пики в $M/e = 16$ u, $M/e = 32$ u). Это означает, что большая часть газовой смеси в пробоотборниках — это воздух. Интенсивны также и линии воды ($M/e = 17$ u, $M/e = 18$ u), линии фреона B141 (самая интенсивная линия фреона — $M/e = 81$ u) и линии атомарного и молекулярного водорода ($M/e = 1, 2$ u). Линии изотопов гелия ($M/e = 3, 4$ u) на спектрах не заметны.

Из соотношения интенсивностей пиков азота и кислорода следует, что газовые смеси проб, полученных при дегазации керна, обогащены кислородом (порядка 29%) по сравнению с пробами воздуха (21% кислорода). Подобное изменение соотношения азот–кислород (2.07 : 1) наблюдается у растворенного в керосине воздуха.

Из-за большого давления фоновых газов линии гелия становятся незаметными, тогда как содержание водорода коррелирует с загрязнением проб парами буровой жидкости.

В сезон 59-й РАЭ (2013–2014 г.г.) использованы керны конжеляционного (озерного) льда с глубин от 3596 до 3698 м. Лед кернов очень чистый без каких-либо видимых включений. Поверхность этого льда была загрязнена компонентами буровой жидкости. Для удаления загрязнения поверхность льда очищали сразу после подъема керна из скважины. Время очистки поверхности керна составляло 10–20 min. Очистку проводили путем механической обработки поверхности ножами специальной формы с удалением приповерхностного слоя толщиной менее 1 mm.

Во время дегазации давление в емкости находилось на уровне 3–4 mBar (рис. 2, *c*), а количество выделив-

шегося изо льда газа $n_{3596-3698} < 0.0025$ mM/l. Меньшее давление в пробах по сравнению с пробоотбором сезона 58-й РАЭ можно объяснить уменьшением доли газов, выходящих из приповерхностной области керна либо растворенных в буровой жидкости, загрязняющей керна. В процессе очистки вместе с загрязненным поверхностным слоем керна удалялись и адсорбированные газы. Таким образом, низкое давление является следствием оптимизации процесса пробоотбора — использования только природного льда (без фрагментов льда из замерзшей в скважине воды), механического удаления поверхностного слоя керна с загрязнением, тщательной очистки гексаном контейнера для керна от следов буровой жидкости.

При последующем анализе образцов газовых проб для удаления химически активных и тяжелых газов использовали криосорбционный поглотитель. Исследуемый газ пропускали через ловушку с активированным углем объемом около 10 cm³, охлажденную до температуры жидкого азота. В результате большая часть газов воздушной смеси сорбировалась на поверхности активированного угля. Только легкие благородные газы — гелий и неон — не поглощались ловушкой. Далее, газ поступал через дозирующий натекагель в масс-анализатор. Калибровка масс-спектрометра ФТ-1 осуществлялась с помощью эталонной газовой смеси, содержащей 1.5% ¹H₂, 1.5% ⁴He, 4% CO₂, 30% CH₄, остальное N₂. Измерения исследуемого образца чередовались с измерениями эталонной пробы и с измерениями холостой пробы, когда регистрировался спектр остаточного вакуума в масс-анализаторе при закрытом вентиле-натекателе.

Описанная выше оптимизация процесса пробоотбора и методика измерений позволили примерно в 1000 раз уменьшить содержание загрязнителя пробы — фреона — и существенно снизить содержание фоновых газов воздуха: азота, кислорода и паров воды. Линии фреона в спектрах газовых проб с глубин 3596–3698 м стали практически незаметны, тогда как отчетливо проявилась линия ⁴He (рис. 3, *b*).

Содержание водорода и гелия в вакуумной камере определяли по разности интенсивностей соответствующей линии в пробе и фоновым значением линии в камере. Коэффициент пересчета разности интенсивностей линии в количество газа вычисляли нормировкой значения разности на известное содержание газа в эталонной пробе (1.5 vol.% водорода и 1.6 vol.% гелия при давлении пробы 100 mBar).

Содержание гелия в вакуумной камере в момент измерения проб ${}^4\text{He}(VC) = 10^{-4}$ nM/l (для пробы керна 3596) на порядок превышало фоновые значения вакуумной камеры ${}^4\text{He}(BG) < 10^{-5}$ nM/l, полученные при закрытом натекателе. В измерениях водорода наоборот, фоновые значения $\text{H}_2(BG) < 6 \cdot 10^{-3}$ nM/l превышали измеряемую величину $\text{H}_2(VC) = 10^{-3}$ nM/l. Высокий фон водорода в камере, возможно, связан как с присутствием водорода в материалах самой вакуумной камеры, так и с образованием молекулярного водорода при ионизации органических молекул и воды, находящихся в исследуемой газовой смеси.

Погрешность определения содержания водорода и гелия в пробах определяли как дисперсию в серии повторяющихся измерений (5 повторений) разности интенсивностей соответствующей линии в эталонной пробе и фоновым значением линии в камере. Разность интенсивностей между эталонной пробой и фоновым значением для линии гелия в относительных единицах составила 92.3 ± 3.8 , тогда как для линии водорода 341 ± 19 . В результате относительная погрешность определения гелия составила 4.1% от измеряемой величины, а погрешность измерения водорода 5.5%. Достаточно большие погрешности измерений, возможно, связаны с техническими проблемами, такими как нестабильность интенсивностей пиков масс-спектров из-за утечек в вакуумных соединениях, нестабильность сорбционной способности активированного угля, нестабильности газового потока при открытии и закрытии натекателя, нестабильность электроники, погрешности измерения давления в камере (использовался датчик Пирани, показания которого зависят от состава газа и температуры).

Для увеличения чувствительности прибора в процессе измерений натекатель регулировали так, чтобы давление в камере масс-спектрометра поддерживалось на уровне $2.6 \cdot 10^{-6}$ mBar. Поскольку сложно определить точный состав поглощенной активированным углем части пробы, то в измерениях с помощью масс-спектрометра ФТ-1 были найдены относительные, а не абсолютные значения содержания гелия и молекулярного водорода в пробах. Производили сопоставление интенсивностей массовых пиков от рабочих проб с линиями от эталона и линиями воздуха. Анализ был сделан исходя из того, что газовая смесь как эталона, так и рабочих проб близка к воздушной, и поэтому логично предположить, что во всех случаях активированный уголь поглощает приблизительно одинаковую объемную часть сорбируемых газов. Из-за значительной погрешности определения содержания газов не удалось составить достоверный

глубинный профиль, однако было найдено среднее значение для диапазона глубин 3596–3698 m: для гелия — $0.063 \pm 0.015\%$, для водорода — $0.34 \pm 0.12\%$. Погрешности рассчитаны как среднее отклонение измеряемого значения от величины среднего содержания, найденного в измерениях пяти проб с исследуемого диапазона глубин.

Из полученных величин можно восстановить отношение $\text{H}_2/{}^4\text{He} = 5.4 \pm 1.9$. Попавшие в вакуумную камеру газы — часть газовой смеси, которая не абсорбировалась на поглотителе. Чтобы убедиться в том, что измеренный водород не появляется в процессе ионизации и не был привнесен в пробы искусственным образом в процессе отбора (к примеру, из масла вакуумного насоса), была исследована проба газа, полученная из керна льда с глубины 2245 m (33-я РАЭ), взятого из кернохранилища. В процессе длительного хранения концентрация водорода в этом керне, приходя в равновесие с окружающим воздухом, составила порядка 0.27 nM/l [8], что находится на уровне фоновых значений.

Заключение

Разработана неразрушающая методика отбора легких газов из ледяных кернов, которая заключается в следующем. Использование больших фрагментов керна позволяет обеспечить большую сохранность газов в процессе приготовления и проведения процедуры отбора проб по сравнению с технологией фрагментации керна льда на маленькие сегменты. Механическая очистка поверхности керна позволяет на несколько порядков снизить концентрацию газов-загрязнителей, содержащихся в буровой жидкости и приповерхностном слое керна. Для оценки содержания водорода необходимо использовать как природный лед атмосферного, так и конжеляционного происхождения.

Данная методика была впервые применена во время работ 58-й РАЭ (2012–2013 гг.) на ст. „Восток“ (керны льда с интервала глубин 3457–3484 m) и была усовершенствована в сезон 59-й РАЭ (2013–2014 гг.) с использованием кернов льда в интервале глубин 3596–3698 m.

Для очистки газовой смеси в процессе измерений на масс-спектрометре ФТ-1 была использована технология криосорбции на активированном угле при температуре жидкого азота. В результате в пробах были обнаружены концентрации гелия $0.063 \pm 0.015\%$ и молекулярного водорода $0.34 \pm 0.12\%$. Исследования водорода и изотопов гелия в ледяных кернах из скважины над оз. Восток продолжаются.

Авторский коллектив выражает благодарность своим коллегам, которые бескорыстно помогали в проведении исследований, и без их помощи данная работа была бы невозможной: С.Н. Клямкину (МГУ), Б.М. Дубенскому (ЦФТИ), А.И. Ясинецкому (ЦФТИ), Р.П. Дмитриеву (ПИЯФ НИЦ КИ), И.М. Лазебнику (ПИЯФ НИЦ КИ), А.А. Екайкину (ААНИИ), А.А. Елисееву (МГУ), В.С. Ефимченко (ИФТТ), А.С. Антонову (ИФТТ).

Список литературы

- [1] *Lollar B.S., Onstott T.C., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J.* // Nature. 2014. Vol. 516. P. 379–382.
- [2] *Holland G. et al.* // Nature. 2013. Vol. 497. P. 357–362.
- [3] *Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N.* Helium Isotopes in Nature. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 97–190.
- [4] *Масолов В.Н., Попов С.В., Лукин В.В., Попков А.М.* // ДАН. 2010. Т. 433. № 5. С. 693–698.
- [5] *Strauss H.L., Chen Z., Loong C.K.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 7177.
- [6] *Satoh K., Uchida T., Hondoh T., Mae S.* // Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol. 1996. Vol. 10. P. 73–81.
- [7] *Crank J.*, The mathematics of diffusion. Oxford University press, 1975. P. 69–89.
- [8] *Jean-Baptiste P., Raynaud D., Mantsi F., Sowers T., Barkov N.* // CR Acad. Sci. Paris, 1993. Vol. 316. P. 491–497.
- [9] *Екайкин А.А. и др.* // Проблемы Арктики и Антарктики. 2009. Т. 3. С. 37–48.