

VIII.77.2.), междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 144 и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант НШ-3929.2014).

Литература

1. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. С.236.
2. Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. NY: Marcel Dekker. 1998. P.705.
3. Левин И.В., Глазков О.В., Полтавский Д.А. Оценка граничных условий применимости технологий транспорта нефтяного газа в виде гидратов на нефтегазовых месторождениях в условиях многолетнемерзлых пород // Нефтяное хозяйство. 2011. № 3. С. 66-69.
4. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. XIII. №3. С. 70-79.
5. Алиев А.М., Юсифов Р.Ю., Кулиев А.Р., Юсифов Ю.Г. Применение методики гидратообразования для оценки обессоливания воды // Прикладная химия, 2008, т.81, №. 4, с. 550-553.
6. Семенов А.П., Винокуров В.А. Разделение смесей метан-пропан с помощью процессов гидратообразования // Технологии нефти и газа. 2009. №6. С. 43-47.
7. Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Нестеров А.Н., Решетников А.М., Щипанов В.П. Рост газовых гидратов в эмульсии вода/масло по данным метода дифференциального термического анализа // Известия вузов. Нефть и газ. 2014. №2. С. 82-88.
8. Заводовский А. Г., Мадыгулов М. Ш., Решетников А. М. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12 // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1845–1850.
9. Власов В.А., Заводовский А.Г., Нестеров А.Н., Решетников А.М., Ширшова А.В., Пульдас Л.А., Данько М.Ю. Гидратообразование при термоциклировании образцов дисперсного льда по данным метода ядерного магнитного резонанса // Вестник Тюменского Государственного университета. 2011. №7. С. 73-81.
10. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Феклистов В.Н. Гидратообразование газов в присутствии добавок поверхностно-активных веществ // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. № 1-2. С. 97-102.
11. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Драчук А.О., Молокитина Н.С., Решетников А.М. Образование гидратов пропана в замороженной сухой воде // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 10. С. 1552-1558.
12. Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science. 1996. Vol. 273. P. 1843-1848.

МЕТАН В МЕРЗЛЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДАХ ЗАПАДНОГО ЯМАЛА

И.Д.Стрелецкая¹, А.А.Васильев², Г.Е.Облогов², Б.Г. Ванштейн³,
В.А.Федин¹, Н.А.Задорожная¹

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: irinastrelets@gmail.com;

²Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия

³ФГУП ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург, Россия

Обсуждаются новые результаты анализов по количеству и генезису метана, извлеченного из голоценовых и плейстоценовых сингенетических ледяных жил (ПЖЛ), двух типов пластового льда и четвертичных отложений около п/с станции Марре - Сале, Западный Ямал. Количество метана в воздушных пузырьках ПЖЛ разного возраста показали близкие значения (не более 0.8рm). Концентрация метана в пластовом льде изменяется от 0.2 до 23.4рm. Значения изотопов ¹³C-CH₄-70,5‰ и D-CH₄-326‰ по метану характерны для газа, образующегося при участии жизнедеятельности бактерий.

METHANE IN PERMAFROST AND THE GROUND ICE IN THE WEST YAMAL

I.D.Streletskaia¹, A.A Vasiliev², G.E Oblogov², B.G. Vanshtein³,
V.A.Fedin¹, N.A.Zadorozhnaya¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; irinastrelets@gmail.com ;

²Earth Cryosphere Institute SB RAS, Tyumen, Russia

³ All Russian Institute of ocean geology and mineral resources, S-Petersburg, Russia

Discussed the new data of origin and quantity methane entrapped in Holocene and Pleistocene syngenetic ice wedges (SIW), two types of intrasedimental ground ice (IGI) and Quaternary sediments near Marre-Sale weather station, West Yamal, Russia is discussed. Methane values in gas bubbles of SIW show close the range ice (not more 0.8pm). Concentration of methane in IGI is varies between 0.2 to 23.4pm. Our data of isotopic measurements of the $^{13}\text{C}-\text{CH}_4-70,5\%$, and $\text{D}-\text{CH}_4-326\%$ in methane are typical for gas formed with the participation of vital functions of bacteria.

В криолитозоне законсервировано значительное количество газов, в первую очередь метана. Количество метана в мерзлых отложениях зависит от возраста, генезиса и состава толщ [3,4]. Газы находились в отложениях до промерзания и сохранились в пузырьках во льду и поровом пространстве пород после промерзания. Воздушные включения в подземных льдах и многолетнемерзлых породах, являются индикатором условий криогенеза, а количество и состав газовых включений могут отражать изменения природы Арктики в прошлом. О высоком содержании метана в криогенной толще свидетельствуют результаты бурения промысловых и параметрических скважин на полуострове Ямал [1,6]. Предполагается, что продуцирование и концентрации метана в отложениях подозерных таликов, содержащих минерализованные воды, их неравномерное промерзание, могут являться причиной взрывов и образования глубоких кратеров в районах Севера [8]

Крупные залежи подземных льдов характерная составляющая четвертичных разрезов не только континентальной части Западной Арктики, но и прилегающего шельфа. Пластовые льды (ПЛ) встречаются в виде линз мощностью до 50 м и протяженностью до нескольких сотен метров. Полигонально-жильные льды (ПЖЛ), мощность которых достигает 15 м, а ширина по верху 1-4 м, образуют решетку размером от 10 до 30 м.

ПЖЛ и ПЛ содержат газовые включения виде воздушных пузырьков. Газ попадает в ПЖЛ из воздуха, со снегом и талой весенней водой. Вытянутые удлиненные цепочки пузырьков воздуха диаметром до 1 мм равномерно распределены в жильном льду и формируют характерную слоистую вертикальную текстуру. ПЛ содержат пузырьки диаметром до 5 мм. Газы, законсервированные в пузырьках, были растворены в воде или находились в порах породы до начала промерзания. Форма пузырьков в ПЛ сферическая, они неравномерно распределены во льду, а газ в них находится под давлением.

Полярная станция Марре-Сале находится в зоне сплошного распространения криогенных пород (многолетнемерзлых и охлажденных). Мощность мерзлой толщи в районе станции составила для морской террасы около 90м, для современной морской лайды 40м. Ниже мерзлых пород залегают отрицательно температурные, пластичные, не содержащие льда породы, а на глубинах 12,0 – 60,0 м, к прослоям разнотермических песков в глинах приурочены редкие линзы криопэггов. Среднегодовые температуры пород изменяются от -2,5 до -6,0⁰С в различных ландшафтах. Обрывистые морские берега высотой 15-30 м сложены неоплейстоценовыми и голоценовыми отложениями морского и континентального генезиса рис. 1.

Голоценовые ПЖЛ имеют четкую клиновидную форму, часто надстраивают более древние жилы или проникают в более древние отложения. Крупные ПЖЛ нижнего яруса шириной по верху 1,5-4,0 м и высотой 7-10 м образуют решетку со стороной полигона 10-20 м. ПЖЛ имеют хорошо выраженные пояски, которые около жил сильно изгибаются вверх. Концы жил входят в льдистые прибрежно-морские

отложения (ПЛ I) или малольдистые глины, ветвятся и изгибаются в различных направлениях. ПЛ I (рис. 1) представляет собой ледогрунтовую линзу мощностью 3-10 м и протяженностью более 800 м. В ледогрунтовой толще, там, где лед содержит незначительную примесь минеральных включений, можно наблюдать пузырьки диаметров 1-2 мм округлой и вытянутой формы, газ в которых находится под давлением. Многочисленные пузырьки распределены во льду равномерно, что придает льду белый цвет.

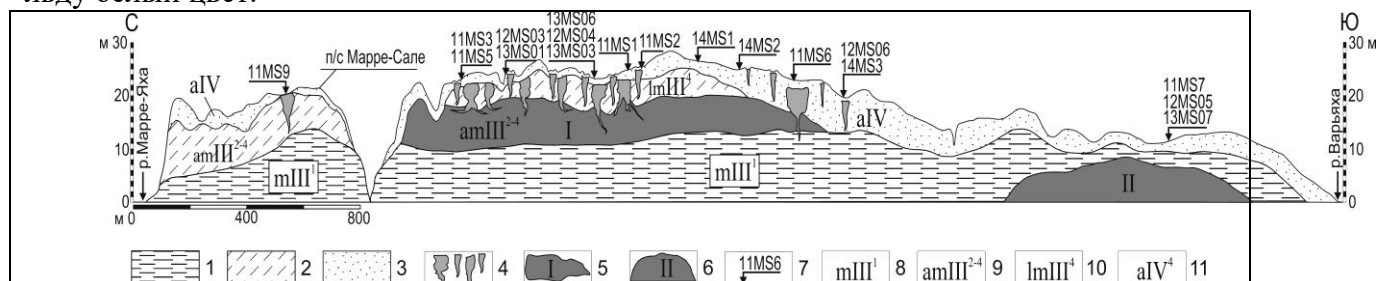


Рис. 1. Обобщенный разрез берегового обрыва в районе п/с Марре-Сале. 1 – глины и суглинки; 2 – супеси; 3 – пески; 4 – полигонально-жильные льды (показаны вне масштаба); 5 – пластовые льды первого типа (ПЛ I); 6 – пластовые льды второго типа (ПЛ II); 7 – место расчистки и номер. Геолого-генетические комплексы отложений и их индексы: 8 – морские верхнеплейстоценовые; 9 – аллювиально-морские верхнеплейстоценовые; 10 – озерные верхнеплейстоценовые; 11 – аллювиальные голоценовые.

В пластовом льду второго типа (ПЛ II) многочисленные пузырьки газа неравномерно распределены в массиве льда (рис. 1). Лед черного цвета за счет большого количества включений черной взвеси, частичек торфа, глины, железистых песков и минералов, но там, где во льду, пузырьки образуют скопления, лед приобретает белый цвет. Газ в округлых пузырьках диаметром 1-5 мм находится под давлением.

Образцы льда для определения газового состава были взяты из разновозрастных ПЖЛ, ПЛ I и ПЛ II, вмещающих и перекрывающих льды отложений. 42 монолита весом 1000-1500 г льда и мерзлых пород были вырублены из стенки берегового обрыва и в мобильных холодильниках переправлены в лабораторию литологии и геохимии ФГУП "ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга" (г. Санкт-Петербург). В полевых условиях 58 монолитов дегазированы в 150 мл шприцах, а газ собран методом «head space» [7].

Дегазация льда в лаборатории проводилась с помощью установки СУОК-ДГ. Наиболее газонасыщенными оказались образцы льда из голоценовых ПЖЛ: из 210 г - 230 г образцов льда извлекалось более 21-23 мл газов, меньше всего газа извлекалось из мерзлых песков 13-15 мл из 300 г образца. Определение компонентного состава газов из продегазированных проб льда проводилось методом газовой хроматографии на установке с пламенно-ионизационным детектором SHIMADZU 2014. Для образцов газа с высоким содержанием метана в пробе в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (г. Москва) в лаборатории геохимии углерода на изотопном масс-спектрометре (в конфигурации GC-C-IRMS) определены значения изотопов $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ (8 определений). Определение значений изотопа водорода в метане из пузырьков льда по 6 образцам проведено в лаборатории Isolab B.V., Нидерланды, D vs. SMOW. В лаборатории Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (г. Пущино) в 58 образцах, отобранных методом «head space», измерено содержание метана, которое проводилось на газовом хроматографе ХПМ.4 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором.

Пузырьки во льдах содержат углеводородные (больше всего метана) и не углеводородные газы (азот, кислород, углекислый газ, водород и др.) (табл. 1).

Таблица 1. Содержание и свойства газов в подземных льдах и атмосферном воздухе в районе Марре-Сале (в скобках количество определений).

Содержание и свойства газов в подземных льдах					Атмосфера Земли
Генезис/возраст льда	ПЖЛ голоценовые	ПЖЛ неоплейстоценовые	ПЛ I	ПЛ II	
Пузырьки, мм	1-2	1-2	1 4	5	
Форма пузырьков	вытянутые по вертикали	вытянутые по вертикали	круглые	круглые	
Содержание газа	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	
Общее, мл/кг*	129	85	87,4	92,2	75-40***
N ₂ (%) (12)	83	80	82	82	78
O ₂ (%) (12)	17	14,0	12,6	16,0	21,0
H ₂ S (%) (12)	0, 7	0,16	0,15	0,17	
CO ₂ (%) (12)	0,64	0,97	0,80	0,62	0,03
CH ₄ ppmV (43)*	356	489	6076	6117	
CH ₄ ppmV (23)**	97	105	1084		2
¹³ C(CH ₄)(‰)* (8)			-66,1	-68,7	-54,5
¹³ D(CH ₄)(‰)* (6)			-231	-259	-145,0

* газ извлечен в лабораторных условиях из монолитов льда

**газ извлечен в полевых условиях методом headspace

*** Meteoric ice values range between 75 and 140mlkg⁻¹[9]

Общее содержание газа в голоценовых ПЖЛ составляет 129,1мл/кг, поздненеоплейстоценовых ПЖЛ - 85,0 мл/кг, в ПЛ II – 92,2 мл/кг, а в ПЛ I оно составляет 87,4 мл/кг. Содержание неуглеводородных газов (N₂, O₂, CO₂, H₂S) во всех типах льда изменяется в небольших диапазонах. Из углеводородных компонентов в воздушных пузырьках преобладает метан, его на порядок больше всех остальных углеводородных газов. Метан во льду распределен неравномерно, разница в содержании метана в зависимости от насыщенности льда пузырьками может различаться в сотни раз. Больше всего метана выделено из черного монолитного пластового льда (II), где его количество достигало 23352ppm, в среднем составляя 6117ppm. В пузырьках, заключенных в слоистом пластовом льде первого типа (I), содержание метана изменялось в диапазоне от 85ppm до 17113ppm, в среднем показывая значения 6076 ppm. На порядок меньше метана содержится в пузырьках голоценовых (средние значения 356ppm) и неоплейстоценовых (средние значения 489ppm) ПЖЛ.

Во вмещающих ПЖЛ отложениях метана содержится в несколько раз меньше. Пески и супеси, вмещающие голоценовые сингенетические ПЖЛ, содержат в среднем 79ppm метана, а в супесях, вмещающих верхнеплейстоценовые сингенетические ПЖЛ, содержание метана достигает 460ppm, при средних значениях 187ppm. Больше всего метана выделено из песчаных и глинистых минеральных включений в ПЛ I, где среднее количество метана составило 3330ppm. Столько же метана содержалось в перекрывающих пластовые льды второго типа глинистых морских отложениях (в среднем 2584ppm) [2].

Малое количество метана в образцах из ПЖЛ не позволили определить значения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и водорода по метану. Значения изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ из газовых включений пластовых залежей изменялись от -58,1‰ до -71,4‰, а значения $\text{D}(\text{CH}_4)$ по метану изменялись от -231‰ до -326‰.

Обсуждение результатов. С процессами, протекающими в анаэробной среде, связано относительно высокое содержание метана в ПЖЛ и вмещающих их отложениях. Изучение дисперсных отложений вмещающих ПЖЛ показало, что их формированию сопутствовала восстановительная обстановка. Количество метана определяется количеством захороненной органики в сингенетически промерзавших осадках. Отложения накапливались и сразу промерзали в условиях заозеренной равнины, периодически заливаемой паводковыми и морскими водами, насыщенными растворенной органикой. На связь с морем указывает высокая засоленность нижней части пачки озерных отложений (до 0,32%) и соотношение ионов воднорастворимых солей, среди анионов преобладает хлор (62%), среди катионов натрия (48,2%). Осадконакопление сопровождалось ростом сингенетических ПЖЛ в условиях суровых зим, на что указывают легкий состав стабильных изотопов кислорода и водорода [5].

Супесчаные прослои в ПЛ I и перекрывающие ПЛ II глины содержат большое количество органики ($\text{C}_{\text{орг}}=0,56-0,84$) и засолены. Седиментации сопутствовала восстановительная обстановка, присутствие минерала марказита (FS_2) в черном ПЛ II - показатель сероводородного загрязнения в застойных условиях мелких озер и лагун, слабо связанных с морем [5]. Такие условия характерны для отложений мелководного шельфа и лайд, куда реками выносятся осадки с большим количеством органики. Здесь разложение большого количества органики идет без доступа кислорода. Количество метана извлекаемого из современных морских осадков со дна Карского моря около побережья Западного Ямала такое же или несколько меньше [10].

Результаты изотопно-спектрометрического анализа метана $\delta\text{C}^{13}(\text{CH}_4)$, из газовых включений ПЛ в районе Марре-Сале, свидетельствуют о его бактериальном происхождении (-58,1‰ -71,4‰) *in situ* (табл. 1). Природный газ из месторождений (мантийный) тяжелее и имеет значения изотопного состава $\delta\text{C}^{13}(\text{CH}_4)$ -43-50‰ [1]. На то, что источником метана не является метан из нижележащих продуктивных пластов Ямала, указывает и значение $\text{D}(\text{CH}_4)$ в диапазоне -326 ‰ - 231‰ в ПЛ рис. 2.

Для термокаталитических газов значения $\text{D}(\text{CH}_4)$ больше -250‰. Результаты изотопного анализа метана, отобранного из «газовыделяющих» слоев на глубинах 20-130 м на Бованенковском месторождении, меньше -70‰, что предполагает общий генезис газа во льдах и газосодержащих пластах мерзлых пород [1].

Подземные льды в районе Марре-Сале формировались при промерзании воды в различных условиях, что отразилось на количестве метана во льду, изотопном и химическом составе газа и льда. Растворимость метана в воде в сотни раз меньше растворимости углекислого газа, но при повышении давления она увеличивается. При промерзании метан вместе с другими растворенными газами захватывается льдом и сохраняется в пузырьках и поровом пространстве пород. Отложения, накапливались в условиях морского бассейна, где они также насыщались метаном. На то, что

промерзание шло быстро, указывает неравномерное распределение пузырьков, в которых газы находятся под давлением.

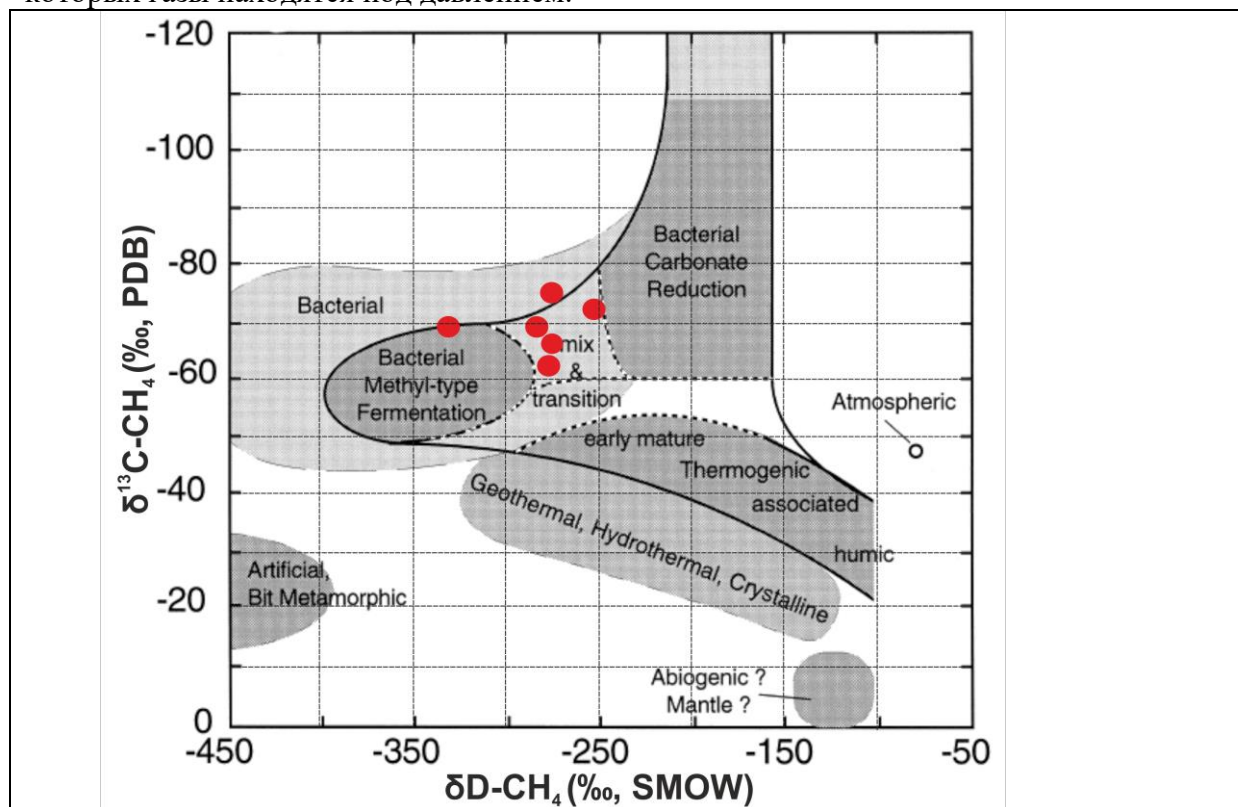


Рис. 2. Изотопный состав углерода по метану (^{13}C) и дейтерия по метану (D) из пузырьков газа в пластовых льдах I и II типа красные точки на диаграмме соотношения изотопного состава метана в зависимости от генезиса газа [11].

Изотопный состав метана однозначно показывает на его бактериальное происхождение и образование *in situ*. По значениям изотопов углерода по метану газ в ПЛ похож на «флюидопроявления» из верхней 130 м мерзлой толщи четвертичных отложений Бованенковского месторождения. Подтверждается, что многолетнемерзлые породы в зоне их сплошного распространения не способствуют миграции метана и являются надежным экраном на пути глубинного метана из продуктивных пластов с более тяжелыми значениями изотопов углерода и дейтерия по метану [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 16-05-00612.

Литература

1. Бондарев В.Л., Миротворский М.Ю., Зверева В.Б., Облеков, Г.И., Шайдуллин Р.М., Гудзенко В.Т. Газогеохимическая характеристика надсенноманских отложений полуострова Ямал (на примере Бованенковского нефтеконденсатного месторождения) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2008, 5, с. 22-34.
2. Васильев А.А., Стрелецкая И.Д., Мельников В.П., Облогов Г.Е. Метан в подземных льдах и мерзлых четвертичных отложениях западного Ямала // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2015, том 465, № 5, с. 604–607.
3. Ривкина Е.М., Гиличинский Д.А. Метан как палеоиндикатор генезиса и динамики мерзлых толщ // Литология и полезные ископаемые, 1996, № 4, с. 183–193.
4. Ривкина Е.М., Гиличинский Д.А., Федоров-Давыдов Д.Г., Ривкин Ф.М., Щербакова В.М. Закономерности распределения парниковых газов в вечномерзлых породах // Материалы Первой конференции геокриологов России, Москва 3-5 июня 1996, М., МГУ, 1996, кн. 4, с. 157-162.
5. Стрелецкая И.Д., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Матюхин А.Г. Изотопный состав подземных льдов Западного Ямала (Марре-Сале) // Лед и снег, 2013, №2 (122), с. 83-92.

6. Строение и свойства пород криолитозоны южной части Бованенковского газоконденсатного месторождения. Отв. Ред. Е. М. Чувиллин, 2007, М., ГЕОС, 137 с.
7. Alperin M.J., Reeburgh W.S. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation // Appl. Environ. Microbiol., 1985, vol. 50, p. 940–945.
8. Leibman M.O., Kizyakov A.I., Plehanov A.V., Streletskaaya I.D. New permafrost feature: deep crater in Central Yamal, West Siberia, Russia as a response to local climate fluctuations // Geography, environment, sustainability, 2014, том 7, № 04, с. 68-80.
9. Martinerie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J. M., and Mazaudier, D. Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice, Earth Planet // Sci. Lett., 1992, 112, 1–13.
10. Portnov, A., J. Mienert, and P. Serov. Modeling the evolution of climate-sensitive Arctic subsea permafrost in regions of extensive gas expulsion at the West Yamal shelf // J. Geophys. Res. Biogeosci., 2014, 119, doi:10.1002/2014JG002685.
11. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology, 1999, 161, 291–314.

МЕТАН В ПОЗДНЕПЛЕЙСТОЦЕНОВОМ ЛЕДОВОМ КОМПЛЕКСЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ (МАМОНТОВА ГОРА)

Чербунина М.Ю., Брушков А.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Россия,
e-mail: cherbuninamariya@gmail.com

В статье представлены результаты измерения метана в ледовом комплексе и свойства пород обнажения Мамонтова гора, Центральная Якутия. Проведено сравнение двух методик определения содержания метана. Среднее содержание метана в подземных льдах и вмещающих их мерзлых сингенетических супесчано-суглинистых отложениях позднеплейстоценового возраста составляет 143,9 (макс. 767) ppmv и 180,23 (макс. 889) ppmv соответственно, а в подстилающих о неогеновых и среднеплейстоценовых песках максимальные концентрации достигают 13262 ppmv.

METHANE IN THE LATE PLEISTOCENE COMPLEX OF THE CENTRAL YAKUTIA (MAMMOTH MOUNTAIN)

Cherbunina M.Yu, Brouchkov A.V.

Lomonosov Moscow State University, Russia, *e-mail: cherbuninamariya@gmail.com*

The article presents the results of methane measurements and soil properties at Mammoth Mountain outcrop, Central Yakutia. A comparison of two methods for determining methane content was done. The average methane content in the underground ice and frozen syngenetic silt-loam sediments of Late Pleistocene age is 143.9 (max. 767) ppmv and 180.23 (max. 889) ppmv, respectively, and the maximum concentration of the underlying Neogene and Middle Pleistocene sands reach 13262 ppmv.

Введение. Вечная мерзлота является значительным резервуаром метана, его распределение по стратиграфическим горизонтам обусловлено условиями накопления и промерзания отложений, а сам метан может выступать в роли палеоиндикатора криогенеза и мерзлотных условий. Распределение метана по толще неоднородно, выделяются толщи с отсутствием или со следовым содержанием метана, которые могут подстилаться или перекрываться метаносодержащими породами. Таким образом, можно говорить, что после промерзания многолетнемерзлых пород (ММП) не происходит перераспределение метана по разрезу за геологическое время [1,3,4,8]. В то