

doi: 10.24412/2687-1092-2024-11-581-587



## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ МЕТАНА В ОБРАЗЦАХ ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДОВ КАК КЛЮЧ К ПОНИМАНИЮ СОСТОЯНИЯ МЕТАНОВОГО ЦИКЛА

✉ Семенов П.Б.<sup>1</sup>, Киль А.О.<sup>1</sup>, Шатрова Е.В.<sup>1,2</sup>, Белова Н.Г.<sup>3</sup>, Левочкина О.В.<sup>4</sup>, Лейбман М.О.<sup>4</sup>, Облогов Г.Е.<sup>4</sup>, Хомутов А.В.<sup>4</sup>, Стрелецкая И.Д.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ «ВНИИОкеангеология», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, географический ф-т, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт криосферы Земли ТЮМНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

✉ p.semenov@vniio.ru

В работе показано, что использование данных по молекулярному составу УВГ позволяет дифференцировать обстановки, представленные образцами подземных льдов с точки зрения цикла метана (метаногенез/метаноокисление). Согласно данным стабильно-изотопного состава метана все изученные образцы характеризуются доминированием ацетатного пути метаногенеза, свойственного пресноводным (бессульфатным) обстановкам. Наблюдаемое «смещение» значений  $\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4$  в отрицательную область, вероятно, обусловлено низкими температурами метаногенеза в обстановках, предшествовавших промерзанию.

Ключевые слова: подземные льды, растворенное органическое вещество, диоксид углерода, инкубационные эксперименты, биоразлагаемый органический углерод

**Введение.** Состояние криолитозоны в условиях меняющегося климата представляет огромный научный и хозяйственный интерес. Количество углерода, погребенного в толще многолетнемерзлых пород (ММП) по оценкам ряда исследователей может превышать его содержание в современной атмосфере в 2 раза и более [Schuur et al., 2008]. Потепление климата способствует оттаиванию ММП и, как следствие, высвобождению захороненного органического вещества (ОВ) в современный биогеохимический цикл углерода [McCalley et al., 2014; Dean et al., 2018]. Мобилизация реликтового ОВ в современный цикл углерода может послужить причиной эмиссии в атмосферу дополнительной порции углеродсодержащих парниковых газов: метана ( $\text{CH}_4$ ) и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ). Это обстоятельство, в свою очередь, может обеспечить запуск так называемой положительной обратной связи, способствующей ускорению темпов потепления климата [Schuur et al., 2015; McGuire et al., 2018; Heinz et al., 2018; Natali et al., 2019]. Кроме того, хорошо известно, что мерзлые толщи, в частности подземные льды, вмещают в себя значительное количество уже «готового» метана в виде пузырьков газа и раствора. [Vasiliev et al., 2019; Streletskaia et al., 2018]. В работе рассматриваются данные по распределению концентраций метана и углеводородных газов  $\text{C}_2^+$  (УВГ), а также стабильно-изотопных характеристик  $\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ). Использование диагностических диаграмм позволяет систематизировать данные по молекулярному составу и изотопным характеристикам, а также выявить общие тренды в цикле метана на примере образцов изученной коллекции подземных льдов.

**Район работ и материалы исследований.** Коллекция образцов подземных льдов, для которой был выполнен анализ молекулярного состава УВГ  $\text{C}_1\text{-C}_5$  и стабильно-изотопного отношения углерода ( $\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4$ ), включала 11 образцов, значения  $\delta\text{D} - \text{CH}_4$  были измерены в 8 образцах. Все образцы задействованной коллекции были отобраны в обнажении, в стенке термоцирка 5 (рис. 1) на территории научно-исследовательского стационара «Васькины Дачи» (центральная часть п-ова Ямал), который на протяжении многих лет служит ключевым объектом мониторинга состояния криолитозоны [Leibman et al., 2019]. Среди отобранных 10 образцов, 6 – пластовые льды (ПЛ), а 5 – полигонально-жильные (ПЖЛ). Все указанные образцы подземных льдов были доставлены в

лабораторию в виде неоттаявших монолитов. Наименования проб включают символы “IW” (ice wedges) – для полигонально-жильных льдов (ПЖЛ) и MTGI (massive tabular ground ice) – для пластовых льдов (ПЛ).



Рис. 1. Карта района опробования

**Материалы и методы.** Углеводородные газы состава C1-C5 (13 компонентов) определяли на газовом хроматографе Shimadzu GC 2014 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с неопределенностью  $\pm 2,5\%$ , CO<sub>2</sub> определяли на газовом хроматографе Shimadzu GC 2014 с детектором по теплопроводности (ДТП) с неопределенностью  $\pm 5\%$  в АЦ ФГБУ «ВНИИОкеангеология». Индекс влажности углеводородных газов определяли по формуле:  $kW = \Sigma(C2-C5) / \Sigma(C2-C5)$  [Abrams et al., 2005]. Основные методологические подходы к газо-геохимическому изучению подземных льдов были сформулированы в предыдущих работах [Semenov et al., 2020; Pismeniok et al., 2022; Semenov et al., 2024].

Измерения стабильно-изотопного состава углерода и водорода  $\delta^{13}C - CH_4$ ,  $\delta D - CH_4$  осуществлялись на масс-спектрометре изотопного отношения Delta V plus, соединенном с газовым хроматографом GC Trace Thermo-Fischer Scientific (Германия) в Центре изотопных исследований Казанского Федерального Университета (КФУ). Неопределенность измерений для значений  $\delta$  составила 0.05 ‰.

**Результаты и их обсуждение.** Данные по значениям измеренных геохимических параметров и описательной статистике указаны в табл. 1.

Изученная коллекция представлена образцами с относительно высокими содержаниями метана. Минимальное значение концентрации CH<sub>4</sub> обнаружено в образце жильного льда IW7R (360 ppm), а максимальное – в образце пластового льда MTGI6L (30719 ppm). Среднее содержание метана по всем образцам составляет 9505.6 ppm, медиана 4847.5 ppm.

В газовой фазе образцов подземных льдов обнаружен метан и УВГ состава C2+, включая этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, изобутилен. В указанном диапазоне концентраций (до 5 ppm) эти компоненты появляются в газовой смеси вследствие микробной активности, сопряженной с метаногнезом, на что указывает наблюдаемая корреляция между концентрацией метана и тяжелых УВГ [Whiticar, 1999; Abrams et al., 2005].

Таблица 1. Молекулярные и изотопные характеристики газовой фазы подземных льдов центрального Ямала (НИС «Васькины Дачи»)

		CH <sub>4</sub> , ppm	УВГ ΣC2-C5, ppm	δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> ,‰ (PDB)	δ <sup>1</sup> D-CH <sub>4</sub> ,‰ (SMOW)
MTGI4L	ПЛ	3690.325	0.40	-77.47	-
MTGI 5R		2753.896	0.30	-79.56	-
MTGI 6L		30719.50	1.14	-74.77	-368.83
MTGI 8L		19345.85	1.45	-68.81	-376.17
MTGI 7L		17843.73	1.10	-71.62	-352.85
MTGI 7R		5308.13	1.11	-70.24	-367.62
8IW	ПЖЛ	1508.13	0.44	-71.93	-
IW 6R		2427.57	0.18	-75.79	-367.52
IW 7R		360.28	0.24	-78.14	-335.37
IW7L		26369.99	1.21	-71.68	-371.17
9IW		2844.82	0.26	-73.19	-379.32
		Ср.значение	8000.66	0.47	-74.70
	Медиана	2636.20	0.25	-74.49	-369.34
	СКО	12294.30	0.50	2.85	19.29
	МИН	360.28	0.18	-79.56	-379.32
	МАКС	30719.50	1.45	-68.81	-335.37

На графике зависимости суммы концентраций УВГ от индекса влажности УВГ (так называемая хэдспейс диаграмма, по *Abrams et al., 2005*) видна тенденция к фракционированию молекулярной смеси УВГ подземных льдов за счет селективного убывания метана вследствие микробного окисления (рис. 2). Образцы пластового льда MTGI7L, MTGI8L, MTGI6L и единственный образец жильного льда IW7L характеризуются признаками нефракционированной (слабофракционированной) смеси УВГ с аномальными концентрациями суммы УВГ C1-C5 (> 15000 ppm) за счет высоких концентраций метана (на рис. 2 отмечены красным овалом). В условиях, предшествующих промерзанию, в обстановках указанной группы образцов, по-видимому, преобладал метаногенез. Остальные образцы, среди которых, четыре пластовых льда (MTGI5R, MTGI4L, MTGI7R, MTGI5R) и четыре – жильных льда (IW9, IW3, IW6R и IW7R) демонстрируют в различной степени выраженные признаки молекулярного фракционирования, что, вероятно, свидетельствует об условиях преимущественного метаноокисления в соответствующих обстановках. В наибольшей степени фракционированием затронуты образцы ЖЛ IW7R и IW3, что подтверждается повышенными значениями коэффициента влажности ( $kW > 0.25 \cdot 10^3$ ). Образцы MTGI5R, MTGI4L, IW9, IW6R образуют на графике компактную группу в диапазоне значений концентрации метана < 5000 ppm и  $kW < 0.15 \cdot 10^3$ . По-видимому, соответствующим обстановкам повышающейся интенсивности метаноокисления, фиксируемого увеличением значений kW. Основываясь на общих закономерностях [Whiticar et al., 1999], можно предположить, что обстановки микробиологического окисления метана формируются преимущественно в аэробных условиях, тогда как обстановки благоприятствующие метаногенезу складываются в анаэробных условиях. Таким образом, специфика молекулярного состава УВГ может быть полезной в отношении палеорекострукций условий формирования льдов с точки зрения цикла метана. Несмотря на то, что, в целом, жильные льды на примере изученной коллекции образцов обнаруживают более глубоко выраженные признаки молекулярного фракционирования смеси УВГ, нельзя сделать однозначный вывод о том, что характер формирования

жильных льдов в целом благоприятствует окислению метана, тогда как пластовые льды преимущественно консервируют обстановки метаногенеза.

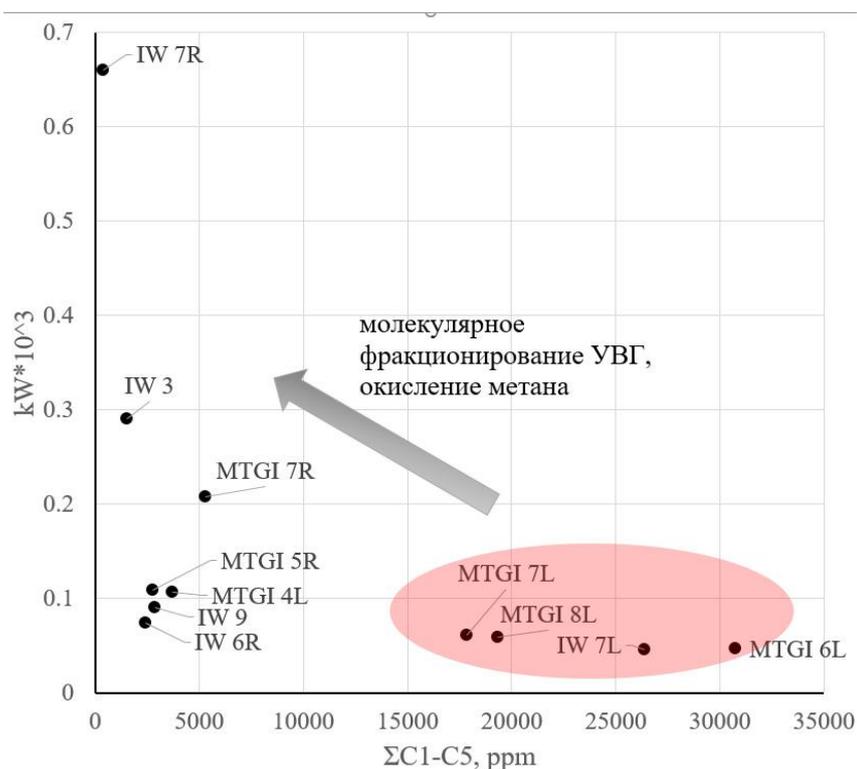


Рис.2. Диаграмма молекулярного состава УВГ (по Abrams et al., 2005). Овалом отмечены образцы с наименее выраженным молекулярным фракционированием

Для диагностики путей метаногенеза мы использовали значения стабильно-изотопных соотношений атомов углерода и водорода в молекуле метана  $\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4$ ,  $\delta\text{D} - \text{CH}_4$ , обобщенные на диаграмме CD, отражающей большой объем эмпирических данных [Whiticar, 1999]. Как следует из рис. 3, все измеренные значения попадают в поле микробного метана, продуцируемого метаногенными археями в строго анаэробных условиях. Диапазон значений dD (от -335 до -379‰) однозначно определяет ацетатный путь метаногенеза, свойственный пресноводным (бессульфатным) обстановкам [Whiticar, 1999]. В сравнении с полем значений на опубликованной диаграмме значения  $\delta^{13}\text{C}$  в метане подземных льдов ( $< -65$  ‰) заметно ниже. Вероятно, это связано с возрастанием кинетического изотопного эффекта при уменьшении температуры, которое проявляется в увеличении фракционирования изотопов углерода в метане в ходе метаногенеза. Вместе с тем, измеренные в рамках этой работы значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана подземных льдов не обнаружили еще более низких значений ( $< -82$  ‰), отмеченных в образцах пластовых льдов НИС «Васькины Дачи» в предыдущих публикациях [Semenov et al., 2020].

**Выводы.** Использование данных по молекулярному составу УВГ позволяет дифференцировать обстановки, представленные образцами подземных льдов с точки зрения цикла метана (метаногенез/метаноокисление), что может представлять большой интерес как для палеореконструкций формирования льдов, так и для изучения подземных льдов как резервуаров криогенно иммобилизованного метана. Распределение проанализированных параметров чрезвычайно вариабельно и указывает на необходимость использования более детальных шкал опробования для более достоверного изучения пространственных закономерностей распределения цикла метана в подземных льдах.

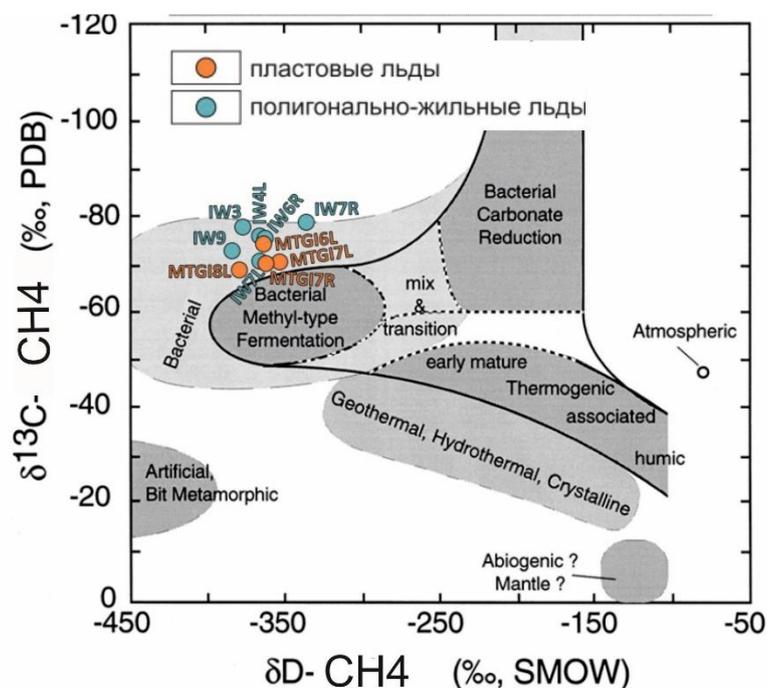


Рис 3. Диаграмма CD

Согласно данным стабильно-изотопного состава метана все изученные образцы характеризуются доминированием ацетатного пути метаногенеза, свойственного пресноводным (бессульфатным) обстановкам. Наблюдаемое «смещение» значений  $\delta^{13}\text{C}$  в отрицательную область по сравнению с полем на диаграмме, вероятно, обусловлено низкими температурами метаногенеза в обстановках, предшествовавших промерзанию.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-27-00123).

## ЛИТЕРАТУРА

Dean J.F., Middelburg J.J., Röckmann T. et al. Methane feedbacks to the global climate system in a warmer world // *Reviews of Geophysics*. 2018. Vol. 56. Is. 1. P. 207-250. doi: 10.1002/2017RG000559

Heinz M., Zak D. Storage effects on quantity and composition of dissolved organic carbon and nitrogen of lake water, leaf leachate and peat soil water // *Water Research*. 2018. Vol. 130. P. 98-104. doi: 10.1016/j.watres.2017.11.053

Koch K., Knoblauch C., Wagner D. Methanogenic community composition and anaerobic carbon turnover in submarine permafrost sediments of the Siberian Laptev Sea // *Environmental Microbiology*. 2009. Vol. 11. P. 657–668. doi: 10.1111/j.1462-2920.2008.01836.x.

Leibman M.O., Khomutov A.V. The Vaskiny Dachi station in central Yamal: 30 years of research // *Earth Cryosphere*. 2019. Vol. 23. Is. 1. P. 91–95. doi: 10.21782/KZ1560-7496-2019-191-95 (in Russian)

McCalley C.K., Woodcroft B.J., Hodgkins S.B. et al. Methane dynamics regulated by microbial community response to permafrost thaw // *Nature*. 2014. Vol. 514, 7523 P. 478-481. doi: 10.1038/nature13798

McGuire A.D., Lawrence D.M., Koven C. et al. Dependence of the evolution of carbon dynamics in the northern permafrost region on the trajectory of climate change // *PNAS*. 2018. Vol. 115. Is. 15. P. 3882–3887. doi: 10.1073/pnas.1719903115

Natali S.M., Watts J.D., Rogers B.M. et al. Large loss of CO<sub>2</sub> in winter observed across the northern permafrost region // *Nature climate change*. 2019. Vol. 9. P. 852–857. doi: 10.1038/s41558-019-0592-8

Pismeniuk A., Semenov P., Veremeeva A., He W., Kozachek A., Malyshev S., Shatrova E., Lodochnikova A., Streletskaya I. Geochemical Features of Ground Ice from the Faddeevsky

Peninsula Eastern Coast (Kotelny Island, East Siberian Arctic) as a Key to Understand Paleoenvironmental Conditions of Its Formation // Land. 2023. Vol. 12. Vol. 324, doi: 10.3390/land12020324.

Rivkina E.M., Krayev G.N., Krivushin K.V., Laurinavichyus K.S., Fedorov-Davydov D.G., Kholodov A.L., Shcherbakova V.A., Gilichinskiy D.A. Methane in the permafrost deposits of the northeastern sector of the Arctic // Earth Cryosphere. 2006. Vol. 10. P. 23–41. (in Russian)

Schuur E.A.G., Bockheim J., Canadell J.G. et al. Vulnerability of permafrost carbon to climate change: Implications for the global carbon cycle // Bioscience. 2008. Vol. 58. Is. 8. P. 701–714. doi: 10.1641/B580807

Semenov P., Pismeniuk A., Kil A., Shatrova E., Belova N., Gromov P., Malyshev S., He W., Lodochnikova A., Tarasevich I. et al. Characterizing Dissolved Organic Matter and Other Water-Soluble Compounds in Ground Ice of the Russian Arctic: A Focus on Ground Ice Classification within the Carbon Cycle Context // Geosciences. 2024. Vol. 14. Is. 3, 77. doi: 10.3390/geosciences14030077

Semenov P.B., Pismeniuk A.A., Malyshev S.A., Leibman M.O., Streletskaya I.D., Shatrova E.V., Kizyakov A.I., Vanshtein B.G. Methane and dissolved organic matter in the ground ice samples from Central Yamal: Implications to biogeochemical cycling and greenhouse gas emission // Geosciences. 2020. Vol. 10. Is. 11, 450 doi: 10.3390/geosciences10110450.

Streletskaya I.D., Vasiliev A.A., Oblogov G.E., Streletskiy D.A. Methane content in ground ice and sediments of the Kara Sea coast // Geosciences. 2018. Vol. 8. Is. 12, 434. doi: 10.3390/geosciences8120434

Vasiliev A.A., Melnikov V.P., Semenov P.B., Oblogov G.E., Streletskaya I.D. Methane Concentration and Emission in Dominant Landscapes of Typical Tundra of Western Yamal // Doklady Earth Sciences. 2019. Vol. 485. P. 284–287. doi: 10.1134/s1028334x19030085

## MOLECULAR CHARACTERISTICS OF HYDROCARBON GASES AND ISOTOPIC COMPOSITION OF METHANE IN GROUND ICE SAMPLES AS A KEY TO UNDERSTANDING THE STATE OF THE METHANE CYCLE

Semenov P.B.<sup>1</sup>, Kil A.O.<sup>1</sup>, Shatrova E.V.<sup>1,2</sup>, Belova N.G.<sup>3</sup>, Levochkina O.V.<sup>4</sup>, Leibman M.O.<sup>4</sup>, Oblogov G.E.<sup>4</sup>, Khomutov A.V.<sup>4</sup>, Streletskaya I.D.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Institute of Earth Science, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Tyumen Scientific Centre SB RAS, Earth Cryosphere Institute, Tyumen, Russia

p.semenov@vniio.ru

The paper shows that the use of data on the molecular composition of hydrocarbon gases allows differentiating the environments represented by ground ice samples in terms of the methane cycle (methanogenesis/methane oxidation). According to the data on the stable isotopic composition of methane, all the studied samples are characterized by the dominance of the acetate pathway of methanogenesis, which is typical of freshwater (sulfate-free) environments. The observed "shift" of the  $\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4$  values towards negative is probably due to the low temperatures of methanogenesis in the environments before freezing.

Keywords: *ground ice, dissolved organic matter, carbon dioxide, incubation experiments, biodegradable organic carbon*

### REFERENCES:

Dean J.F., Middelburg J.J., Röckmann T. et al. Methane feedbacks to the global climate system in a warmer world // Reviews of Geophysics. 2018. Vol. 56. Is. 1. P. 207-250. doi: 10.1002/2017RG000559

Heinz M., Zak D. Storage effects on quantity and composition of dissolved organic carbon and nitrogen of lake water, leaf leachate and peat soil water // Water Research. 2018. Vol. 130. P. 98-104. doi: 10.1016/j.watres.2017.11.053

Koch K., Knoblauch C., Wagner D. Methanogenic community composition and anaerobic carbon turnover in submarine permafrost sediments of the Siberian Laptev Sea // *Environmental Microbiology*. 2009. Vol. 11. P. 657–668. doi: 10.1111/j.1462-2920.2008.01836.x.

Leibman M.O., Khomutov A.V. The Vaskiny Dachi station in central Yamal: 30 years of research // *Earth Cryosphere*. 2019. Vol. 23. Is. 1. P. 91–95. doi: 10.21782/KZ1560-7496-2019-191-95 (in Russian)

McCalley C.K., Woodcroft B.J., Hodgkins S.B. et al. Methane dynamics regulated by microbial community response to permafrost thaw // *Nature*. 2014. Vol. 514, 7523 P. 478-481. doi: 10.1038/nature13798

McGuire A.D., Lawrence D.M., Koven C. et al. Dependence of the evolution of carbon dynamics in the northern permafrost region on the trajectory of climate change // *PNAS*. 2018. Vol. 115. Is. 15. P. 3882–3887. doi: 10.1073/pnas.1719903115

Natali S.M., Watts J.D., Rogers B.M. et al. Large loss of CO<sub>2</sub> in winter observed across the northern permafrost region // *Nature climate change*. 2019. Vol. 9. P. 852–857. doi: 10.1038/s41558-019-0592-8

Pismeniuk A., Semenov P., Veremeeva A., He W., Kozachek A., Malyshev S., Shatrova E., Lodochnikova A., Streletskaya I. Geochemical Features of Ground Ice from the Faddeevsky Peninsula Eastern Coast (Kotelny Island, East Siberian Arctic) as a Key to Understand Paleoenvironmental Conditions of Its Formation // *Land*. 2023. Vol. 12. Vol. 324, doi: 10.3390/land12020324.

Rivkina E.M., Krayev G.N., Krivushin K.V., Laurinavichyus K.S., Fedorov-Davydov D.G., Kholodov A.L., Shcherbakova V.A., Gilichinskiy D.A. Methane in the permafrost deposits of the northeastern sector of the Arctic // *Earth Cryosphere*. 2006. Vol. 10. P. 23–41. (in Russian)

Schuur E.A.G., Bockheim J., Canadell J.G. et al. Vulnerability of permafrost carbon to climate change: Implications for the global carbon cycle // *Bioscience*. 2008. Vol. 58. Is. 8. P. 701–714. doi: 10.1641/B580807

Semenov P., Pismeniuk A., Kil A., Shatrova E., Belova N., Gromov P., Malyshev S., He W., Lodochnikova A., Tarasevich I. et al. Characterizing Dissolved Organic Matter and Other Water-Soluble Compounds in Ground Ice of the Russian Arctic: A Focus on Ground Ice Classification within the Carbon Cycle Context // *Geosciences*. 2024. Vol. 14. Is. 3, 77. doi: 10.3390/geosciences14030077

Semenov P.B., Pismeniuk A.A., Malyshev S.A., Leibman M.O., Streletskaya I.D., Shatrova E.V., Kizyakov A.I., Vanshtein B.G. Methane and dissolved organic matter in the ground ice samples from Central Yamal: Implications to biogeochemical cycling and greenhouse gas emission // *Geosciences*. 2020. Vol. 10. Is. 11, 450 doi: 10.3390/geosciences10110450.

Streletskaya I.D., Vasiliev A.A., Oblogov G.E., Streletskiy D.A. Methane content in ground ice and sediments of the Kara Sea coast // *Geosciences*. 2018. Vol. 8. Is. 12, 434. doi: 10.3390/geosciences8120434

Vasiliev A.A., Melnikov V.P., Semenov P.B., Oblogov G.E., Streletskaya I.D. Methane Concentration and Emission in Dominant Landscapes of Typical Tundra of Western Yamal // *Doklady Earth Sciences*. 2019. Vol. 485. P. 284–287. doi: 10.1134/s1028334x19030085