

УДК 550.42

ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОННЫХ ОСАДКОВ
ЗОНЫ ЛИНЕЙНОЙ ДЕПРЕССИИ ЗАПАДНО-КАРСКОЙ СТУПЕНИ© 2025 г. В. С. Севастьянов^{1, *}, В. Ю. Федулова¹, Е. А. Мороз², Е. А. Краснова^{1, 3},
С. Г. Наймушин¹, Н. В. Душенко¹, С. А. Воропаев¹, А. А. Долгонос¹¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия² Геологический институт РАН, Москва, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к печати 22.11.2024 г.

В ходе 89-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2022 г. были отобраны колонки осадков на станциях 7441 и 7444, расположенных в юго-западной части Карского моря. Станция 7444 находилась на крупной субмеридиональной депрессии, под днищем которой были обнаружены газонасыщенные осадочные толщи. На расстоянии 68 км от станции 7444 находилась фоновая станция 7441. Для осадков фоновой станции 7441 соотношение углеводородных газов $C_1/(C_2 + C_3) < 100$ свидетельствовало об их термогенной природе. В осадке на ст. 7441 формирование газовой компоненты в осадке происходило за счет деградации органического вещества (ОВ) и притока термогенных газов, а в осадке ст. 7444 происходил приток биогенного газа, по-видимому, из многолетнемерзлых пород. При этом средняя концентрация CH_4 в осадке ст. 7444 превышала среднюю концентрацию в осадке колонки 7441 в 700 раз, а средние концентрации CO_2 в осадках ст. 7444 и 7441 были сопоставимы. В слое 541–622 см осадка ст. 7444 концентрации CH_4 и CO_2 достигали максимальной величины. О биогенной природе газа в осадке ст. 7444 свидетельствовали низкие значения изотопного состава углерода CH_4 (средняя величина $\delta^{13}C(CH_4) = -99.7\text{‰}$) и высокое отношение $C_1/(C_2 + C_3) \sim 10^2 - 10^4$ в глубоких слоях осадка.

Ключевые слова: Карское море, осадки, органическое вещество, углеводородные газы, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0030157425020053, EDN: DYBEXS

1. ВВЕДЕНИЕ

В морских осадках Арктики захоронено большое количество углерода, которое составляет 10^{15} г [19]. Континентальный шельф играет значительную роль в глобальном цикле углерода, так как большая часть (80%) органического углерода захоронена на шельфе, который составляет 7.6% площади Мирового океана [11]. Диагенез органического вещества (ОВ) приводит к эмиссии метана и CO_2 из морских осадков в водную толщу, а затем в атмосферу, что может вызывать глобальное потепление климата. При этом парниковый эффект от метана в 28 раз сильнее, чем от CO_2 [17]. Повышение температуры вызывает таяние вечной мерзлоты и разложение газогидратов. Температура в Арктике повышается в 4 раза быстрее, чем в среднем по планете [24]. Предполагается, что газогидраты начнут активно разрушаться при повышении температуры придонной

воды на 2 градуса [13]. Освободившиеся газы по разломам мигрируют к поверхности дна, приводя к повышению концентрации углеводородных газов в осадке. Эмиссия природного газа со дна на шельфе арктических морей и выделение газовых пузырей зарегистрированы во многих регионах Арктики [1, 2, 4, 9]. Сейсмоакустические исследования акватории Карского моря выявили наличие газа в структуре осадочного чехла и водной толще [7]. Оказалось, что аномалии типа “яркое пятно” (индикатор скопления газа) на сейсмоакустической записи часто расположены над разломными зонами [4].

В работах [15, 16] было показано, что на шельфе Кореи в бассейне Уллеунг и на шельфе Чукотского моря в морских осадках вблизи области сипов содержится большое количество метана биогенного и термогенного происхождения. Известен ряд работ [12, 18, 21, 22], в которых

изучалось распределение газов в донных осадках на шельфе в области сиповых полей. Исследования морских осадков вблизи полуострова Ямал в южной части Карского моря показали, что в результате деградации многолетнемерзлых пород происходит миграция флюида и насыщение осадков метаном [23, 25].

Целью исследования было выявление геохимических особенностей в донных осадках в области субмеридиональной депрессии в юго-западной части Карского моря. Данные по распределению газов в осадочном чехле рифтогенной структуры Новоземельской впадины отсутствуют. Поэтому полученные результаты улучшат наше понимание процессов, происходящих при миграции газов через осадочную толщу к поверхности, позволят лучше понять углеродный цикл в Арктических морях и предвидеть будущие климатические изменения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Район исследования. Геохимические особенности осадочного чехла

В ходе 41 рейса НИС “Академик Николай Страхов” в 2019 г. были проведены исследования на полигоне, находящемся в юго-западной части Карского моря и представляющем собой крупную субмеридиональную депрессию со сложно построенным рельефом дна и бортов (рис. 1а). Съёмка поверхности дна проводилась многолучевым эхолотным комплексом Reson Seabat 8111 с частотой сигнала 100 кГц. Сейсмопрофилирование верхней части осадочного разреза прово-

дилось на непараметрическом профилографе Edgetech 3300 с модулируемой частотой сигнала 2–12 кГц. По данным высокочастотного профилирования в днище долины на северном участке были обнаружены признаки газонасыщенности осадочных толщ — так называемая газовая “труба”. В ходе 89 рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2022 г. (рис. 1б) в центральной части осадочного тела в днище палеодолины на глубине моря 225 м на станции 7444 была отобрана колонка осадков. На расстоянии 68 км от ст. 7444 находилась фоновая (станция сравнения) ст. 7441 (глубина моря 110 м), расположенная на Западно-Карской ступени вне зоны разломов и линейных депрессий.

Анализ геоморфологии исследуемого участка позволяет установить основные этапы развития рельефа полигона в позднечетвертичное время. К началу четвертичного периода исследуемая территория представляла собой эрозионно-денудационную равнину, существенно переработанную в эпохи мессинской регрессии [8]. В период ранневалдайского оледенения полигон полностью находился под покровом льда, который перекрывал возможные выходы газа на поверхность по имеющимся ослабленным зонам в днище грабена. При деградации ледника в пределах грабенообразной долины и в южной части полигона функционировали потоки подледниковых каналов, производившие существенную эрозионную переработку-размыв и перенос приповерхностных отложений, быстрое углубление долины. В средневалдайское (каргинское время) исследуемая депрессия была затоплена морем,

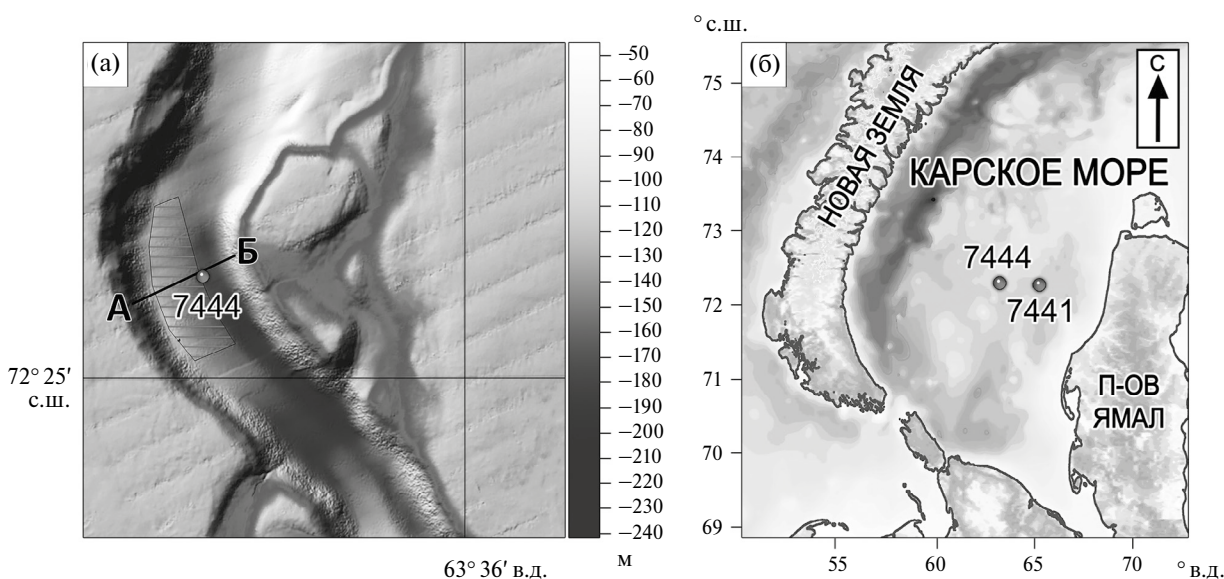


Рис. 1. Рельеф полигона (а) и карта расположения станций пробоотбора (б) в районе ст. 7444. Штриховкой показана проекция газового фронта на поверхность дна. А–Б — линия акустического профилирования (см. рис. 2).

а отступление ледника, представлявшего собой естественный барьер на поверхности современного дна, способствовало активизации процессов дегазации. Также, итоговое снятие ледниковой нагрузки в интервале 13–11 тыс. лет назад, по-видимому, стимулировало малоамплитудные гляциоизостатические движения по существующим дизъюнктивам.

2.2. Методы исследования

Осадки отбирали с помощью мультикорера (МК – Mini Muc K/MT 410, KUM, Германия) и гравитационной трубы большого диаметра (ТБД). МК использовали для отбора осадков из верхних горизонтов до 20–30 см. Колонки осадков ст. 7444 (длина колонки 626 см) и ст. 7441 (длина колонки 308 см) представляли собой алевро-пелитовые илы темно-серого цвета.

2.3. Газовый анализ

Влажные морские осадки (300 мл) помещали в бутылки (0.5 л) с насыщенным раствором NaCl, создавали в них гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который извлекали находящиеся в осадке газы. Бутылки помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф, нагретый до температуры 50–60°C, на 12 часов. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в герметичный пенициллиновый флакон объемом 20 мл, предварительно заполненный насыщенным раствором NaCl. Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа “КристалЛюкс-4000М” (Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м × 0.53 мм × 40 мкм) и ZB-5 (30 м × 0.53 мм × 5 мкм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 10 мл/мин, температура термостата 120°C. Для анализа углеводородных газов в качестве детектора использовали пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и для анализа серосодержащих газов – пламенно-фотометрический (ПФД). В результате были выделены углеводородные газы (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, n-C₄H₁₀), CO₂, CH₃SCN₃.

Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) метана и углекислоты измерялся на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ им. М.В. Ломоносова на масс-спектрометре изотопных отношений Delta V Advantage (Finnigan, Германия), соединенном с газовым хроматографом Trace GC Ultra и приставкой Isolink с окислительным реактором. Проба газа объемом 0.1 мл закалывалась в газовый хроматограф. Разделение компонентов газа осуществлялось в капиллярной колонке CP-PoraPLOT (27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм) в пото-

ке газа-носителя гелия при температуре 40°C. Далее проба попадала в окислительный реактор (никелевая трубка, заполненная медной и никелевой проволокой, периодически регенерируемая в потоке кислорода), нагретый до 1029°C, где компоненты газа окислялись до углекислого газа. Через интерфейс ConFlo IV проба поступала в ионный источник масс-спектрометра. Изотопный состав углерода выражается в‰ относительно VPDB. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходит в среднем за пределы $\pm 0.2\text{‰}$.

2.4. Анализ органического вещества

Деление ОВ, выделенного из осадка, на фракции проводили по методике, разработанной в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского [6]. Осадки высушивали при температуре 50°C, перетирали в шаровой мельнице (тонкость помола ≈ 60 мкм), затем проводили экстракцию ОВ из осадков в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 часов. В экстрагированный образец ОВ добавляли n-пентан в 50-кратном избытке для отделения асфальтенов. Затем проводили последовательное разделение фракций ОВ по возрастающей полярности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2–0.5 мм. Выделяли неполярную гексановую (Г) фракцию, три фракции возрастающей полярности – гексан-бензольную (ГБ), бензольную (Б) и бензол-метанольную (БМ), а также асфальтены (А). Содержание экстрагированного ОВ в осадке приводится в единицах мг/г сухого осадка.

Изотопный состав углерода экстрагированного ОВ измеряли с помощью элементного анализатора Flash EA 1112 (Thermo Scientific, Германия), соединенного с масс-спектрометром изотопных отношений Delta Plus XP (Thermo Fisher Scientific, Германия). Температура окислительного реактора составляла 1020°C, восстановительного реактора – 650°C. Оценка правильности измерений осуществлялась по международному стандарту масла NBS22 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -29.7\text{‰}$). Стандартное отклонение анализа составляло $\pm 0.2\text{‰}$. Полученные значения изотопного состава углерода приведены в виде величины $\delta^{13}\text{C}$ относительно международного стандарта VPDB.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На сейсмоакустическом разрезе в районе ст. 7444 на глубине около 18 м от поверхности дна была обнаружена хорошо выраженная

акустическая аномалия (типа “яркое пятно”, или т. н. газовая “труба”), за которой происходило затухание сигнала, фиксирующего кровлю газового фронта (рис. 2). Дно долины осложнено валами и ложбинами. Наиболее крупной формой на дне долины является вал, тянущийся более чем на 8 км вдоль депрессии, представляющий собой мелководный контуритовый дрефт. Ширина газового фронта по разрезу вблизи ст. 7444 составляет около 580 м, что говорит о внедрении газа в осадки, слагающие большую часть площади дна трога. Площадь кровли газового фронта оценивается приблизительно в 0.8 км^2 . Выявленная по сейсмоакустическим данным площадная газовая аномалия имеет связь с палеорельефом и геологическим строением. В неоген-четвертичное время палеозойские и мезозойские рифтогенные структуры Карского шельфа испытали неотектонические движения [5] отрицательного знака, которые привели к интенсивному погружению отдельных форм.

Вертикальное распределение концентрации некоторых газов и изотопный состав углерода CH_4 и CO_2 для осадков ст. 7441 и 7444 приведены в табл. 1.

Из рис. 3 видно, что концентрация CH_4 возрастала с увеличением глубины осадка ст. 7444 от 1.2 мкг/л в поверхностных слоях до максимального значения 1.1×10^4 мкг/л на горизон-

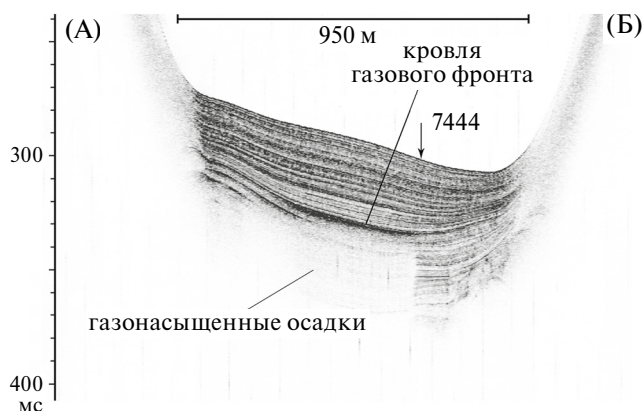


Рис. 2. Профиль высокочастотного акустического профилирования (2–12 кГц) по линии А–В (см. рис. 1) с выраженной аномалией типа “яркое пятно”, фиксирующей кровлю газового фронта.

те 543 см. Концентрация CH_4 с увеличением глубины осадка на фоновой ст. 7441 возрастала ~ в 4 раза (рис. 3). При этом средняя концентрация CH_4 в осадке ст. 7444 превышала среднюю концентрацию в осадке ст. 7441 в 700 раз. Напротив, средние концентрации CO_2 в осадках ст. 7444 и 7441 были сопоставимы. Коэффициент детерминации R^2 между концентрациями CH_4 и CO_2 для осадков ст. 7441 и 7444 составлял 0.36 и 0.84 соответственно. Непредельные углеводородные газы C_2H_4 и C_3H_6 в осадке ст. 7441 отсутствовали, а средняя концентрация CH_3SCH_3 по колонке

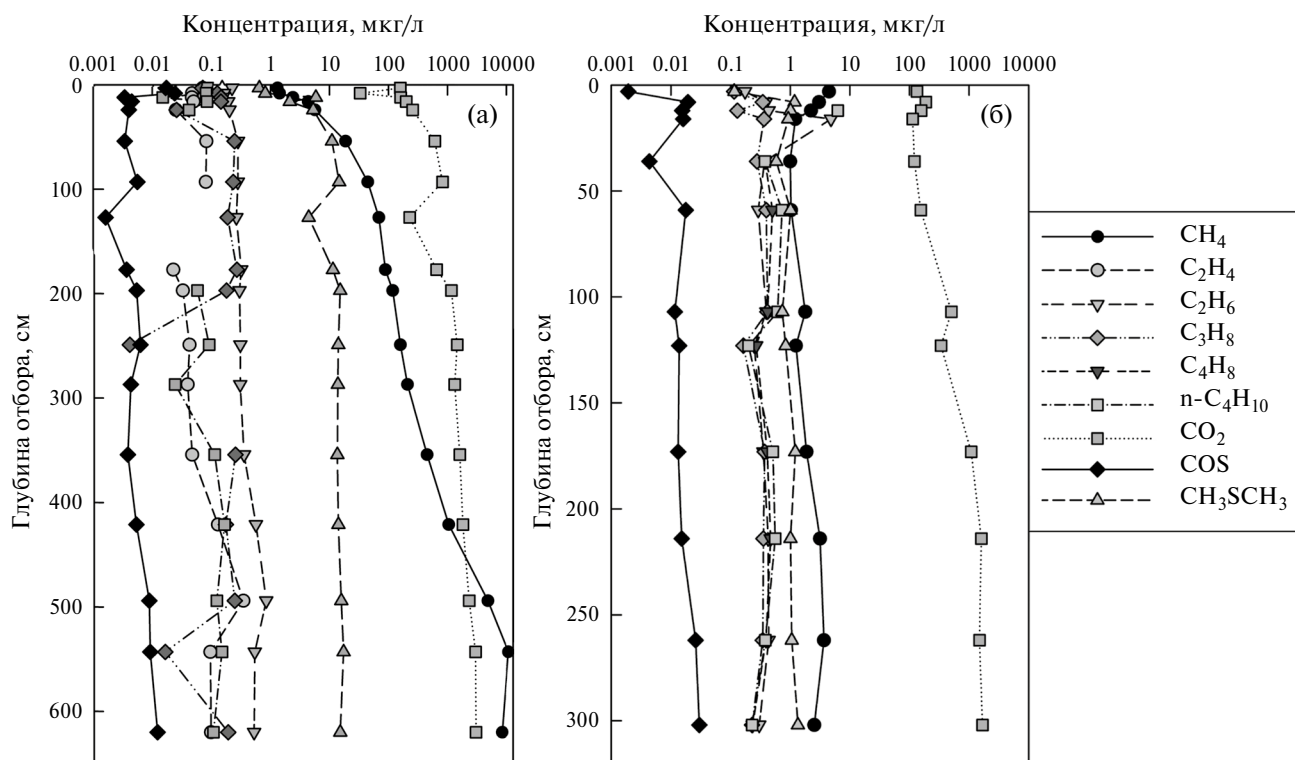


Рис. 3. Вертикальное распределение газов в осадках ст. 7444 (а) и 7441 (б).

осадка ст. 7441 была в 10 раз меньше концентрации в осадке ст. 7444. В осадке ст. 7444 изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ изменялся от -96‰ на горизонте 618–622 см до -101‰ на горизонте 125–129 см, значение $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ на горизонте 541–545 см составляло -24.9‰ , при этом среднее значение по колонке (19 горизонтов) было -17.5‰ (табл. 1).

Вертикальное распределение количества экстрагированного ОВ в осадках ст. 7441 и 7444 представлено на рис. 4. Содержание экстрагированного ОВ в осадке ст. 7444 уменьшалось в 5 раз при увеличении глубины осадка и на горизонте 40 см достигало постоянного уровня, совпадающего с количеством ОВ в осадке колонки ст. 7441.

Таблица 1. Вертикальное распределение концентрации и $\delta^{13}\text{C}$ для некоторых газов осадков ст. 7441 и 7444

Горизонт, см	Концентрация, мкг/л				C ₁ /(C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C _{CH4} (‰)	δ ¹³ C _{CO2} (‰)
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂			
Станция 7441							
0–6	4.47	0.18	0.11	134	15.4	—*	—
6–10	3.04	0.39	0.35	190	4.12	—	—
10–14	2.23	0.43	0.13	158	3.96	—	—
14–18	1.21	4.82	0.36	113	0.23	—	—
10–14	1.36	0.28	0.71	97.7	1.38	—	—
34–38	1.00	0.37	0.28	121	1.54	—	—
57–61	1.03	0.29	0.40	155	1.50	—	—
105–109	1.79	0.40	0.41	506	2.21	—	—
121–125	1.25	0.25	0.16	340	3.01	—	—
171–175	1.88	0.35	0.37	1090	2.58	—	—
212–216	3.16	0.43	0.35	1610	4.05	—	—
260–264	3.67	0.44	0.35	1500	4.70	—	—
300–304	2.53	0.30	0.23	1690	4.76	—	—
Станция 7444							
0–6	1.30	0.22	0.07	158	4.43	—	–18.5
6–10	1.43	0.16	0.13	33.1	4.92	—	–21.0
10–14	2.40	0.16	0.15	161	7.97	—	–14.7
14–18	4.36	0.19	0.14	199	12.9	—	–16.7
22–26	5.66	0.20	0.03	256	24.8	—	–15.8
14–18	2.46	0.20	0.18	200	6.43	—	–15.4
22–26	4.29	0.18	0.13	259	13.7	—	–15.7
52–56	18.7	0.28	0.25	608	35.4	—	–16.6
91–95	44.6	0.28	0.23	818	86.9	—	–15.9
125–129	68.6	0.26	0.19	228	151	–100.6	–16.6
175–179	88.3	0.32	0.27	651	150	–99.8	–16.2
195–199	118	0.30	0.18	1160	245	–100.9	–16.9
247–251	159	0.31	0.00	1450	507	–101.9	–19.3
285–289	209	0.31	0.00	1320	681	–97.4	–17.6
352–356	450	0.36	0.26	1610	736	–99.4	–17.7
419–423	1040	0.57	0.18	1820	1410	–99.7	–17.8
492–496	4820	0.85	0.25	2320	4390	–99.6	–18.7
541–545	10700	0.54	0.02	2970	19200	–97.4	–24.9
618–622	8440	0.53	0.19	3030	11700	–96.0	–17.3

Примечание. * — для данных горизонтов измерение не проводилось.

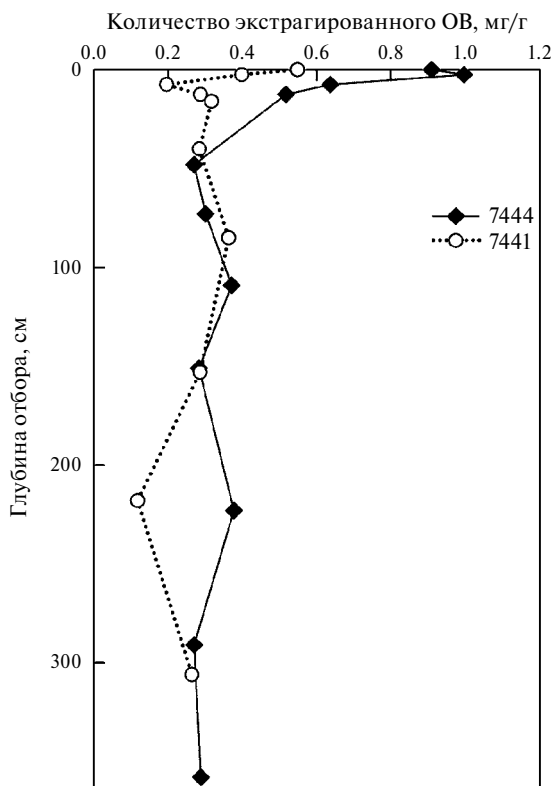


Рис. 4. Вертикальное распределение экстрагированного ОВ в осадках ст. 7441 и 7444.

Изменение изотопного состава углерода экстрагированного ОВ с глубиной осадка ст. 7441 и 7444 представлено на рис. 5. Видно, что величина $\delta^{13}\text{C}$ в толще осадка уменьшается (рис. 5). При этом на глубине 300 см $\delta^{13}\text{C}$ ОВ в осадке ст. 7444 на ~1‰ больше, чем в осадке ст. 7441.

Вертикальное распределение содержания и величин $\delta^{13}\text{C}$ фракций ОВ в осадках ст. 7441 и 7444 представлено в табл. 2, из которой видно, что с увеличением глубины осадка ст. 7441 содержание А фракции уменьшается в результате диагенеза ОВ. При этом содержания БМ и Б фрак-

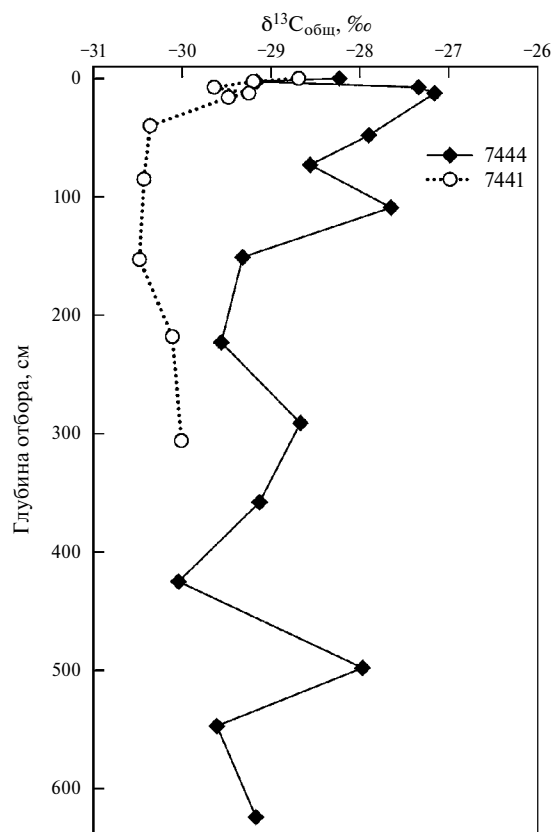


Рис. 5. Изменение изотопного состава углерода экстрагированного ОВ с глубиной осадка ст. 7441 и 7444.

ций практически не изменялись, а содержания Г и ГБ фракций возрастали в результате деградации А фракции. С увеличением глубины осадка колонки 7444 содержания А и БМ фракций уменьшались незначительно, а содержания Г и ГБ фракций возрастали примерно в 2 раза.

Основной закономерностью изотопно-фракционных характеристик (ИФХ) ОВ является сдвиг в сторону низких значений $\delta^{13}\text{C}$ с увеличением глубины осадка (рис. 6).

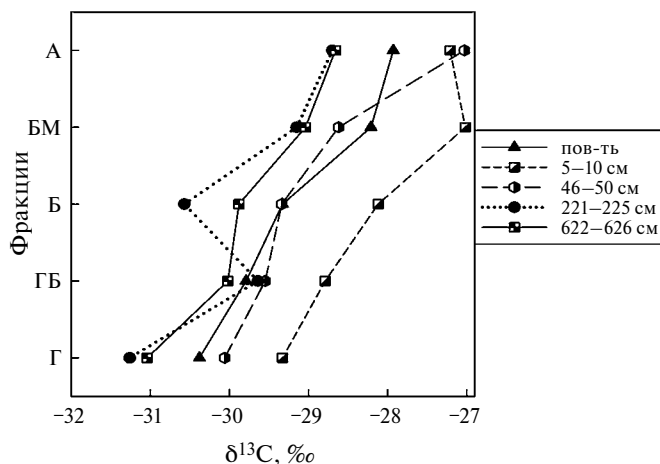
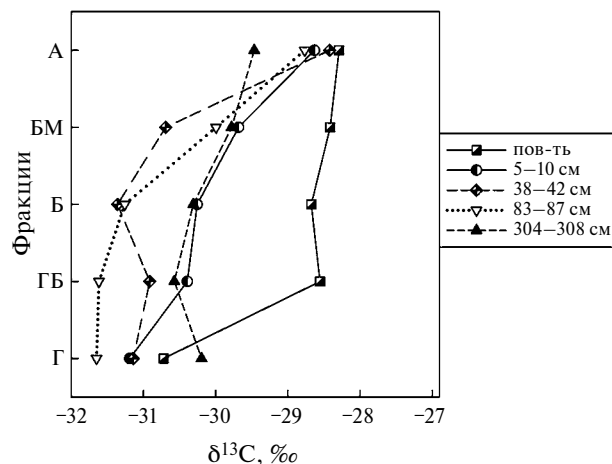


Рис. 6. Изменение формы изотопно-фракционных кривых некоторых горизонтов с глубиной осадка ст. 7441 (а) и 7444 (б).

Таблица 2. Вертикальное распределение концентрации и $\delta^{13}\text{C}$ фракций ОВ в осадках ст. 7441 и 7444

Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}_{\text{общ}},$ ‰	Фракции									
		Г		ГБ		Б		БМ		А	
		$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	мас. %
Станция 7441											
Пов-ть	−28.7	−30.7	7.8	−28.6	3.4	−28.7	8.3	−28.4	36.8	−28.3	43.7
0–5	−29.2	−31.2	7.1	−31.1	5.9	−30.3	6.8	−28.6	45.6	−28.5	34.6
5–10	−29.6	−31.2	7.5	−30.4	7.6	−30.3	8.6	−29.7	46.3	−28.6	30.0
10–15	−29.3	−30.7	14.6	−31.8	10.8	−31.1	8.1	−28.0	45.4	−28.2	21.1
14–18	−29.5	−31.3	9.2	−31.1	7.5	−28.7	11.7	−28.8	33.1	−29.1	38.5
38–42	−30.4	−31.1	20.6	−30.9	8.6	−31.4	7.8	−30.7	36.7	−28.4	26.3
83–87	−30.4	−31.7	25.2	−31.6	10.6	−31.3	6.6	−30.0	34.6	−28.8	23.0
151–155	−30.5	−31.6	19.2	−31.6	16.5	−31.5	7.2	−31.2	36.0	−27.0	21.1
216–220	−30.1	−30.7	23.9	−31.5	10.8	−31.7	9.2	−28.9	44.9	−30.1	11.2
304–308	−30.0	−30.2	21.3	−30.6	16.9	−30.3	7.2	−29.8	37.8	−29.5	16.8
Станция 7444											
Пов-ть	−28.2	−30.4	5.8	−29.8	3.8	−29.3	4.4	−28.2	38.6	−27.9	47.4
0–5	−29.2	−30.9	3.5	−30.7	2.2	−30.0	2.9	−29.0	49.8	−28.6	41.6
5–10	−27.3	−29.3	5.6	−28.8	5.2	−28.1	5.2	−27.0	39.6	−27.2	44.4
10–15	−27.2	−29.0	4.4	−29.7	3.9	−28.4	5.2	−26.8	44.1	−26.7	42.4
46–50	−27.9	−30.1	7.1	−29.6	1.0	−29.3	4.4	−28.6	43.1	−27.0	44.4
71–75	−28.6	−30.5	9.8	−30.1	8.2	−30.0	6.1	−27.7	38.2	−28.0	37.7
107–111	−27.7	−29.8	9.2	−29.5	7.1	−28.9	7.5	−27.4	33.8	−26.9	42.4
149–153	−29.3	−30.3	10.5	−30.1	13.0	−28.9	5.5	−28.9	39.0	−28.8	32.0
221–225	−29.6	−31.3	16.8	−29.6	18.1	−30.6	9.4	−29.2	30.2	−28.7	25.5
289–293	−28.7	−30.4	20.1	−30.4	6.6	−27.8	5.3	−27.9	36.4	−27.8	31.6
356–360	−29.1	−30.0	11.8	−29.6	9.0	−30.1	5.0	−29.0	33.5	−28.8	40.7
423–427	−30.0	−31.3	10.6	−31.8	11.8	−30.6	8.6	−29.4	30.8	−29.5	38.0
496–500	−28.0	−30.2	10.8	−29.9	10.2	−29.5	4.8	−28.0	35.5	−26.9	38.7
545–549	−29.6	−31.6	11.1	−30.3	6.4	−29.5	8.0	−29.6	28.7	−29.0	45.8
622–626	−29.2	−31.0	12.4	−30.0	6.2	−29.9	6.7	−29.0	34.9	−28.7	39.8

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным детальной многолучевой батиметрической съемки депрессия в районе нахождения ст. 7444 имеет вид грабенообразной долины с признаками существенной флювиальной переработки. По данным высокочастотного профилирования осадочный чехол в днище долины сверху вниз сложен стратифицированными, хорошо акустически проницаемыми осадками, слагающими тело дрифта [3]. По сейсмоакустическим данным был зафиксирован подъем газа в тонкослоистые осадки на рубеже плейстоцена и голоцена в результате разрушения толщ многолетнемерзлых пород в условиях постгляциальной

трансгрессии. Вертикальная миграция УВ газов в осадке подтверждается их распределением по глубине осадка (рис. 3).

Углеводородные газы, образованные в результате микробного восстановления CO_2 , в основном состоят из метана (C_1) и следовых газов этана (C_2) и пропана (C_3) с соотношением $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3) > 1000$ [16], поскольку в этом случае образуется значительно больше метана, чем этана и пропана. Термогенные газы, наоборот, в основном, обогащены C_2 и C_3 , и соблюдается отношение $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3) < 100$ [26]. Для слоев осадка ст. 7444 глубже 125 см отношение $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3)$ достигает 10^2 – 10^4 (табл. 1), что свидетельствует

о биогенной природе УВ газов в этих осадках. Однако, в поверхностных горизонтах ст. 7444 отношение $C_1 / (C_2 + C_3)$ становится меньше 100 в результате микробного окисления CH_4 . Для осадка ст. 7441 соотношение $C_1 / (C_2 + C_3) < 100$ свидетельствует о термогенной природе УВ газов. Также из классификации по типу генезиса [20], следует, что УВ газы осадка ст. 7444 имеют микробиологическую природу. Средняя величина $\delta^{13}C(CH_4)$ для ст. 7444 составляла -99.7‰ . Следует отметить повышенную концентрацию CH_3SCH_3 в осадке ст. 7444, которая в 10 раз превышает концентрацию CH_3SCH_3 в осадке ст. 7441 (рис. 3). Обычно повышенная концентрация диметилсульфида связана с бактериальным расщеплением соединений, входящих в состав водорослей и цианобактерий [14]. О накоплении бактериальной массы в осадке ст. 7444 свидетельствуют повышенная концентрация экстрагированного ОВ (рис. 4) и повышенные величины $\delta^{13}C(ОВ)$ (рис. 5). Неравномерное вертикальное изменение величины $\delta^{13}C$ ОВ в осадке ст. 7444 связано с изменением молекулярного состава ОВ по глубине осадка (табл. 2). Высокий коэффициент корреляции $R^2 = 0.84$ между содержанием CH_4 и CO_2 свидетельствует о миграции газов из общего источника, газовой “трубы”.

В основном, ОВ в морских осадках деградирует за счет восстановления сульфатов: $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$. При этом метаногенез происходит при ферментации ацетата выше сульфатно-метановой переходной зоны (SMTZ) и восстановлении CO_2 ниже SMTZ. Вблизи SMTZ происходит анаэробное окисление метана $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$. По-видимому, для осадка ст. 7441 до максимальной глубины пробоотбора (308 см) SMTZ не достигается и основной реакцией разложения ОВ является реакция при участии SO_4^{2-} . Для осадка ст. 7444 в слое 541–622 см концентрация CH_4 достигает максимальной величины. При этом в данном слое величина $\delta^{13}C(CH_4)$ имеет максимальное значение, а $\delta^{13}C(CO_2)$ минимальное (табл. 1), как это обычно происходит в области SMTZ. Аналогичные закономерности в SMTZ были получены для морских осадков Чукотского и Японского морей [15, 16].

Обычно при диагенезе ОВ в морском осадке происходит разрушение А фракции, образованной гетероциклическими УВ, и формирование Г и ГБ фракций (увеличение концентрации) [10]. Для осадка ст. 7441 коэффициент корреляции между содержанием Г, ГБ фракциями и А фракцией составлял $R^2 = 0.72$ и 0.61 соответствен-

но. Содержание А фракции в осадке ст. 7444 (табл. 2) практически не менялось с глубиной горизонта, а содержание Г и ГБ фракций возрастало. Это означает, что газовый состав в осадке ст. 7444 в основном формировался за счет подтока газа из газовой “трубы”, а не за счет разрушения А фракции. Следует отметить, что содержания ОВ в осадках ст. 7441 и 7444 ниже горизонта 40 см практически совпадают (рис. 4), а содержание CH_4 оставалось постоянным по всей глубине осадка ст. 7441.

Известно, что для ИФХ ОВ в морском осадке существует зависимость $\delta^{13}C(A) > \delta^{13}C(БМ) > \delta^{13}C(Б) > \delta^{13}C(ГБ) > \delta^{13}C(Г)$, которая была описана академиком Э.М. Галимовым [10]. Было обнаружено, что для фиксированного горизонта осадков ст. 7441 и 7444 соблюдается правило: $[\delta^{13}C(A) > \delta^{13}C(БМ) > \delta^{13}C(Б) > \delta^{13}C(ГБ) > \delta^{13}C(Г)]_{7444} > [\delta^{13}C(A) > \delta^{13}C(БМ) > \delta^{13}C(Б) > \delta^{13}C(ГБ) > \delta^{13}C(Г)]_{7441}$. Это означает, что ОВ в осадке ст. 7441 является более преобразованным. Характерный вид ИФХ ОВ обеих станций связан с особенностями диагенетического преобразования ОВ в осадке.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют, что ст. 7444 расположена на дне долины, представляющей крупную субмеридиональную депрессию в юго-западной части Карского моря. Формирование слоистой толщи осадков можно отнести к экзогенным палеогеографическим процессам. Осадочные толщи насыщены УВ газами и CO_2 , предположительно связанными с деградацией многолетнемерзлых пород. Миграция газов приводит к их скоплению в зоне разрывных нарушений и формированию вертикальных газовых “труб”. О биогенном происхождении УВ газов в осадке ст. 7444 свидетельствовали низкие значения $\delta^{13}C(CH_4)$ от -101‰ до -96‰ и высокое отношение углеводородных газов $C_1 / (C_2 + C_3) > 10000$ в слое 541–622 см осадка ст. 7444. В этой области концентрация CH_4 достигала максимального значения 1.1×10^4 мкг/л. Для осадка фоновой ст. 7441 было получено соотношение $C_1 / (C_2 + C_3) < 100$, указывающее на термогенную природу УВ газов. Основные закономерности поведения УВ газов в осадках связаны с источниками поступления газов в осадки ст. 7444 и 7441.

Благодарности. Авторы благодарят руководителя экспедиции М.Д. Кравчишину, а также экипаж НИС “Академик Мстислав Келдыш”

за помощь при проведении исследований.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 23-27-00296.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ананьев Р.А., Дмитриевский Н.Н., Росляков А.Г. и др.* Использование комплексных акустических методов для мониторинга процессов эмиссии газов на шельфе арктических морей // *Океанология*. 2022. Т. 62. № 1. С. 151–157.
2. *Баранов Б.В., Лобковский Л.И., Дозорова К.А. и др.* Система разломов, контролирующая метановые сипы на шельфе моря Лаптевых // *Докл. РАН*. 2019. Т. 486. № 3. С. 354–358.
3. *Баранов Б.В., Амбросимов А.К., Мороз Е.А. и др.* Позднечетвертичные контуритовые дрифты на шельфе Карского моря // *Докл. РАН. Науки о Земле*. 2023. Т. 511. № 2. С. 102–108.
4. *Бондур В.Г., Кузнецова Т.В.* Выявление газовых сипов в акваториях арктических морей с использованием данных дистанционного зондирования // *Исследование Земли из космоса*. 2015. № 4. С. 30–43.
5. *Верба М.Л.* Современное билатеральное растяжение земной коры в Баренцево-Карском регионе и его роль при оценке перспектив нефтегазоносности // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2007. Т. 2. С. 1–37.
6. *Галимов Э.М., Кодина Л.А.* Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 1982. 228 с.
7. *Денисова А.П., Мороз Е.А., Сухих Е.А. и др.* Признаки глубинной дегазации в верхней части осадочного чехла шельфа и водной толще Карского моря // *Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. М.: ИО РАН, 2021. Т. IV. С. 235–239.
8. *Мусатов Е.Е.* Палеодолины Баренцево-Карского шельфа // *Геоморфология*. 1998. № 2. С. 90–95.
9. *Соколов С.Ю., Мороз Е.А., Агранов Г.Д. и др.* Проявления дегазации в верхней части осадочного разреза Печорского моря и ее связь с тектоникой // *Докл. РАН. Науки о Земле*. 2021. Т. 499. № 2. С. 91–96.
10. *Galimov E.M.* Isotope organic geochemistry // *Org. Geochem.* 2006. V. 37. № 10. P. 1200–1262. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
11. *Hedges J.I., Keil R.G.* Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis // *Mar. Chem.* 1995. V. 49. P. 81–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00008-f](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-f)
12. *Hilligsoe K.M., Jensen J.B., Ferdelman T.G. et al.* Methane fluxes in marine sediments quantified through core analyses and seismo-acoustic mapping (Bornholm Basin, Baltic Sea) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 239. P. 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.040>
13. *Hong W.L., Torres M.E., Carroll J. et al.* Seepage from an Arctic shallow marine gas hydrate reservoir is insensitive to momentary ocean warming // *Nature Commun.* 2017. 8:15745. <https://doi.org/10.1038/ncomms15745>
14. *Keller M.D., Bellows W.K., Guillard R.R.* Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton // In: *Saltzman E.S., Cooper W.J. (Eds.). Biogenic sulfur in the environment*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. P. 167–182.
15. *Kim J.H., Torres M.E., Choi J. et al.* Inferences on gas transport based on molecular and isotopic signatures of gases at acoustic chimneys and background sites in the Ulleung Basin // *Org. Geochem.* 2012. V. 43. P. 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.11.004>
16. *Kim J.H., Hachikubo A., Kida M. et al.* Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 76. 103223. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103223>
17. *Mau S., Romer M., Torres M.E. et al.* Widespread methane seepage along the continental margin off Svalbard-from Bjornoya to Kongsfjorden // *Sci. Rep.* 2017. 7:42997. <https://doi.org/10.1038/srep42997>
18. *Mazumdar A., João H.M., Peketi A. et al.* Geochemical and geological constraints on the composition of marine sediment pore fluid: Possible link to gas hydrate deposits // *Mar. Pet. Geol.* 2012. V. 38. P. 35–52. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.07.004>
19. *McGuire A.D., Anderson L.G., Christensen T.R. et al.* Sensitivity of the carbon cycle in the Arctic to climate change // *Ecol. Monogr.* 2009. V. 79. P. 523–555. <https://doi.org/10.1890/08-2025.1>
20. *Milkov A.V., Etiope G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20.000 samples // *Org. Geochem.* 2018. V. 125. P. 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.002>
21. *Niemann H., Elvert M., Hovland M. et al.* Methane emission and consumption at a North Sea gas seep (Tommeliten area) // *Biogeosciences*. 2005. V. 2 P. 335–351. <https://doi.org/10.5194/bg-2-335-2005>
22. *Pohlman J.W., Riedel M., Bauer J.E. et al.* Anaerobic methane oxidation in low-organic content methane seep sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 108. P. 184–201. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.022>
23. *Portnov A., J. Smith A.J., Mienert J. et al.* Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths > 20m at the South Kara Sea shelf // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 3962–3967. <https://doi.org/10.1002/grl.50735>

24. *Rantanen M., Karpechko A.Y., Lipponen A. et al.* The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979 // *Commun Earth Environ.* 2022. V. 3.
<https://doi.org/10.1038/s43247-022-00498-3>
25. *Semenov P., Portnov A., Krylov A. et al.* Geochemical evidence for seabed fluid flow linked to the subsea permafrost outer border in the South Kara Sea // *Geochemistry.* 2020. V. 80. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.04.005>
26. *Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geol.* 1999. V. 161. P. 291–314.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)0009-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)0009-3)

GAS-GEOCHEMICAL FEATURES OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE LINEAR DEPRESSION ZONE OF THE WEST KARA STAGE

**V. S. Sevastyanov^{a,*}, V. Yu. Fedulova^a, E. A. Moroz^b, E. A. Krasnova^c,
S. G. Naimushin^a, N. V. Dushenko^a, S. A. Voropaev^a, A. A. Dolgonosov^a**

^a *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b *Geological Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.*

* e-mail: vsev@geokhi.ru

During the 89th cruise of the R/V “Akademik Mstislav Keldysh” in 2022, sediment columns were sampled at stations 7441 and 7444 located in the southwestern part of the Kara Sea. Station 7444 was located on a large submeridional depression, under the bottom of which gas-saturated sedimentary strata were detected. Background station 7441 was located at a distance of 68 km from station 7444. For the sediments of the background station 7441, the ratio of hydrocarbon gases $C_1/C_{2+} < 100$ indicated their thermogenic nature. In the sediment at station 7441, the formation of the gas component in the sediment was due to degradation of OM and inflow of thermogenic gases, while in the sediment of station 7444 there was an inflow of biogenic gas, apparently, from permafrost. The average concentration of CH_4 in the sediment of station 7444 exceeded the average concentration in the sediment of column 7441 by 700 times, and the average concentrations of CO_2 in the sediment of stations 7444 and 7441 were comparable. A sulfate-methane transition zone (SMTZ) was detected at the 541–545 cm horizon of the sediment of station 7444, where sulfate concentration decreased to minimum values, CH_4 and CO_2 concentrations reached maximum values. The sulfur isotopic composition of $\delta^{34}S$ in this region was +20.8‰. The biogenic nature of gas in the sediment of station 7444 was evidenced by low values of the carbon isotopic composition of CH_4 (mean value $\delta^{13}C(CH_4) = -99.7\text{‰}$), and high $C_1/C_{2+} > 10000$ ratio near the SMTZ.

Keywords: Kara Sea, sediments, organic matter, hydrocarbon gases, carbon isotope composition