

УДК 550.42

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В ВЕРХНЕМ СЛОЕ ОСАДКОВ В СИСТЕМЕ КОНТИНЕНТАЛЬНЫЙ ШЕЛЬФ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ–ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН

© 2021 г. В. С. Севастьянов^{1,*}, В. Ю. Федулова¹, А. В. Стенников¹,
О. В. Кузнецова¹, С. Г. Наймушин¹, Н. В. Душенко¹, А. П. Кривенко¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Выделены углеводородные газы (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $neo\text{-C}_5\text{H}_{12}$), CO_2 , H_2S , CH_3SCH_3 , COS из различных горизонтов морского осадка глубиной до 45 см на континентальном шельфе, склоне моря Лаптевых и дне Ледовитого океана. Измерена их концентрация, построены кривые распределения концентрации газов в зависимости от расстояния от поверхности осадка и определен изотопный состав углерода CO_2 . Показано, что содержание углеводородных (УВ) газов зависит от степени трансформации органического вещества (ОВ) в морских осадках. Выявлена общая закономерность распределения концентрации: концентрация УВ газов возрастала в области повышенной концентрации CH_3SCH_3 , а концентрация COS уменьшалась. Изотопный состав углерода CH_4 в районе сипов в вертикальном разрезе колонки 5953-3 увеличился от -80% на поверхности морского осадка и возрастал до -58% на глубине 22 см. При этом изотопный состав углерода CO_2 также возрастал с глубиной осадка, достигая величины -15.9% .

Ключевые слова: изотопный состав углерода, Арктика, морские осадки, диагенез, углеводородные газы

DOI: 10.31857/S0030157421030151

ВВЕДЕНИЕ

Море Лаптевых является уникальным на планете местом, где практически под прямым углом активный срединно океанический хребт Гаккеля упирается в широкий шельф с континентальным типом коры [3, 7]. В тектоническом отношении западная часть Лаптевоморского бассейна представляет собой сложный узел сочленения четырех крупных структур: северной части Сибирской древней (эпикарельской) платформы и южной части Лаптевоморской молодой (эпипозднекиммерийской) плиты, обрамленных Таймыро-Североземельской и Верхояно-Колымской складчатыми областями. Осадочный чехол моря Лаптевых испещрен множественными разломами, многие из которых проходят сквозь более молодые отложения (вплоть до неогеновых), а сопридельные хребту Гаккеля трансформные разломы проходят и сквозь современные осадки [1, 6, 13]. Как известно, разрывные нарушения часто выступают каналами, по которым происходит вертикальная миграция флюида [2].

По данным орбитальной съемки [18] повышенная эмиссия метана наблюдается в основном

у берегов северных морей и островов, что, вероятно, в первую очередь связано с термоабразией берегов и стоком терригенного ОВ. При этом также отмечается повышенная зона эмиссии в северо-восточной части моря Лаптевых [8], что совпадает с областью распространения сипов [32].

Мощность современной эмиссии газов в Арктике зависит от степени вовлечения в биогеохимический цикл органического углерода, накопленного в древних ледовых комплексах, подводной мерзлоте и морских осадках [12]. Известно, что нижняя граница слоя мерзлых пород поднимается с увеличением расстояния от берега и глубины моря и также зависит от геотермического потока тепла. Это приводит к значительному уменьшению мощности многолетнемерзлых пород (ММП) не только на внешнем шельфе, но и в районах рифтов [11, 14]. К таким районам можно отнести и северо-восточную часть моря Лаптевых.

Регулярные наблюдения на арктических станциях показывают, что на шельфе морей восточной части Арктики существуют естественные источники эмиссии метана, действие которых проявляется в период продолжительностью от 2 до

Таблица 1. Координаты и глубина станций пробоотбора в море Лаптевых

№ станции	Координаты		Глубина, м
	с.ш.	в.д.	
Восточный разрез			
5949	77°06′	125°53′	467
5950	77°15′	125°47′	1074
5954	77°24′	125°47′	1545
5956	78°03′	125°40′	2348
5958	78°57′	125°46′	2987
Область метановых сипов			
5947	76°47′	125°49′	73
5953-1	76°54′	127°49′	64
5953-2	76°54′	127°48′	63
5953-3	76°54′	127°48′	63
Хатангский разрез			
5960	77°48′	115°52′	354
5961	77°58′	116°47′	766
5962	78°03′	116°18′	1090
5963	78°11′	116°39′	1485
5964	78°45′	117°37′	2459
5965	78°27′	117°05′	1993
Разрез вдоль пролива Вилькицкого			
5966	78°27′	114°29′	415
5967	78°20′	113°57′	425
5968	78°05′	112°34′	345
5969	77°50′	110°13′	275
5970	77°54′	107°47′	240
Поперечный разрез пролива Вилькицкого			
5972	78°08′	105°08′	219
5944	77°60′	105°20′	210
5973	77°51′	105°16′	219
5974	77°41′	105°56′	98

3 мес., когда акватория региона имеет минимальный ледяной покров. Вклад таких относительно коротких эмиссий в среднемесячные значения концентрации метана составляет не более 1–3% [15]. Многочисленные акустические профили показывают наличие метановых факелов в толще воды моря Лаптевых, иногда объединяющихся в гигантские факелы размером до 1 км в диаметре [10, 16]. Большинство исследователей связывает их происхождение с высвобождением метана из деградирующей зоны стабильности газовых гидратов. Несмотря на то, что метан выделяется из осадка в атмосферу с небольшой скоростью и имеет более короткое время жизни, чем CO₂, его влияние на парниковый эффект в 105 раз выше [34].

С начала проекта глубоководного бурения DSDP было опубликовано огромное количество данных по обнаружению легкой фракции углеводородов в осадках разной глубины [23, 25, 27, 35]. Изучалось содержание УВ газов в верхнем 2-метровом слое морских осадков на шельфе, склоне и на дне бассейна Берингова моря [30]. В работе [24] рассматривали распределение метана в морской осадке в районе о. Борнхольма (южная часть Балтийского моря) до 6–12 м ниже поверхности осадка на морском дне (НПД). Был оценен диффузионный поток метана в этой области (17×10^3 кг С/день). Размер зоны сульфатредукции составлял 0.18 м, а область скопления пузырьков метана наблюдалась на глубине 0.6 м. Подобные немногочисленные исследования были проведены на акватории российской Арктики [9, 17].

Исследование УВ молодых морских осадков остается важной задачей в рамках понимания процесса седиментации и диагенеза, цикла углерода и роли биологических агентов в преобразовании ОВ. В зоне сульфатредукции происходит химическая реакция между сульфатом и УВ газами, приводящая к образованию сероводорода, элементарной серы, кальцита, диоксида углерода и органических соединений серы [36]. Поэтому целью данной работы являлось изучение закономерностей распределения газов и изменения изотопного состава углерода CO₂ по глубине морских осадков континентального шельфа и склона моря Лаптевых, а также в морских осадках поля сипов в море Лаптевых.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Во время проведения арктического рейса № 72 на НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2018 г. с помощью бокс-корера были отобраны образцы современных морских осадков на территории моря Лаптевых и Евразийского бассейна. При небольшой мощности отобранного осадка (25–50 см) было проведено послойное изучение содержания газов в колонке с интервалом пробоотбора 5–10 см.

Основные станции пробоотбора экспедиции рейса № 72 находились в море Лаптевых: исследовались газы в морских осадках пролива Вилькицкого, континентального шельфа и склона. На рис. 1 показаны станции пробоотбора, объединенные в четыре субмеридиональных разреза. Всего станций пробоотбора было 22 (номера с 5947 по 5974). Полная информация о станциях представлена в табл. 1.

Восточный разрез проходит примерно посередине акватории моря Лаптевых до южной границы котловины Амундсена. Разрез представлен станциями (с юга на север): 5949, 5950, 5954, 5956, 5958.

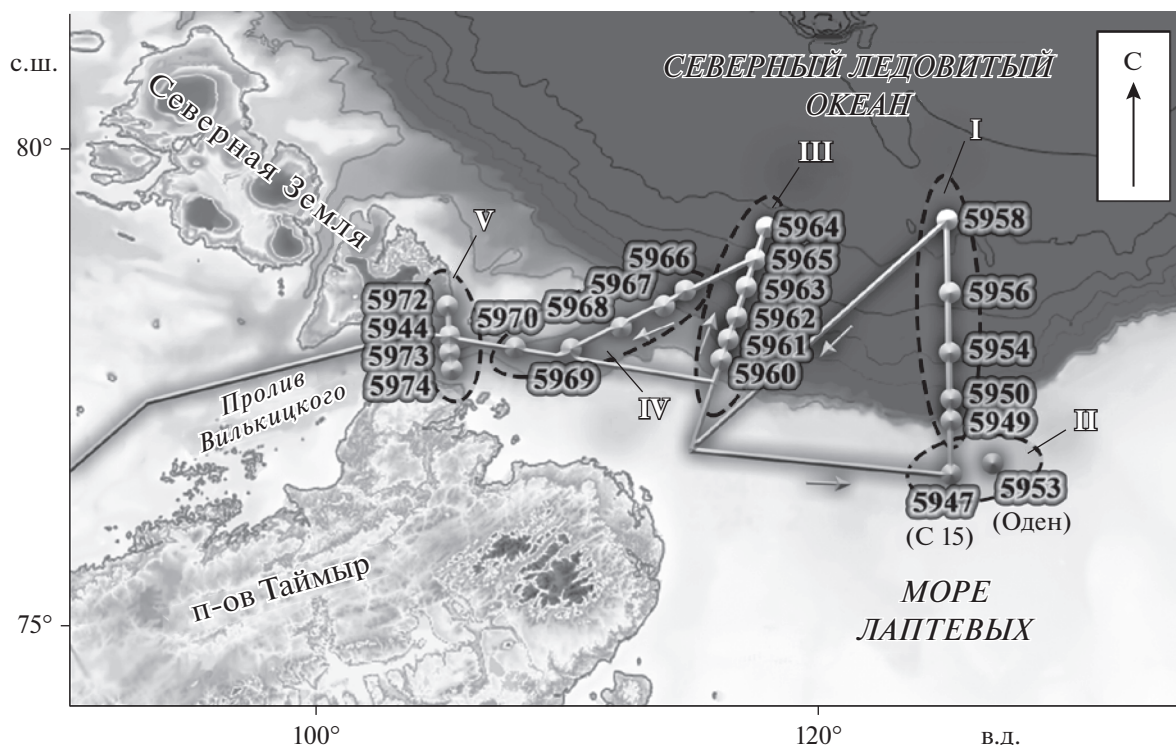


Рис. 1. Схема маршрута и положение станций рейса № 72 на НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2018 г. I – Восточный разрез, II – Область метановых сипов, III – Хатангский разрез, IV – Разрез вдоль пролива Вилькицкого, V – Поперечный разрез пролива Вилькицкого.

В начале Восточного разреза находится область метановых сипов, которая расположена вблизи сочленения хребта Гаккеля с системой разломов на шельфе. В этой области находятся два газовых поля размером несколько км: поле С 15 (станция 5947) и поле Оден (станции 5953-1, 2, 3). Расстояние между ними примерно 50 км.

Хатангский разрез проходит западнее и достигает южной части хребта Гаккеля. Разрез состоит из 6 станций (с юга на север): 5960, 5961, 5962, 5963, 5965 и 5964.

Разрез вдоль пролива Вилькицкого представлен станциями (с запада на восток): 5970, 5969, 5968 (шельф), 5967 и 5966 (континентальный склон). Разрез начинается к северу от о. Малый Таймыр и простирается в северо-восточном направлении до середины континентального склона. Колонка, отобранная на глубоководной станции 5964, представлена плотными абиссальными глинистыми осадками.

Поперечный разрез пролива Вилькицкого, между о. Большевик и п-вом Челюскин и состоит из 4 станций (с юга на север): 5974, 5973, 5944, 5972. Станции находятся на прибрежной или шельфовой зоне, средняя глубина 50–210 м.

В извлеченных колонках находились морские осадки преимущественно алеврито-пелитового типа. Верхний слой осадков континентального

шельфа окислен и имеет бурый цвет, переходящий в зеленовато-серый цвет, в нижних восстановленных слоях осадка. Морские осадки ложа океана представлены ярко-красными глубоководными глинами. Краткое литологическое описание исследуемых станций отображено в табл. 2.

Объем пробы одного горизонта (с интервалом 5–10 см между пробами) составлял 300 мл. Сразу после пробоотбора влажные осадки помещались в бутылку с насыщенным соевым раствором, куда закачивался гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который переходили находящиеся в осадке газы. Для дегазации осадка бутылку помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф на 12 ч, нагретый до температуры 50–55°C. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в пенициллиновый флакон объемом 20 мл, заполненный насыщенным раствором NaCl и герметично закрытый крышкой. Подобная методика для извлечения газов из морских осадков была описана в статьях [4, 19, 21]. Высокая температура и насыщенный соляной раствор препятствуют микробиологической активности археев [3].

Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа «КристалЛюкс-4000М» (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м × 0.537 мм × 40 мкм) и ZB-5

Таблица 2. Краткое литологическое описание станций пробоотбора

Станция	Литологическое описание
Восточный разрез	
5949	Алевропелитовый ил. Окисленный слой до 12 см, вязкий, среднебиотурбированный, переход заметный. От 12 см – осадок плотный, творожистый, имеется окисление вокруг ходов полихет
5950	Алевропелитовый ил. До 10 см – мелкий, с примесью песка, окисленный, слабобиотурбированный, переход четкий. После 10 см – плотный, восстановленный, сверху вниз градиент от светло-серого до темно-серого
5954	До 11 см – алевритистый пелит, окисленный, вязкий, слабобиотурбированный, переход резкий. После 11 см – пелит, плотный, с окислением вокруг ходов червей
5956	Пелит алевритистый. До 40 см – окисленный, биотурбированный, с ходами погонофор и полихет, переход ясный, После 40 см – переходный, со слабовыраженной слоистостью, граница ровная, переход резкий
5958	Пелит малоопесчаненный. До 43 см, по всей колонке, окисленный, с градиентом по плотности, от текучего к плотному, слабобиотурбированный, на глубине 30–33 см, наблюдаются примазки гидротроилита
Область метановых сипов	
5947	Алевропелитовый ил. Окисленный слой от 0 до 4 см, биотурбированный, переход резкий. От 4 см – осадок плотный, неоднородный, присутствуют примазки гидротроилита
5953-1	До 3 см – песок алевропелитистый, окисленный, биотурбация средневыраженная, переход ясный. После 3 см – алеврит, восстановленный, плотный, с ходами погонофор и полихет
5953-2	Алевропелитовый ил опесчаненный. До 3 см – окисленный, вязкий, сильнобиотурбированный. После 3 см – восстановленный, плотный, с примазками гидротроилита, слабобиотурбированный
5953-3	Алевропелитовый ил с примесью песка. Окисленный слой от 0 до 0.5 см, однородный, вязкий, сильнобиотурбированный, переход резкий. От 0.5 до 15 – восстановленный, вязкий, биотурбированный, торфяно-черного цвета, с сильным запахом сероводорода. После 15 см – восстановленный, плотный, следов биотурбации нет
Хатангский разрез	
5960	Алевропелитовый ил. От 0 до 10 см – окисленный, вязкий, сильнобиотурбированный, граница ровная, переход резкий. От 10 см – восстановленный, плотный, на слое 22–24 см имеются примазки гидротроилита
5961	От 0 до 19 см – алевропелитовый ил, окисленный, плотный, среднебиотурбированный, с ходами полихет и погонофор. От 19 см – переходный, слоистый, без следов биотурбации
5962	От 0 до 19 см – алевропелитовый ил, окисленный, сильнобиотурбированный, с градиентом по плотности сверху вниз от вязкого к плотному, граница ровная переход резкий. От 19 см – пелит, переходный, слоистый, уплотненный, следов биотурбации нет
5963	От 0 до 10 см – алевропелитовый ил, окисленный, с градиентом по плотности вниз по слою, от текучего к вязкому, слабобиотурбированный, переход резкий. От 10 см – пелит, переходный слоистый
5964	От 0 до 26 см – алевропелитовый ил, окисленный, с градиентом по плотности вниз по слою, слабобиотурбированный. От 26 см – пелит, переходный, плотный, слоистый, следов биотурбации нет
5965	От 0 до 17 см – пелит, окисленный, наблюдается градиент по плотности вниз по слою, переход ясный. От 17 см – пелит с примесью песка, переходный, слоистый, следов биотурбации нет
Разрез вдоль пролива Вилькицкого	
5966	Алевропелитовый ил. От 0 до 25 см – окисленный, плотный, биотурбированный, переход резкий. От 25 см – восстановленный, плотный, на глубине 26–27 см имеется рыжеватый уплотненный слой
5967	Алевропелитовый ил. От 0 до 26 – окисленный, плотный, слабобиотурбированный, переход постепенный. От 26 – восстановленный, плотный, с окисленными ходами полихет и погонофор

Таблица 2. Окончание

Станция	Литологическое описание
5968	От 0 до 14 см – пелит с примесью песка, окисленный, с градиентом по плотности от вязкого к плотному, биотурбированный, переход ясный. От 14 см – пелит, восстановленный, плотный, следов биотурбации нет
5969	От 0 до 5 см – алевропелитовый ил, окисленный, вязкий, биотурбированный, переход четкий. От 5 см – пелит алевролитистый, восстановленный, слабобиотурбированный, с примазками гидротроилита
5970	От 0 до 5 см – пелит алевролитистый, окисленный, сильнобиотурбированный, переход плавный. От 5 см – алевропелитовый ил, восстановленный, следов биотурбации нет
Поперечный разрез пролива Вилькицкого	
5972	Пелит алевролитистый. От 0 до 13 см – окисленный, с градиентом по плотности вниз по слою, от текучего к плотному, слабобиотурбированный, переход резкий. От 13 см – восстановленный, плотный, слабобиотурбированный
5944	От 0 до 14 см – алевропелитовый ил, окисленный, биотурбированный, переход плавный. От 14 см – пелит алевролитистый, восстановленный, на глубине 23–24 см примазки гидротроилита, биотурбации нет
5973	От 0 до 4 см – песок пелитистый, окисленный, вязкий, биотурбированный, переход резкий. От 4 см – алевропелитовый ил, восстановленный, плотный, слабобиотурбированный
5974	Песок пелитистый. От 0 до 3 см – окисленный, биотурбированный, переход плавный. От 3 см – восстановленный, плотный, слабобиотурбированный

(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 использовали пламенно-ионизационный детектор и для анализа серосодержащих газов – пламенно-фотометрический. Итоговые результаты определения концентрации газов выполнены по трем измерениям.

Изотопный состав углерода газов, выделенных из осадков, измеряли методом масс-спектрометрии изотопных отношений при постоянном потоке (CF-IRMS), используя газовый хроматограф “HP 6890” (Hewlett Packard) с капиллярной колонкой Poraplot Q (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), соединенный с масс-спектрометром изотопных отношений “Delta Plus” (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 2 мл/мин, температура термостата – 40°C. В качестве лабораторного газового стандарта использовали CO₂, аттестованный по международному стандарту TEX-843C (OZTech), имеющего значение δ¹³C = –40.79 ‰. Стандартное отклонение результатов измерения составляло 0.2‰.

Были измерены концентрации следующих соединений: метан (CH₄), этилен (C₂H₄), этан (C₂H₆), пропилен (C₃H₆), пропан (C₃H₈), бутилен (C₄H₈), *n*-бутан (*n*-C₄H₁₀), изобутан (*i*-C₄H₁₀), *n*-пентан (*n*-C₅H₁₂), изопентан (*i*-C₅H₁₂), неопентан (*neo*-C₅H₁₂), углекислый газ (CO₂), сероксид углерода (COS), диметилсульфид (CH₃SCH₃), сероводород

(H₂S) и метилмеркаптан (CH₃SH). Для каждой станции были построены графики изменения концентрации газов по глубине осадка (рис. 2–8).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На каждой станции пробоотбора в море Лаптевых всегда обнаруживались следующие УВ газы: CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, *n*-C₄H₁₀ и CO₂. Также на многих станциях наблюдались *i*-C₅H₁₂, *n*-C₅H₁₂, *i*-C₄H₁₀. Неопентан (*neo*-C₅H₁₂) был зарегистрирован только один раз в колонке осадка на станции 5953-3 (поле сипов Оден). У большинства этих газов наблюдались общие зависимости изменения концентраций, как по глубине осадка, так и по разрезам.

Среди отобранных газов наибольшей концентрацией обладает углекислый газ (50–3000 мкг/л), после него вторым по концентрации идет метан (0.1–5 мкг/л), затем этилен, этан, пропилен, пропан, бутилен и *n*-бутан (со значениями от 0.001 до 0.04 мкг/л). Более тяжелые углеводороды обнаружены, как было сказано выше, не на всех станциях и горизонтах и отличаются низкими значениями концентрации. В колонке осадка 5953-3 концентрации всех УВ газов возрастала на порядки. Для всех рассматриваемых разрезов, кроме области метановых сипов, приводятся графики, типичные для этого разреза, на примере одной из станций.

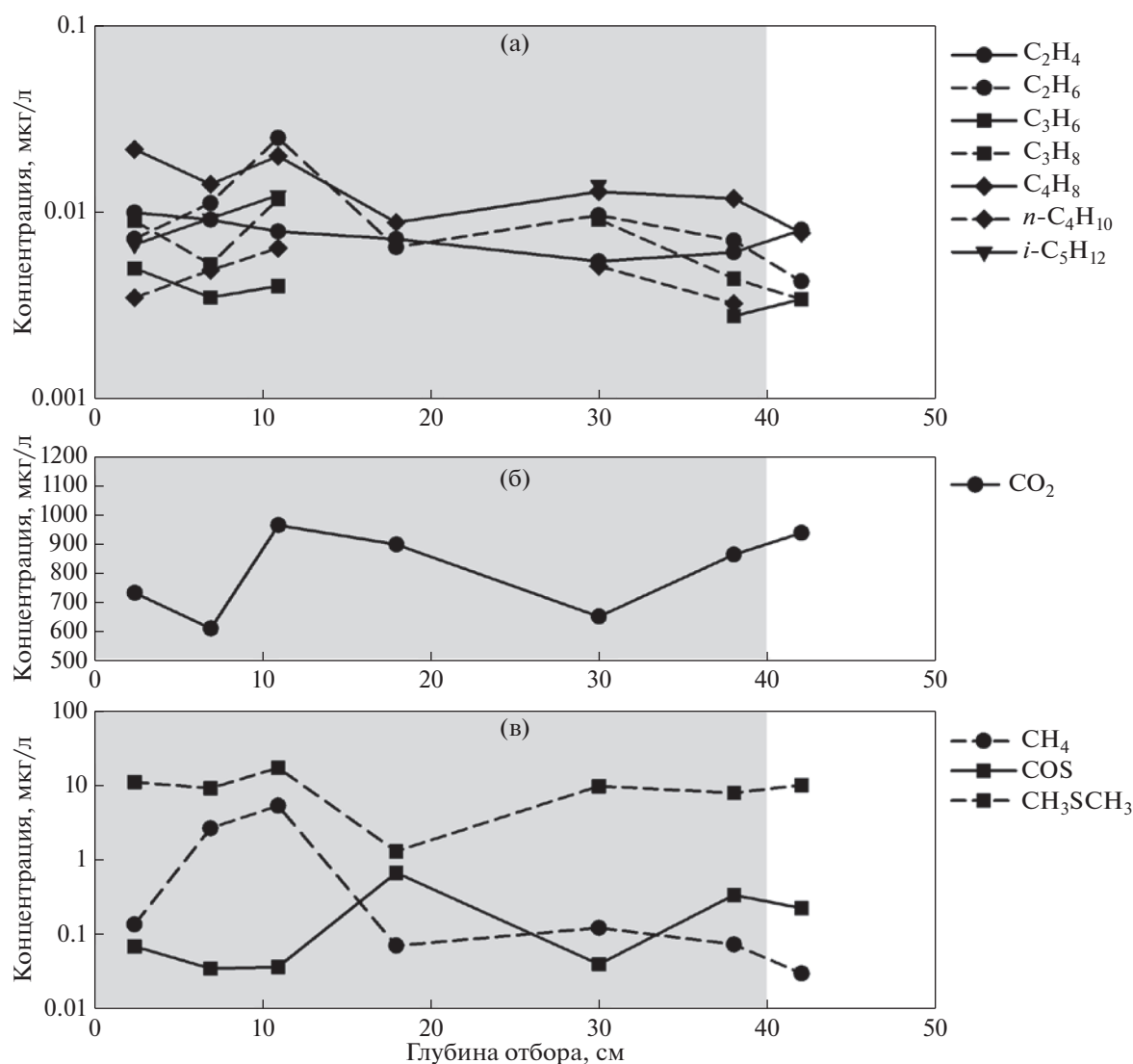


Рис. 2. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5956. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

Восточный разрез начинается от поля сипов Оден и С 15. Типичные графики изменения концентрации углеводородных газов, CO_2 и соединений серы COS , CH_3SCH_3 в морском осадке в зависимости от расстояния от поверхности осадка для глубоководной станции 5956 представлены на рис. 2. Видно, что в интервале осадка 7–12 см наблюдается общая тенденция к повышению концентрации УВ газов (метан – на 2 порядка), затем в интервале 16–20 см их концентрация резко уменьшается (вплоть до предела обнаружения для пропилена, пропана, *n*-бутана, *n*-пентана, изопентана). Затем концентрация УВ газов возрастает в интервале 28–32 см и плавно уменьшается в интервале 40–44 см (рис. 2а). В последнем интервале концентрация увеличивается только у этилена и пропилена. Аналогичным образом изменяется концентрация CO_2 (рис. 2б).

Концентрации диметилсульфида и сероксида углерода изменяются синхронно с увеличением интервала осадка, но в разных направлениях (рис. 2в). Там, где повышается концентрация УВ газов, уменьшается концентрация COS и увеличивается концентрация CH_3SCH_3 . Наоборот, при уменьшении концентрации УВ газов, увеличивается концентрация COS и уменьшается концентрация CH_3SCH_3 . По наличию биогенного газа CH_3SCH_3 можно выделить зоны активной бактериальной деятельности.

Величина изотопного состава углерода CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ плавно изменяется от -18.6 до -22.7% при увеличении расстояния НПД (рис. 9а). На других станциях величины $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 с увеличением расстояния НПД изменяются более сложным образом в зависимости от геохимических условий об-

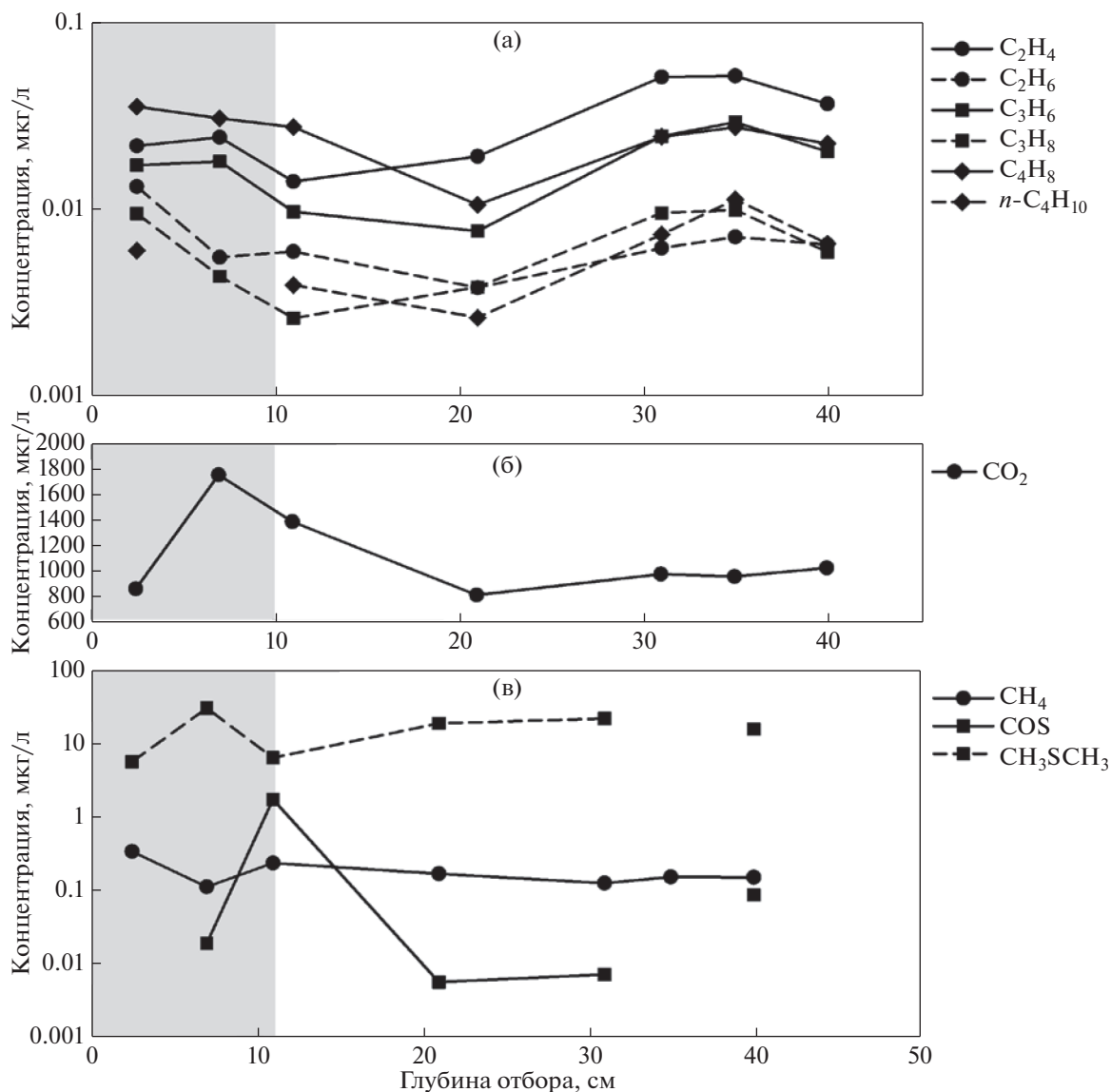


Рис. 3. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5963. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

разования CO_2 и часто коррелируют с распределением содержания углеводородных газов.

Изотопный состав углерода метана и других УВ газов не измерялся из-за их низкой концентрации.

На Хатангском разрезе (от станции 5960 до станции 5965) типичный график изменения концентрации исследуемых газов построен для станции 5963 и представлен на рис. 3. Видно, что в интервале осадка 19–23 см происходит понижение содержания CO_2 , COS и УВ газов гомологов CH_4 . При этом содержание CH_4 остается практически неизменным по всей глубине осадка. Содержание COS в интервале осадка 9–13 см увеличивается на 2 порядка (рис. 3в). Отличительной особенностью

Хатангского разреза является превалирующая концентрация непредельных УВ газов-гомологов над предельными. При этом графики сохраняют похожий вид при изменении концентрации с глубиной отбора (рис. 3а).

Усредненные концентрации выделенных газов по вертикальному профилю морских осадков в разрезах моря Лаптевых (Восточный разрез, Хатангский разрез, разрез вдоль пролива Вилькицкого)–Ледовитый океан, в поперечном разрезе пролива Вилькицкого и в районе сипов моря Лаптевых приведены в табл. 3. Видно, что при перемещении по Восточному и Хатангскому разрезам от континентального склона в сторону Ледовитого океана наблюдается изменение средней кон-

Таблица 3. Средняя концентрация некоторых газов в морских осадках моря Лаптевых

Станции, № (глубина)	Газы, мкг/л											
	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	COS	CH ₃ SCH ₃
5949 (шельф)	779	0.45	4.1 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	1.4 × 10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻²	8.6 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻³	7.8 × 10 ⁻³	3.5 × 10 ⁻¹	2.4
5954 (1545 м)	1267	4.9	1.7 × 10 ⁻²	2.0 × 10 ⁻²	6.5 × 10 ⁻³	5.1 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻²	4.8 × 10 ⁻³		4.6 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻¹	6.6
5958 (2987 м)	984	0.75	1.7 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻²	2.1 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻²	8.8 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻²	7.9 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻¹	8.3
5960 (шельф)	617	0.20	2.0 × 10 ⁻²	7.1 × 10 ⁻³	5.2 × 10 ⁻³	6.0 × 10 ⁻³	9.8 × 10 ⁻³	3.2 × 10 ⁻³		3.4 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻¹	8.7
5962 (1090 м)	2555	0.14	2.2 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻³	7.4 × 10 ⁻³	6.5 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻²	3.9 × 10 ⁻³		6.5 × 10 ⁻³	3.3 × 10 ⁻²	9.6
5964 (2459 м)	1241	0.07	9.6 × 10 ⁻³	5.4 × 10 ⁻³	6.6 × 10 ⁻³	6.5 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻²	4.1 × 10 ⁻³			1.2 × 10 ⁻¹	11.1
5970 (шельф)	706	0.36	2.7 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻²	7.9 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻²	9.2 × 10 ⁻³	6.4 × 10 ⁻³			1.3 × 10 ⁻¹	11.0
5966 (415 м)	958	0.05	2.3 × 10 ⁻²	3.1 × 10 ⁻³	5.3 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻³	9.3 × 10 ⁻³	2.6 × 10 ⁻³			1.7 × 10 ⁻¹	9.1
5972 (219 м)	184	0.14	3.4 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	2.0 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻²	9.4 × 10 ⁻³	3.2 × 10 ⁻³		4.2 × 10 ⁻³	13.4
5974 (98 м)	319	0.33	3.3 × 10 ⁻²	2.4 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻²	1.7 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻²	7.7 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²		21.4
5953-1 (поле сипов)	612	0.49	3.3 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻²	1.1 × 10 ⁻²	2.5 × 10 ⁻²	3.4 × 10 ⁻²	8.5 × 10 ⁻³	5.9 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻²	4.7 × 10 ⁻²	10.4
5953-3 (поле сипов)	1151	16540	4.2 × 10 ⁻²	14.6	6.2 × 10 ⁻²	6.7 × 10 ⁻¹	2.5 × 10 ⁻²	7.1 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ⁻¹	6.6 × 10 ⁻³	1.8 × 10 ⁻²	10.9
5947 (поле сипов)	1176	5.3	2.6 × 10 ⁻²	9.7 × 10 ⁻²	6.9 × 10 ⁻³	2.9 × 10 ⁻²	2.5 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻³	7.4 × 10 ⁻³	3.4 × 10 ⁻²	2.1 × 10 ⁻²

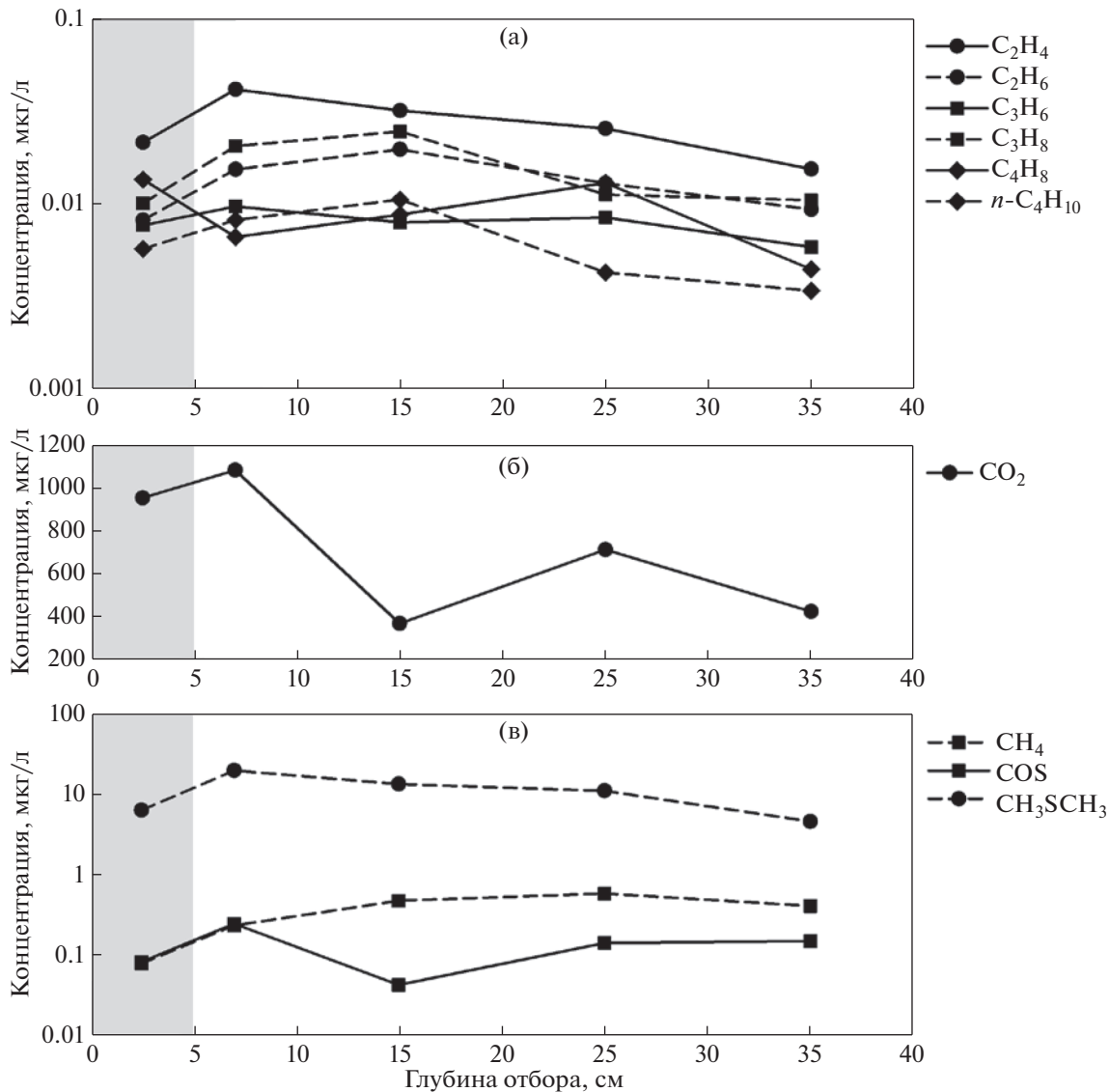


Рис. 4. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5970. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

центрации углеводородных газов, CO_2 и соединений серы COS , CH_3SCH_3 . Как обычно, сероксид углерода и диметилсульфид в большинстве случаев имеют взаимно обратную картину изменения концентраций. Усредненный изотопный состав углерода CO_2 по колонке морских осадков для глубоководной станции 5964 имеет величину $\delta^{13}\text{C} = -20.8\text{‰}$ (влияние морского ОБ), а для мелководной станции 5960 величину $\delta^{13}\text{C} = -22.6\text{‰}$ (влияние терригенного ОБ).

Разрез вдоль пролива Вилькицкого начинается от станции 5970 и доходит до континентального склона. За счет близости терригенного источника осадочного вещества и органики, во всех образцах осадков поперечного разреза пролива Вилькицкого и в некоторых образцах разреза

вдоль пролива Вилькицкого наблюдаются зоны усиленной сульфатредукции, с концентрацией сероводорода выше 1 мг/л и с заметным количеством метилмеркаптана (0.1 мг/л), по сравнению с редкими проявлениями сероводорода в остальных разрезах. Типичные графики изменения концентрации углеводородных газов, CO_2 и соединений серы COS , CH_3SCH_3 в морском осадке в зависимости от расстояния НПД для станции пробоотбора 5970 в проливе Вилькицкого представлены на рис. 4. Концентрация CH_4 с глубиной увеличивается на порядок, затем остается на постоянном уровне (рис. 4в). Синхронно меняются значения концентраций у этана, пропана и *n*-бутана: они демонстрируют общий локальный максимум на глубине 15 см (рис. 4а); к этому го-

ризонту также приурочена пониженная концентрация сероксида и углекислого газа.

В поле сипов Оден находится станция 5953, на которой отбирали 3 колонки морских осадков (5953-1, 5953-2, 5953-3). Характерной особенностью состава газов из колонки 5953-3 (на поверхности которой находились бактериальные маты) является значительно повышенная концентрация углеводородов (табл. 3). Так, концентрация метана выше среднего уровня в этой области на 4–5 порядка, вторым по содержанию идет пропен (с концентрацией на 3 порядка выше среднего уровня концентрации в области сипов), затем все остальные газы, содержание которых превышает средний уровень на 1–2 порядка. Присутствуют практически все УВ газы (рис. 5а), отмеченные ранее, в том числе неопентан, характерный для природных газов и нефтей, не обнаруженный на других станциях.

Все углеводороды, выделенные из колонки 5953-3 (рис. 5), можно разбить на две группы по картине изменения концентрации с глубиной. К первой группе относятся предельные углеводороды, концентрация которых резко повышается до своего максимального значения от поверхности к горизонту 7 см, затем она практически остается постоянной. К этой группе относятся: метан, этан, пропан, *n*-бутан, изобутан, изопентан и неопентан. По-видимому, эти газы просачиваются из глубины, а на горизонте 7 см начинают активно рассеиваться, вследствие чего наблюдается понижение концентрации.

Ко второй группе относятся непредельные УВ, для которых характерно постоянное резкое изменение концентрации с глубиной. Так же как и в первой группе, концентрации компонентов этой группы увеличиваются с глубиной до горизонта 7 см. Затем на горизонте 10 см происходит уменьшение концентрации практически до приповерхностных значений, в некоторых случаях — до предела обнаружения. Затем на глубине 14 см вновь наблюдается максимум концентрации, на 18 см — минимум, и на 23 см — снова максимум концентрации. Поведение концентрации диоксида углерода ближе ко второй группе: на 10 см наблюдается общий минимум. Оказалось, что концентрация предельных УВ значительно (1–2 порядка) превышает концентрацию непредельных УВ.

Для колонок осадков станций 5953-1 (рис. 6), 5953-2 (рис. 7), 5947 (рис. 8), которые тоже находятся в области сипов, соотношения между концентрациями непредельных и предельных УВ в вертикальном разрезе различаются: обычно концентрация этана превышает концентрацию этана в приповерхностных слоях осадка, но на определенном горизонте осадка кривые распределения пересекаются и концентрация этана становится больше концентрации пропа-

на превышает концентрацию пропена, а концентрация бутена превышает концентрацию бутана.

Известно [20], что при бактериальной активности в морских осадках образуются серные газы в зоне сульфатредукции: H_2S , COS , CH_3SCH_3 , CH_3SH и CS_2 . При этом соединение CS_2 может окисляться с образованием COS . Содержание сероводорода радикально отличается на разных профилях, находясь либо в пределах 4–40 мкг/л, либо превышая 1000 мкг/л. Наибольшую концентрацию среди серных газов в морских осадках моря Лаптевых имеет диметилсульфид CH_3SCH_3 , достигающий концентрации 138 мкг/л. Средняя по вертикальному профилю колонки концентрации диметилсульфида практически не отличается от концентрации в других колонках области сипов, а средняя концентрация COS может на порядок уменьшаться (табл. 3). Учитывая, что диметилсульфид имеет преимущественно биогенное происхождение, можно утверждать, что бактериальная деятельность наблюдается до глубины 50 см в осадках континентального склона даже в арктических условиях.

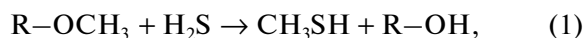
Для колонки осадков 5947 в поле сипов С 15 характерно повышение концентрации метана и CO_2 с увеличением глубины осадка (рис. 8б, 8в) и практическое отсутствие диметилсульфида (средняя концентрация 2.1×10^{-2} мкг/л).

На рис. 9б показаны кривые изменения величины $\delta^{13}C$ метана от –85.1 до –68.7‰ при увеличении расстояния НПД в колонке осадка 5953-3. Следует отметить, что для колонки осадка 5953-3 средняя величина $\delta^{13}C$ имеет наибольшее значение –18.5‰ по сравнению со средними величинами –21.6 и –26.7‰ для колонок станций 5953-1 и 5947 соответственно (рис. 9б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 2–8 видно, что концентрация УВ газов возрастает при повышении концентрации диметилсульфида в морском осадке. Кроме того, окисление диметилсульфида в области сульфатредукции увеличивает концентрацию COS .

Диметилсульфид в морских осадках образуется при расщеплении бактериями рода *Pelagibacteriales* диметилсульфониопропионата (DMSP), входящего в состав водорослей и цианобактерий [29]. Также диметилсульфид может образовываться в осадке путем метилирования H_2S в анаэробных условиях. Например, метоксилированные ароматические соединения (например, мономеры лигнина) под действием микробов в присутствии H_2S преобразуются в метантиол:



где R обозначает ароматическую группу.

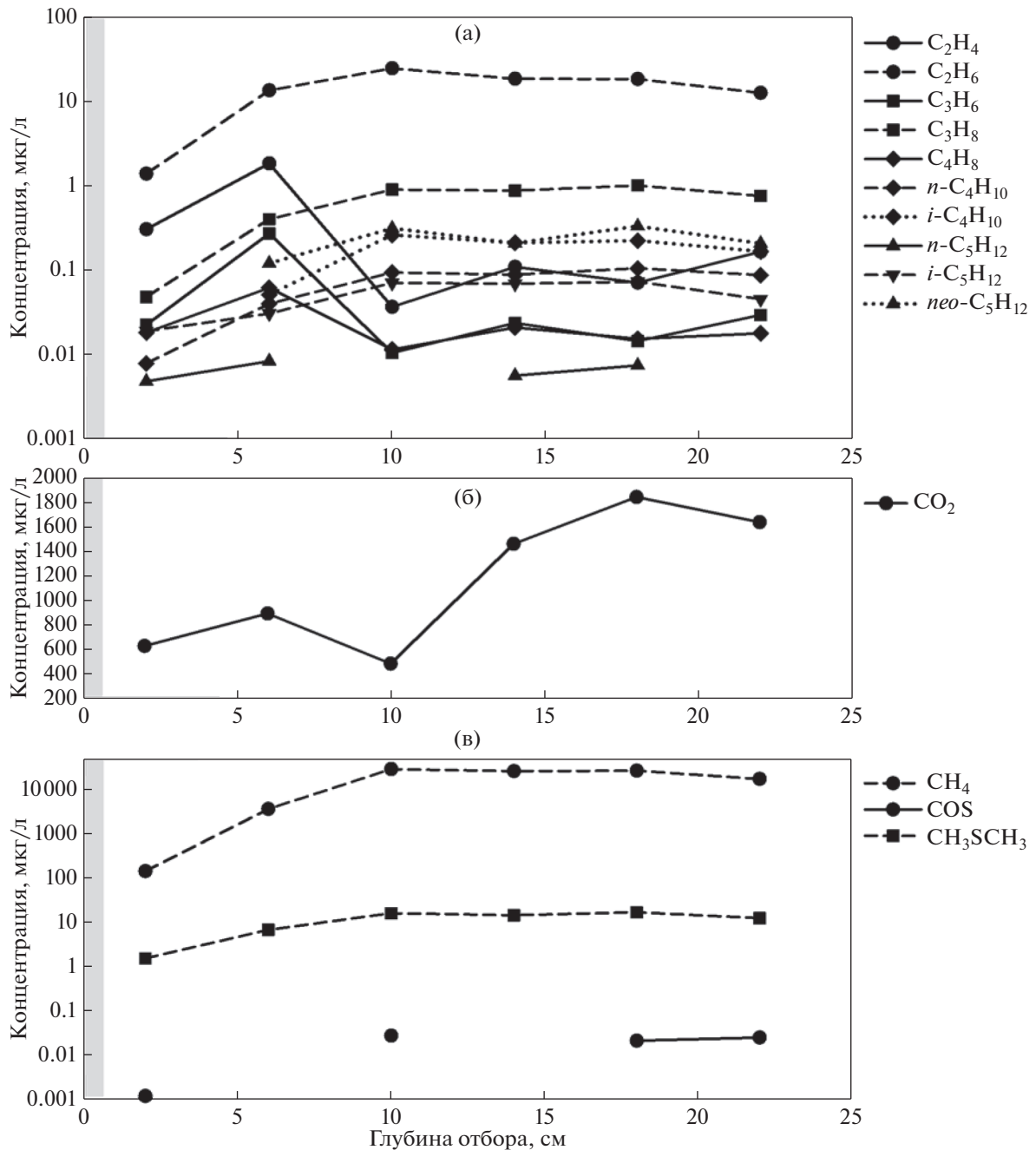
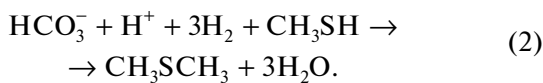
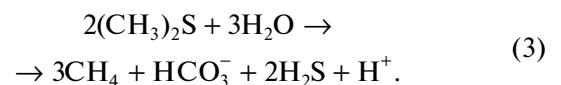


Рис. 5. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5953-3. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

Затем под влиянием ферментов бактерий происходит фиксация бикарбоната и метилирование метантиола с образованием диметилсульфида [22, 31]:



В дальнейшем, в анаэробных условиях в морском осадке диметилсульфид конвертируется в метан в соотношении 1 : 1.5 [28] и другие УВ:



Таким образом, диметилсульфид является важным метаногенным субстратом в морских осадках в области сульфатредукции [37].

Известно, что присутствие сероводорода свидетельствует об активном протекании сульфатредукции, однако на исследуемых разрезах H_2S

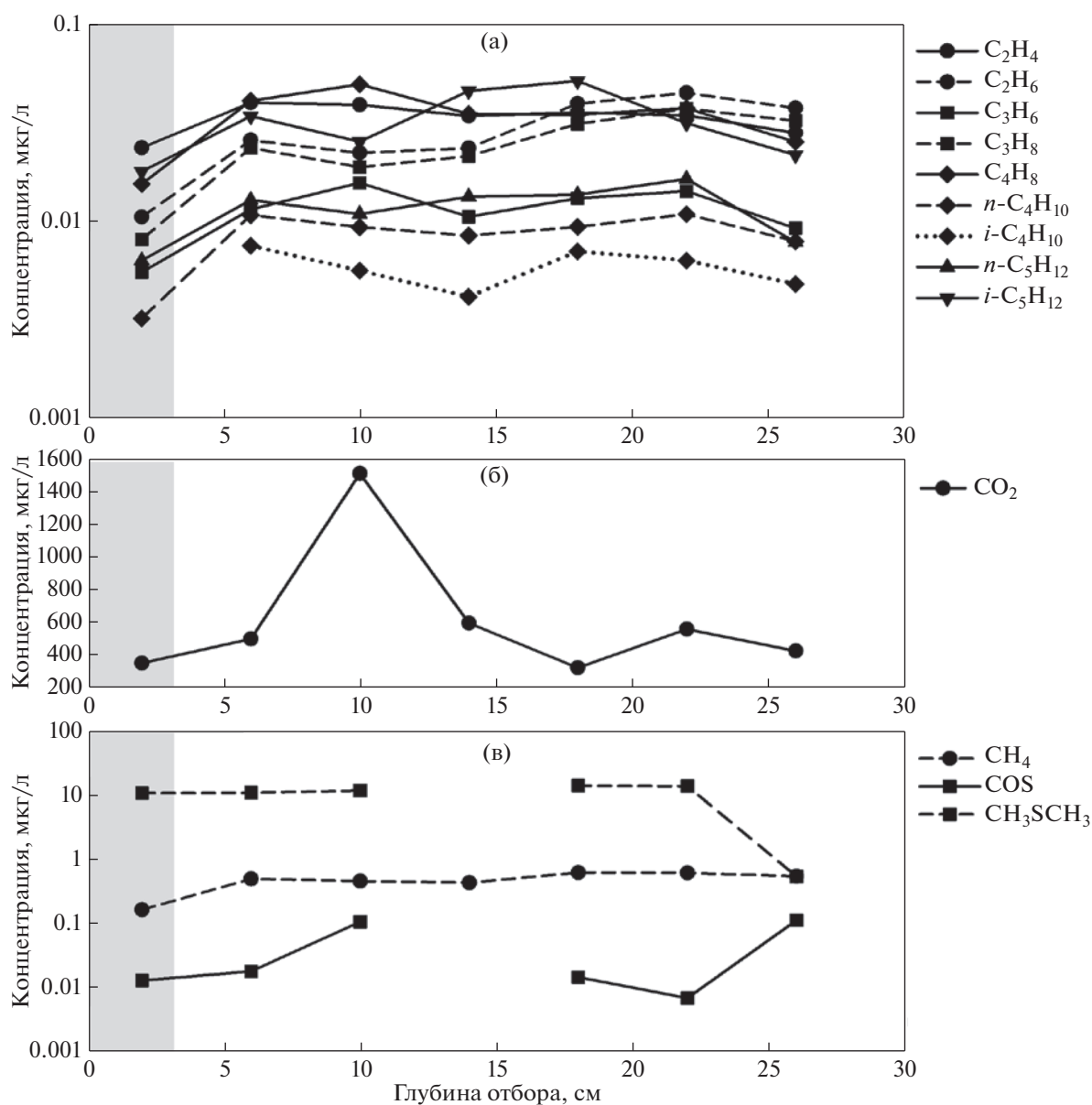
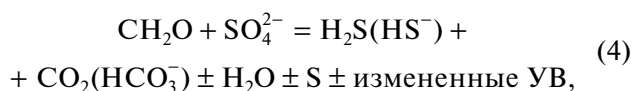


Рис. 6. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5953-1. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

появляется достаточно редко, бессистемно на разной глубине и с разной концентрацией. Лишь для разреза, проходящего через пролив Вилькицкого между о. Большевик и п-вом Челюскин, характерно постоянное присутствие сероводорода и метилмеркаптана, по наличию которых можно судить об ареале распространения в морских осадках сульфатредуцирующих микроорганизмов в шельфовой и прибрежной частях моря Лаптевых. В результате окисления терригенного вещества в области сульфатредукции образуется в большом количестве CO_2 согласно реакции:



где CH_2O в общем виде описывает ОБ (углеводы).

Поэтому образовавшийся CO_2 имеет величину $\delta^{13}\text{C}$, характерную для терригенного вещества. Например, $\delta^{13}\text{C}$ в колонке осадка 5972 достигает минимального значения -31.6‰ .

В табл. 3 показано, что в области сипов моря Лаптевых в колонке 5953-3 концентрация всех УВ газов возрастает на порядки. По-видимому, существует подток глубинных УВ газов в поверх-

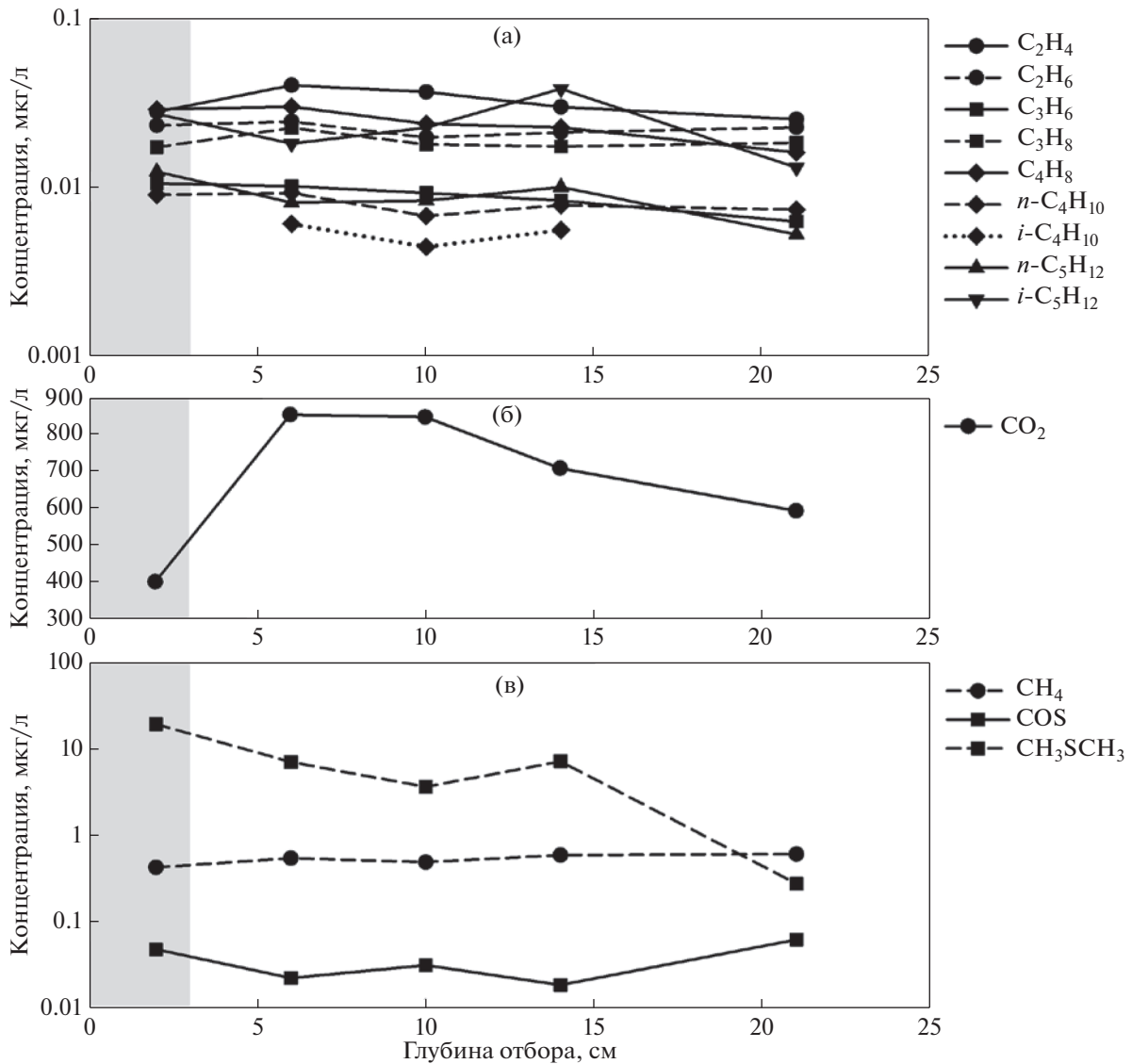


Рис. 7. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5953-2. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

ностные морские осадки. Это может быть связано с тем, что поле сипов располагается на сочленении нескольких тектонических элементов, а прилегающие области испещрены многочисленными дизъюнктивными нарушениями. По последним данным [33], в области котловины Амундсена значение теплового потока несколько выше, чем обычные значения, которые принимают при построении моделей распространения зон стабильности газогидратов (вместо стандартных 40–60 мВт/м² наблюдается около 71–95 мВт/м²). Такой повышенный тепловой поток может приводить к сдвигу зоны преобразования ОВ в катагенезе “вверх” по разрезу, в менее глубокие зоны; а также к уменьшению области стабильности газогидратов и усилению их деградации. Велика ве-

роятность, что таким глубинным источником является деградировавшая ММП. Поэтому наиболее вероятно, что выделенный из морского осадка метан и другие УВ газы имеют смешанную природу происхождения. На это указывает величина $\delta^{13}\text{C}$ метана, которая достигает значения -68.7‰ в морском осадке на расстоянии 22 см НПД, и очень большая величина $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -15.9\text{‰}$. Подобный изотопный состав углерода CO_2 и изменение $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ с глубиной осадка наблюдался для образцов, отобранных в заливе Архус (Дания) в 2012 г. [24].

Только в колонке 5953-3 встречается неопентан, $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, происхождение которого напрямую связано с термальным созреванием нефти и образованием сопутствующего газа. На термогенный

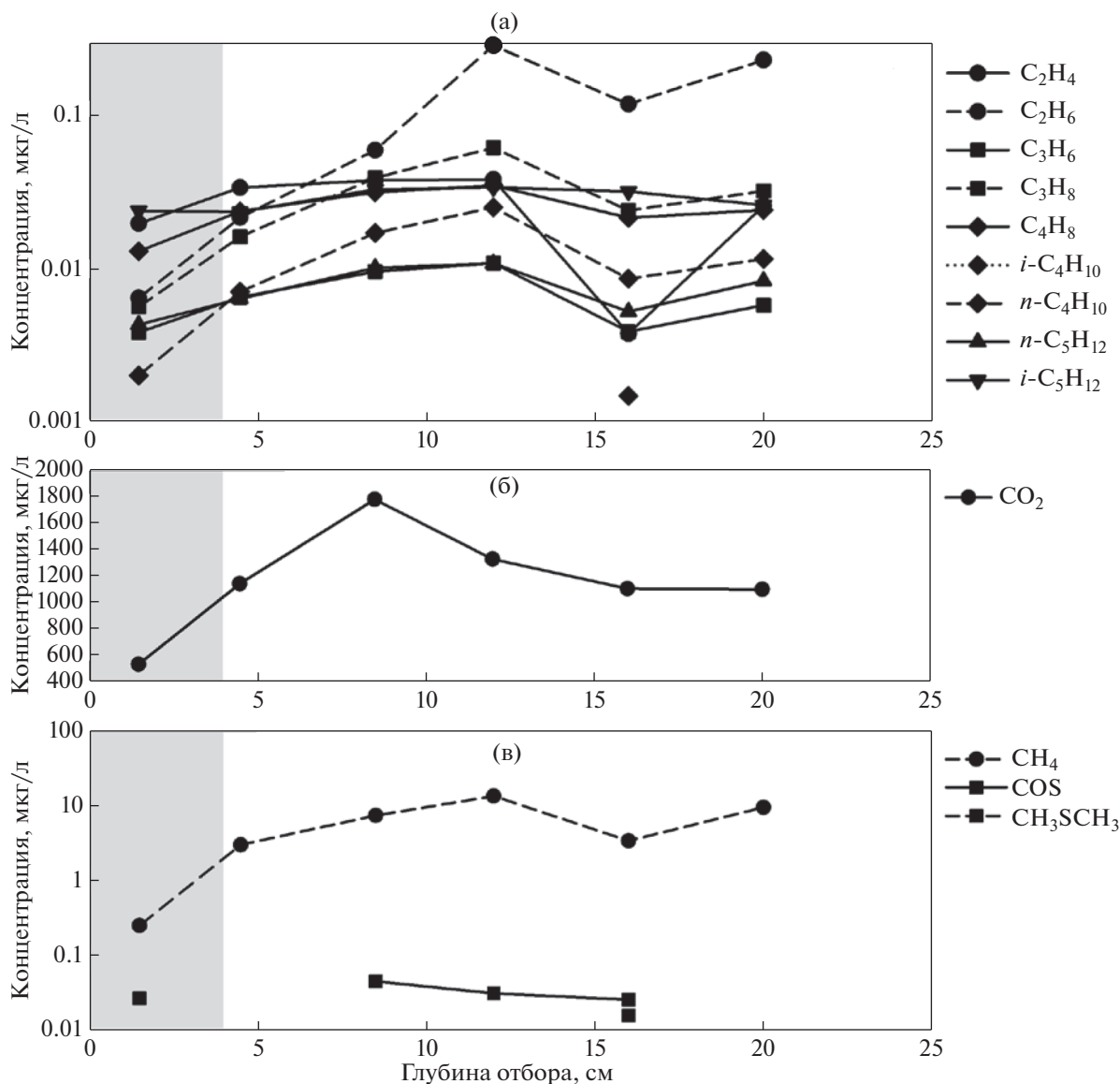


Рис. 8. Распределение концентрации газов в вертикальном разрезе морских осадков на станции 5947. Серой областью обозначена глубина окисленного слоя.

характер выделенных газов указывает наличие явных корреляций между отношениями разных групп изомеров – бутана, пентана [26]. Эти отношения для колонки 5953-3 попадают в область преимущественно высокотемпературного катагенеза.

На термогенную природу выделенных газов также указывает существенное превышение концентрации предельных УВ по сравнению с концентрацией непредельных УВ (1–2 порядка).

В колонках 5953-1, 5953-2, отобранных в нескольких метрах от колонки 5953-3 на поле сипов Оден, распределения концентрации УВ газов в вертикальном разрезе осадка не сильно различаются между собой и от распределений concentra-

ций УВ в других разрезах, но сильно отличаются от распределения УВ в колонке 5953-3. По-видимому, колонка 5953-3 находилась в непосредственной близости от места выхода пузырьковых газов из морского осадка. В распределении концентрации газов в колонке осадка 5947, отобранной в поле сипов С 15, имеются некоторые особенности. Наблюдается повышенная средняя концентрация CH₄ и CO₂ в 3–10 раз (табл. 3) по сравнению с пробами 5953-1 и 5953-2 и низкая бактериальная активность, о которой можно судить по практическому отсутствию диметилсульфида в осадке (рис. 8в). По-видимому, существует приток глубинных УВ газов в поверхностные слои морского осадка 5947.

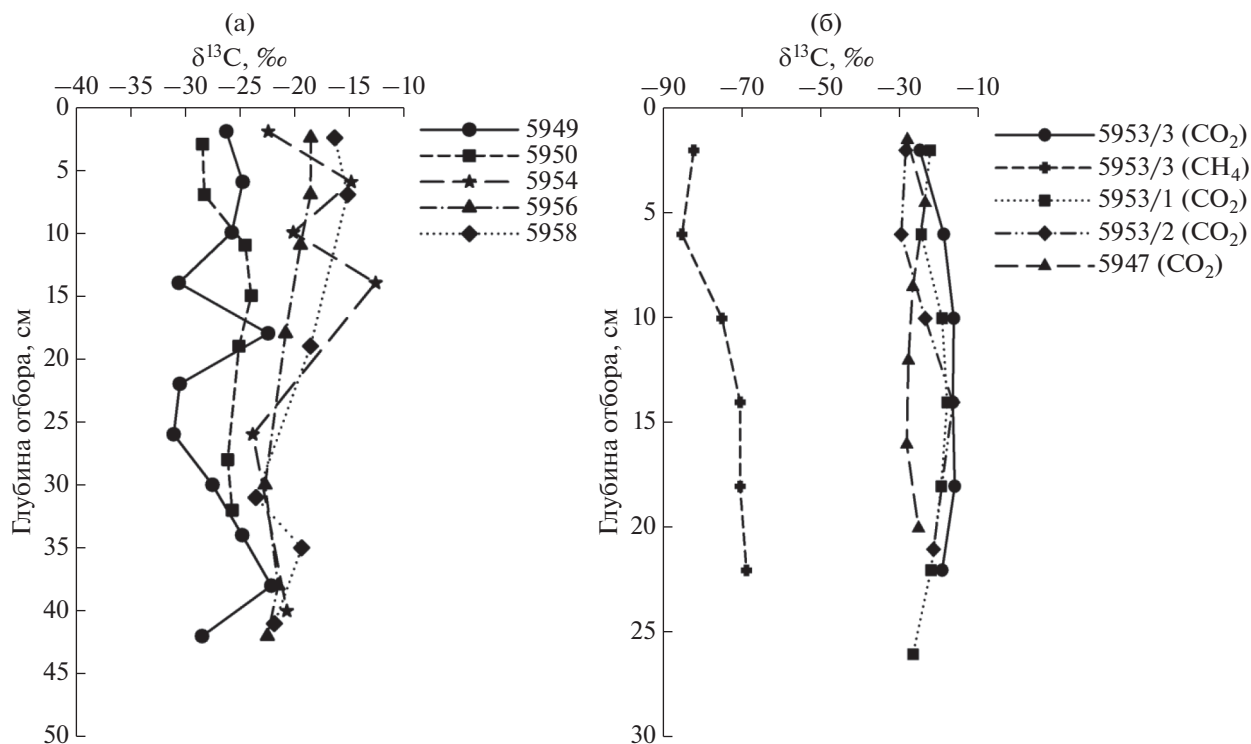


Рис. 9. Изменение $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ в зависимости от расстояния НПД осадка для станций Восточного разреза А—А' (а) и на поле сипов (б).

Для Восточного разреза моря Лаптевых характерно повышенное содержание CH_4 и CO_2 в области склона, что связано с глубинными разломами лаптевоморского шельфа [2] и небольшим притоком глубинных газов (табл. 3). Изотопный состав углерода CO_2 на различных горизонтах колонки морских осадков на станции 5954 (склон) достигает величины $\delta^{13}\text{C} = -12.6\text{‰}$, а для мелководной станции 5949 он имеет среднюю величину $\delta^{13}\text{C} = -26.2\text{‰}$. Большая разница в величинах $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ является доказательством миграции глубинного CO_2 в морском осадке.

Для Хатангского разреза характерно пониженное содержание CH_4 и повышенная концентрация CO_2 на глубоководном склоне по сравнению с пробами, отобранными на шельфе (табл. 3). По-видимому, понижение концентрации CH_4 произошло в результате его окисления в морском осадке. Подобные закономерности наблюдаются на разрезе вдоль пролива Вилькицкого. Для поперечного разреза пролива Вилькицкого характерно повышенное содержание CH_4 и CO_2 в осадке на склоне желоба по сравнению с содержанием этих газов на дне желоба (табл. 3). По-видимому, органическое вещество в морском осадке на дне желоба подвергается сильному перемешиванию под действием потока воды и более интенсивному удалению газов из него.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования морских осадков в море Лаптевых и в области сипов показали, что концентрация УВ газов возрастает при повышении концентрации диметилсульфида в морском осадке. При этом концентрация COS понижается.

Было обнаружено повышенное содержание CH_4 и CO_2 в области склона Восточного разреза моря Лаптевых, что связано с глубинными разломами лаптевоморского шельфа и небольшим притоком глубинных газов. Для Хатангского разреза и разреза вдоль пролива Вилькицкого характерно пониженное содержание CH_4 и повышенная концентрация CO_2 на глубоководном склоне по сравнению с пробами, отобранными на шельфе. Понижение концентрации CH_4 произошло в результате его окисления в морском осадке. Было обнаружено повышенное содержание CH_4 и CO_2 на дне желоба пролива Вилькицкого по сравнению с содержанием этих газов на его склонах. Это связано с процессом накопления органического вещества и его преобразованием на дне желоба.

На основании изотопно-молекулярной систематики предложена гипотеза происхождения газа в колонке осадка станции 5953-3 (поле сипов). Сформированный на глубине термогенный газ при вертикальной миграции через рыхлые осадки смешивается с биогенным газом, предположи-

тельно из газогидратов, и выходит на поверхность осадка, и рассеивается.

Благодарности. Авторы благодарят академика РАН Э.М. Галимова за помощь и консультацию при подготовке статьи, а также акад. РАН М.В. Флинта за оказанную поддержку при проведении экспедиционных исследований на НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2018 г.

Источник финансирования. Исследование содержания УВ газов и изотопного состава углерода выполнено в рамках госзадания ГЕОХИ РАН по теме № 0137-2019-0013, организация и проведение экспедиции выполнены при финансовой поддержке РНФ № 14-50-000-98.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохин В.М., Гусев Е.А. Разрывная тектоника зоны сочленения океанической и континентальной коры в море Лаптевых // Вестник Томского государственного университета. Приложение. Проблемы геологии и географии Сибири, материалы научной конференции. 2003. № 3 (1). С. 21–23.
2. Баранов Б.В., Лобковский Л.И., Дозорова К.А., Цуканов Н.В. Система разломов, контролирующая метановые сипы на шельфе моря Лаптевых // ДАН. 2019. Т. 486. № 3. С. 354–358.
3. Воробьева Л.И. Археи. М.: Академкнига, 2007. 447 с.
4. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
5. Драчев С.С. Тектоника рифтовой системы дна моря Лаптевых // Геотектоника. 2000. № 6. С. 43–58.
6. Ким Б.И., Евдокимова Н.К., Харитонов Л.Я. Осадочный чехол шельфа моря Лаптевых и его нефтегазовый потенциал // Геология нефти и газа. 2011. № 6. С. 116–131.
7. Кириллова-Покровская Т.А. Разработка актуализированной геологической модели моря Лаптевых и сопредельных глубоководных зон для уточнения оценки его углеводородного потенциала // Разведка и охрана недр. 2017. № 10. С. 30–38.
8. Космач Д.А., Сергиенко В.И., Дударев О.В. и др. Метан в поверхностных водах окраинных морей Северной Евразии // ДАН. 2015. Т. 465. № 4. С. 441–445.
9. Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Саввичев А.С. и др. // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 194–213.
10. Лобковский Л.И., Никифоров С.Л., Дмитриевский Н.Н. и др. О процессах газовыделения и дегградации подводных многолетнемерзлых пород на шельфе моря Лаптевых // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 312–320.
11. Малахова В.В., Елисеев А.В. Влияние рифтовых зон и термокарстовых озер на формирование субаквальной мерзлоты и зоны стабильности метаногидратов шельфа моря Лаптевых в плейстоцене // Лед и Снег. 2018. Т. 58. № 2. С. 231–242.
12. Панова Е.В., Рубан А.С., Дударев О.В. и др. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа // Изв. Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 94–105.
13. Пискарев А.Л. Арктический бассейн (геология и морфология). СПб.: ВНИИОкеангеология, 2016. 291 с.
14. Разумов С.О. Прогноз изменений криолитозоны шельфа западной части моря Лаптевых в XXI в. // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. М.: РУДН, 2016. С. 560–565.
15. Решетников А.И., Ивахов В.М. Результаты непрерывных наблюдений за концентрацией метана на станции Тикси (сравнение данными судовых наблюдений на шельфе моря Лаптевых) // Труды главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова. 2012. № 566. С. 257–269.
16. Черных Д.В., Юсупов В.И., Саломатин А.С. и др. Новый акустический метод количественной оценки пузырькового потока метана в системе донные отложения – водная толща и его реализация на примере моря Лаптевых, Северный Ледовитый океан // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 11. С. 153–167.
17. Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. Газохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. Т. 21. № 1. С. 98–110.
18. Юрганов Л.Н., Лейфер А. Оценки эмиссии метана от некоторых арктических и приарктических районов по данным орбитального интерферометра IASI // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2016. Т. 13. № 3. С. 173–183.
19. Abrams A.A. Evaluation of near-surface gases in marine sediments to assess subsurface petroleum gas generation and entrapment // Geosciences. 2017. V. 7. P. 35.
20. Bodenbender J., Wassmann R., Papen H., Rennenberg H. Temporal and spatial variation of sulfur-gas-transfer between coastal marine sediments and the atmosphere // Atmos. Environ. 1999. V. 33. P. 3487–3502.
21. Chuang P.C., Yang T.F., Wallmann K. et al. Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea // Geochim. Cosmochim. Acta. 2019. V. 246. P. 138–155.
22. Finster K., King G.M., Bak F. Formation of methylmercaptan and dimethylsulfide from methoxylated aromatic compounds in anoxic marine and fresh water sediments // FEMS Microbiology Ecology. 1990. V. 74. P. 295–302.
23. Floodgate G.D., Judd A.G. The origins of shallow gas // Cont. Shelf Res. 1992. V. 12. № 10. P. 1145–1156.
24. 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.

25. *Hunt J.M.* Origin of gasoline range alkanes in the deep sea // *Nature*. 1975. V. 254. P. 411–413.
26. *Igari S., Maekawa T. and Suzuki Y.* Pentane and hexane isomers in natural gases from oil and gas fields in Akita, Niigata and Hokkaido, Japan: Determination factor in their isomer ratios // *Geochem. J.* 2007. V. 41. P. 57–63.
27. *Jasper J. P., Whelan J.K., Hunt J.M.* Migration of C₁ to C₈ volatile organic compounds in sediments from the Deep Sea Drilling Project, leg 75, hole 530A // *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project (U.S. Govt. Printing Office)*. 1984. V. 75. P. 1001–1008.
28. *Jonkers H.M., Koopmans G.F., van Gernerden H.* Dynamics of dimethyl sulfide in a marine microbial mat // *Microb. Ecol.* 1998. V. 36. P. 93–100.
29. *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.
30. *Kvenvolden K.A., Redden G.D.* Hydrocarbon gas in sediment from the shelf slope, and basin of the Bering sea // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980. V. 44. № 8. P. 1145–1150.
31. *Sela-Adler M., Said-Ahmad W., Sivan O. et al.* Isotopic evidence for the origin of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate like compounds in a warm, monomictic freshwater lake // *Environ. Chem.* 2016. V. 13. P. 340–351.
32. *Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V. et al.* The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // *Philos. Trans. R. Soc., A*. 2015. V. 373. Iss. 2052. P. 1–13
33. *Shephard G.E., Wiers S., Bazhenova E. et al.* A North Pole thermal anomaly? Evidence from new and existing heat flow measurements from the central Arctic Ocean // *J. of Geodynamics*. 2018. V. 118. P. 166–181.
34. *Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M. et al.* Improved attribution of climate forcing to emissions // *Science*. 2009. V. 326. P. 716–718.
35. *Whelan J.K., Hunt J.M., Jasper J., Huc A.* Migration of C₁–C₈ hydrocarbons in marine sediments // *Org. Geochem.* 1984. V. 6. P. 683–694.
36. *Worden R.H., Smalley P.C.* H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation Abu Dhabi // *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 157–171.
37. *Zhuang G.-C., Lin Yu-S., Bowles M.W. et al.* Distribution and isotopic composition of trimethylamine, dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in marine sediments // *Mar. Chem.* 2017. V. 196. P. 35–46.

Gas Distribution Features in the Upper Layer of Marine Sediments in the Profile “Continental Shelf of Laptev Sea–Arctic Ocean”

V. S. Sevastyanov^{a, #}, V. Yu. Fedulova^a, A. V. Stennikov^a, O. V. Kuznetsova^a, S. G. Naimushin^a,
N. V. Dushenko^a, A. P. Krivenko^a

^a*Vernadsky institute of geochemistry and analytical chemistry, RAS, 119991 Moscow, Russia*

[#]*e-mail: vsev@geokhi.ru*

Hydrocarbon gases (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₅H₁₂, *i*-C₅H₁₂, *neo*-C₅H₁₂), CO₂, H₂S, CH₃SCH₃, COS from various horizons of marine sediment depth up to 45 cm on the continental shelf, the slope of the Laptev Sea and the bottom of the Arctic Ocean were obtained. Their concentration was measured, gas concentration distribution curves were plotted as a function of the distance from the bottom surface of the sediment, and the carbon isotopic composition of CO₂ was determined. It is shown that the content of hydrocarbon (HC) gases depends on the biological activity in marine sediments. The general pattern of concentration distribution was revealed – the concentration of HC gases increased in the region of increased concentration of dimethyl sulfide, and the concentration of COS decreased. The isotopic composition of CH₄ carbon in the seep area in the vertical section of column 5953-3 varied from –80‰ on the surface of the marine sediment and increased to –58‰ at a depth of 22 cm. The isotopic composition of carbon CO₂ also increased with the sediment depth, reaching –15.9‰.

Keywords: carbon isotopic composition, Arctic, marine sediments, diagenesis, hydrocarbon gases