

ПОДЗЕМНЫЕ ЛЬДЫ И НАЛЕДИ

УДК 551.345:547.211

doi: 10.15356/2076-6734-2018-1-65-77

Метан в подземных льдах и мёрзлых отложениях на побережье и шельфе Карского моря

© 2018 г. И.Д. Стрелецкая^{1*}, А.А. Васильев^{2,3}, Г.Е. Облогов^{2,3},
П.Б. Семенов⁴, Б.Г. Ванштейн⁴, Е.М. Ривкина⁵

¹Московский государственный университет, Москва, Россия; ²Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия; ³Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия; ⁴Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, Санкт-Петербург, Россия; ⁵Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Московская область, г. Пушкино, Россия

*irinastrelets@gmail.com

Methane in ground ice and frozen sediments in the coastal zone and on the shelf of Kara Sea

I.D. Streletskaya¹, A.A. Vasiliev^{2,3}, G.E. Oblogov^{2,3}, P.B. Semenov⁴, B.G. Vanshtein⁴, E.M. Rivkina⁵

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ²Earth Cryosphere Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russia; ³Tyumen State University, Tyumen, Russia; ⁴All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean (FSUE «VNIIOkeangeologia named after academician I.S. Gramberg»), Saint-Petersburg, Russia; ⁵Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Sciences, Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Pushchino, Russia

*irinastrelets@gmail.com

Received April 1, 2017

Accepted July 6, 2017

Keywords: *ground ice, isotopic composition, methane content, Neopleistocene, permafrost.*

Summary

Degradation of permafrost on the continental shelf and shores of the Arctic seas may be a main cause of the methane emission to the atmosphere from marine sediments. To quantify this effect it is necessary to have reliable data on the methane content in the underground ice and frozen Quaternary deposits. Samples of frozen (permafrost) sediments and ground ice, taken in three reference coastal sections made in the Mid- and Late Pleistocene coastal exposures and on the Kara sea shelf, were collected and studied. The samples were analyzed to determine composition, salinity, organic carbon content, and other characteristics of the underground ices. About 270 samples allowed determination of the gas composition and the methane concentration. The gas is present in the pores of the rocks and air bubbles in the ice. Gas was present in pores of sediments and in bubbles within the ice. It has been established that the composition of non-hydrocarbon gases in the underground ice does not correspond to the composition of the atmosphere in the time of formation of them. The methane content in the underground ice and frozen sediments is characterized by very high variability. The highest concentrations of methane are inherent in layers of the massive ground ice and reach up to 23000 ppm; the maximum concentration of methane in the massive vein ices does not exceed 900 ppm. High concentrations of methane in layers of the massive ice confirm their non-glacier formation. The highest, up to 6400 ppm, methane concentrations in permafrost sediments are characteristic for the Late Pleistocene marine clays, while in the Mid Pleistocene marine clays it does not exceed 1700 ppm. The isotopic composition of methane in frozen sediments and ground ice in both, the Kara Sea coast and shelf, is indicative of similar bacterial genesis of the gas. The total organic carbon content plays the limiting role in the methane production and its accumulation in the frozen sediments and ground ice.

Citation: Streletskaya I.D., Vasiliev A.A., Oblogov G.E., Semenov P.B., Vanshtein B.G., Rivkina E.M. Methane in ground ice and frozen sediments in the coastal zone and on the shelf of Kara Sea. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2018. 58 (1): 65–77. [In Russian]. doi: 10.15356/2076-6734-2018-1-65-77

Поступила 1 апреля 2017 г.

Принята к печати 6 июля 2017 г.

Ключевые слова: *изотопный состав, многолетнемёрзлые породы, неоплейстоцен, подземный лёд, содержание метана.*

В трёх береговых разрезах и в одной точке на шельфе Карского моря исследованы состав и свойства подземных льдов и мёрзлых отложений, включая газовый состав и концентрацию метана. Наиболее высокие концентрации метана (до 23352 ppm) установлены в пластовых льдах, а в жильных льдах она достигает лишь 1112 ppm. Большие концентрации метана в воздушных пузырьках пластовых льдов и их изотопный состав указывают на не ледниковый генезис этих льдов.

Введение

В последнее десятилетие проблема эмиссии метана при деградации многолетнемёрзлых пород на шельфе арктических морей и континентальном обрамлении вошла в ряд приоритетных, что обусловлено достаточно высокими запасами органического углерода и метана в отложениях шельфа [1]. Однако оценки возможных последствий выделения метана при деградации мерзлоты во многом расходятся. По мнению Н. Шаховой и И. Семилетова [2], дополнительная эмиссия метана из протаивающих субаквальных многолетнемёрзлых пород может быть серьёзным фактором изменения климата в Арктике. Напротив, по оценкам О.А. Анисимова [3], дополнительная эмиссия метана за счёт деградации мерзлоты не может существенно повлиять на климат.

На суше главные источники эмиссии метана в атмосферу Арктики – болота, озёра, сезонно-талый слой, деградирующая мерзлота, возможно, глубинные эманации газа и др. [2, 4–7]. Многолетнемёрзлые породы и подземные льды на шельфе и континенте могут содержать значительное количество газов, в том числе метана. Общий состав и количество углеводородных и неуглеводородных газов в полигонально-жильных льдах (ПЖЛ) исследовались в Канадской Арктике [8] и в восточном секторе Российской Арктики [9–11]. Установлено, что концентрации азота и углекислого газа в жильных льдах выше, чем в атмосферном воздухе, в то время как содержание кислорода на 5–10% ниже. Содержание метана в ПЖЛ такое же или несколько больше по сравнению с атмосферным воздухом.

Исследование мёрзлых песков и супесей из скважин, пробуренных Геологической службой Канады в дельте р. Маккензи, показало наличие в них на глубинах от 18 до 345 м концентрации метана более 5 мл/кг [10]. В Печорском море, вблизи пролива Карские Ворота, бурением установлены массивы льдистых мёрзлых пород и крупные залежи пластовых льдов. Анализ газа, отобранного из пробы оттаявшего текстурного льда с глубины 43–45 м от поверхности дна, показал, что из всей углеводородной группы газов присутствует только метан, содержание которого превышало 3,1 г/м³ [12].

Отмечаются различия в содержании метана в континентальных и в морских отложениях. В кон-

тинентальных отложениях ледового комплекса на северо-востоке России, промерзавших сингенетически, содержание метана низкое или он отсутствует [9]. Напротив, в морских отложениях и в озёрных осадках, промерзавших преимущественно эпигенетически, содержание метана относительно высокое [13]. При этом газовые скопления приурочены к горизонтам, обогащённым органикой. Как правило, с увеличением дисперсности отложений количество метана в них возрастает [10, 14].

Результаты исследования газовых включений в пластовых льдах Канадской Арктики приведены в работах [15–17]. Получены единичные данные по содержанию метана в пластовых льдах в районах Западного Ямала – Марре-Сале, Белуший нос и Бованенковское месторождение [18, 19]. Исследования газового состава ледяных пластовых залежей на Западном Ямале в районе мыса Белуший нос и на р. Се-Яха (Мутная) показали, что концентрация метана в них на 1–2 порядка больше концентрации в воздухе [19]. Авторы объясняют это процессами метаногенеза, которые могут протекать и при отрицательных температурах за счёт присутствия микроорганизмов, численность которых контролируется общим содержанием минеральной взвеси во льду [20–23].

С генетической точки зрения особый интерес имеют значения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, которые для подземных льдов, как правило, указывают на его бактериальное происхождение [18, 23, 24]. Бактериальное происхождение метана в сингенетических мёрзлых толщах Восточной Сибири и в мёрзлых породах дельты р. Маккензи также подтверждают значения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, которые варьируют от -64 до -99‰ [10] и от $-77,9$ до $-89,9\text{‰}$ [15] соответственно. Метан, образованный при термокаталитическом синтезе в земной коре, характеризуется более тяжёлым изотопным составом. Так, по данным работы [25], для сенманских и неокомских газовых залежей на Ямале значения $\delta\text{C}^{13}(\text{CH}_4)$ изменяются от -50 до -43‰ , что указывает на его термогенное происхождение.

Отметим, что исследования газового состава (включая метан) мёрзлых отложений и подземных льдов на шельфе и побережье арктических морей носили фрагментарный характер, что и определяет основную цель настоящей работы – изучить содержание и генезис метана в подземных льдах и в мёрзлых разновозрастных четвертичных от-

ложениях на побережье и шельфе Карского моря. Полученные данные можно использовать для приближённой оценки эмиссии метана при деградации мерзлоты на шельфе, сложенном позднеплейстоценовыми отложениями морского и континентального генезиса с крупными залежами подземных льдов, которые типичны для западного сектора Российской Арктики. Кроме того, газовые включения в подземных льдах и мёрзлых породах могут служить индикатором условий криогенеза, а их количество и состав отражать изменения природы Арктики в прошлом.

Район исследований

Изучение содержания и генезиса метана в подземных льдах и мёрзлых отложениях проведено на четырёх ключевых участках (рис. 1). В геологическом отношении два участка – Мар-

ре-Сале (Западный Ямал) и Сопочная Карга (Западный Таймыр) – представлены комплексами позднеплейстоценовых отложений морского и континентального генезиса с крупными залежами подземных льдов, характерными для западного сектора Российской Арктики. Третий участок – мыс Салемал (100 км к северо-востоку от Салехарда) – сложен типичными среднеплейстоценовыми глинами. Содержание метана в мёрзлых позднеплейстоценовых глинах на шельфе Карского моря анализировалось по пробам, поднятым с помощью гравитационной трубки в районе Университетского поднятия, и по многочисленным донным пробам немёрзлых разновозрастных отложений на всей территории Карского моря. Таким образом, оценка содержания метана и выяснение его генезиса проведены для геологических разрезов на шельфе и в прибрежной области, охватывающих геологическое время от среднего неоплейстоцена до голоцена.

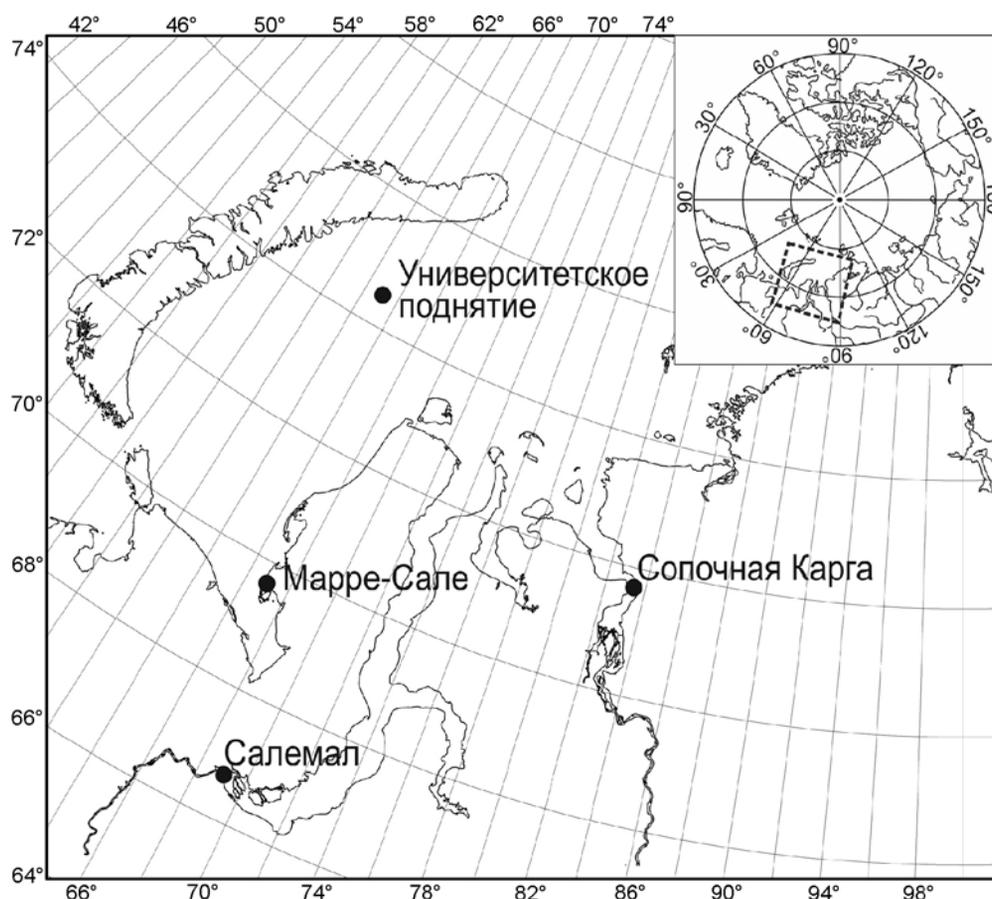


Рис. 1. Схема расположения участков, для которых проведено изучение метана в подземных льдах и мёрзлых отложениях

Fig. 1. Scheme of areas location for which methane in ground ice and frozen sediments has been studied

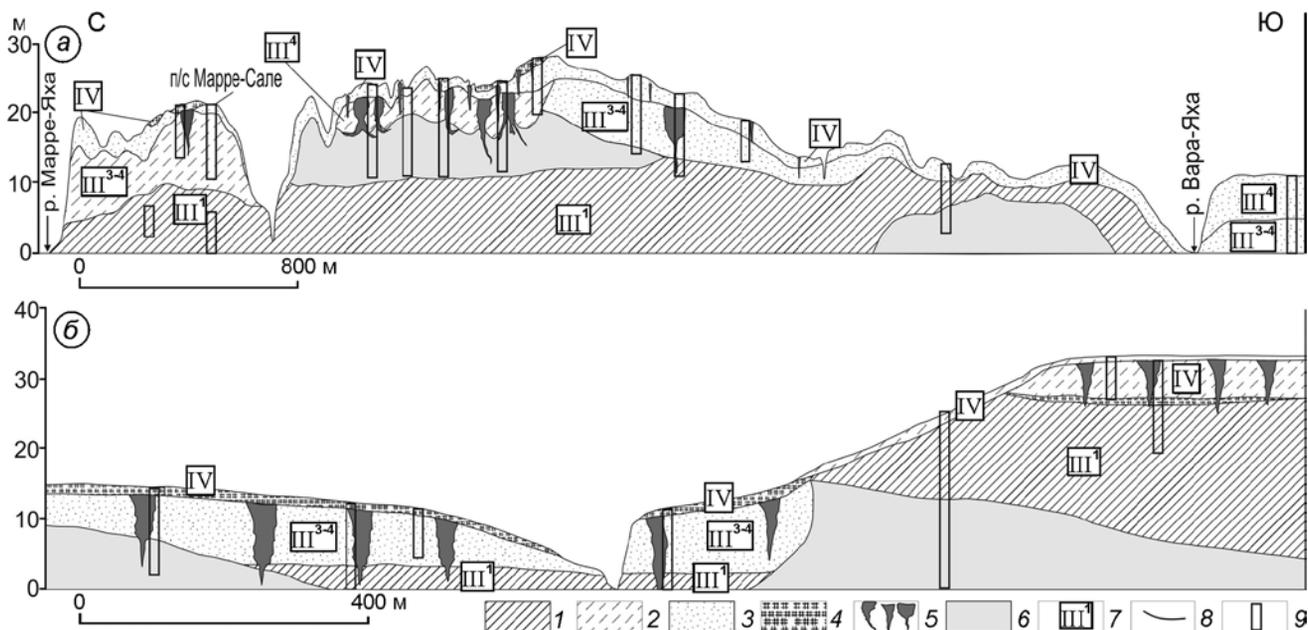


Рис. 2. Геологические разрезы берегового обрыва ключевых участков:

a – Марре-Сале; *б* – Сопочная Карга. 1 – морские глины и суглинки с прослоями заиленных супесей и песков; 2 – озёрно-аллювиальные и болотные песчаные и супесчаные отложения; 3 – песчаные аллювиальные, озёрно-болотные и эоловые отложения; 4 – болотные торфяные отложения; 5 – полигонально-жильные льды; 6 – пластовые льды; 7 – возраст отложений (индексы соответствуют ступеням общей стратиграфической шкалы четвертичного периода); 8 – геологические границы; 9 – места расчисток и отбора проб; п/с – полярная станция

Fig. 2. Geological sections of the coastal cliffs for key areas:

a – Marre-Sale; *б* – Sopochnaya Karga. 1 – sea clays and loam with interbeds of silted sandy loam and sand; 2 – lacustrine-alluvial and swamp sandy and sandy-loam sediments; 3 – sandy alluvial, lacustrine and eolian deposits; 4 – marsh peat deposits; 5 – ice wedges; 6 – massive ice; 7 – age of sediments (indexes corresponds to the steps of the general stratigraphic scale of Quaternary period); 8 – geological boundaries; 9 – places of geologic profile and sampling; п/с – polar station

Участок Марре-Сале. Находится в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород. Мощность твёрдомёрзлой толщи около 90 м. Ниже залегают пластичные отложения с отрицательно температурой, не содержащие ледяных включений. Общая мощность криолитозоны и глубина залегания изотермы 0 °C не установлена. Среднегодовая температура пород в зависимости от ландшафтов поверхности изменяется от –2,5 до –6,0 °C. Обрывистые морские берега высотой 15–30 м сложены позднеоплейстоценовыми и голоценовыми отложениями морского и континентального генезиса (рис. 2, *a*). Данные о геологическом и криогенном строении, свойствах и возрасте четвертичных отложений района Марре-Сале опубликованы ранее [26–29 и др.].

В основании разреза залегают засоленные морские глины и суглинки с прослоями заиленных супесей и песков позднеоплейстоценового возраста (III¹), который сопоставляется по воз-

расту с изотопной стадией МИС 5 [30]. Видимых фрагментов органики (C_{орг}) в отложениях нет, но среднее её содержание в суглинках и глинах составляет 0,84%. Морские глинистые отложения промерзали эпигенетически. Верхняя часть разреза сложена комплексом континентальных озёрно-аллювиальных и болотных песчаных и супесчаных отложений позднеоплейстоценового возраста (III³⁻⁴), коррелирующих по времени накопления с изотопными стадиями МИС 3 и МИС 2 [26]. Континентальные пески и супеси содержат органический материал в виде растительного детрита; среднее содержание органического углерода C_{орг} достигает 0,34%. Голоценовые отложения представлены маломощными аллювиальными и эоловыми песками и торфами. В зависимости от условий формирования и промерзания в верхней части разреза присутствуют и сингенетические, и эпигенетические криогенные толщи.

В геологической разрез включены разные типы подземных льдов. ПЖЛ образуют два яруса в верх-

ней континентальной толще: голоценовые жилы имеют чёткую клиновидную форму, часто надстраивают более древние жилы, проникающие в подстилающие морские отложения. Лёд жил — прозрачный, с включениями минеральных частиц жёлтого цвета, органического детрита и многочисленными вытянутыми вертикально пузырьками газа диаметром до 3 мм. Крупные доголоценовые ледяные жилы начали формироваться в самом конце МИС 3 и продолжили активный рост в МИС 2 [31]. Лёд в жилах с минеральными включениями имеет серый цвет и содержит пузырьки воздуха диаметром 1–2 мм вытянутые вертикально.

В разрезе присутствуют два типа пластовых льдов. *Первый тип пластового льда* приурочен к контакту морских глин и песчано-глинистых континентальных отложений и представляет собой линзу мощностью 3–10 м и протяжённостью около 300 м. Прослой чистого льда чередуются с ледогрунтовыми прослоями, в разной степени обогащёнными минеральным и органическим материалом. Визуально этот тип пластового льда воспринимается как ледогрунт. Лёд содержит воздушные пузырьки диаметром 1–2 мм округлой и вытянутой форм, газ в которых находится под давлением. Многочисленные пузырьки распределены во льду неравномерно. *Второй тип пластового льда* — это ледяная линза протяжённостью около 150–200 м внутри глинистых морских отложений. Подошва ледяной линзы уходит под уровень моря, видимая мощность пластового льда около 6–8 м. Лёд прозрачный, но кажется чёрным из-за большого числа минеральных включений чёрного цвета. Многочисленные круглые пузырьки газа диаметром до 4 мм неравномерно распределены в массиве льда. Газ в пузырьках также находится под давлением.

Участок Сопочная Карга. Расположен в зоне сплошного распространения многолетнемёрзлых пород мощностью более 300 м. В зависимости от типа ландшафта среднегодовая температура пород меняется от –8,5 до –9,6 °С. Как и на участке Марре-Сале, обрывистый морской берег Енисейского залива сложен отложениями морского и континентального генезиса позднео-плейстоценового и голоценового возраста. Данные о геологическом и криогенном строении разреза приведены в работе [32]. Геологический разрез ключевого участка Сопочная Карга представлен на рис. 2, б.

В основании северной части разреза залегают горизонтально слоистые морские глины и суглинки, возраст которых III^1 сопоставляется с изотопной стадией МИС 5. Видимых включений органики в глинах нет, но среднее содержание $C_{орг}$ составляет около 1% [33]. На размытой поверхности морских глин залегают континентальные аллювиальные пески и супеси возраста III^{3-4} , накопление которых происходило в МИС 3–МИС 2. Среднее содержание $C_{орг}$ в них — менее 0,7%. Завершает разрез голоценовый торфяник (МИС 1) мощностью 1–2 м. В северной части разреза присутствует только один ярус жильных льдов. По отношению к вмещающим пескам и супесям ледяные жилы относятся к сингенетическим, т.е. образовавшимся одновременно с накоплением осадков. Таким образом, возраст ледяных жил в этой части разреза, скорее всего, МИС 3–2. Лёд из жил имеет молочно-белый цвет, содержит включения песчаных частиц и вертикально вытянутых пузырьков газа диаметром 1–2 мм. Пластовый лёд, как и на участке Марре-Сале, приурочен к контакту морских и континентальных толщ. Ледяное тело в форме линзы представлено нечётко чередующимися прослоями чистого льда и прослоями, обогащёнными минеральной взвесью. Внутри ледяного тела находятся крупные глинистые блоки, сохраняющие исходную слоистость. Размеры круглых газовых пузырьков, содержащихся во льду, — от 0,5 до 3–5 мм. Пластовый лёд по условиям залегания и свойствам аналогичен пластовому льду первого типа на участке Марре-Сале.

В южной части разреза крупнозернистые пески выше по разрезу сменяются мелкозернистыми пылеватыми песками и супесями с корешками растений, с прослоями, гнёздами и линзами торфа. Эти пески и супеси относятся к пойменной фации. Их возраст III^4 коррелирует с МИС 2. Содержание $C_{орг}$ в этом горизонте достигает 1,5%. В южной части разреза присутствуют два яруса жильных льдов. Голоценовые льды образуют верхний ярус. Лёд этих жил содержит минеральные и торфяные включения. Жилы нижнего яруса имеют большие размеры, формировались они в МИС 2 [32].

Участок мыс Салемал. В геологическом отношении разрез на мысе Салемал представлен монотонной толщей мёрзлых тёмно-серых глин ледово-морского генезиса среднео-плейсто-

ценового возраста [34], коррелирующего с морскими изотопными стадиями МИС 6–8. Глины плотные, малольдистые, не содержат пластовых и полигонально-жильных льдов. Однако по разрезу встречаются псевдоморфозы по вытянувшимся в прошлом жильным льдам, которые показывают, что к концу среднего неоплейстоцена побережье моря смещалось на север, а на осушенных территориях сразу начиналось эпигенетическое промерзание морских отложений и рост ПЖЛ [35]. Район мыса Салемал относится к области островной мерзлоты, мощность которой не установлена. Среднегодовая температура пород здесь около $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Участок Университетского поднятия в Карском море. В районе Университетского поднятия при глубине моря 67 м с помощью гравитационной трубки были подняты мёрзлые глины, которые по составу, свойствам и времени накопления, скорее всего, относятся к поздне-неоплейстоценовым (МИС 5). Длина отобранной колонки – 180 см. С глубины 0,4 м от поверхности морского дна глины мёрзлые, и промерзание было эпигенетическим. Температура морского дна в этом районе составляет около $-1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методы исследований

Мёрзлые образцы для выделения газовой компоненты с последующим определением в ней содержания метана и его гомологов отбирали из разновозрастных жильных льдов, пластовых льдов и вмещающих мёрзлых отложений. В зависимости от размера ледяной жилы отбирали от 4 до 7 монолитов по горизонтальным и вертикальным профилям и 3–4 монолита из вмещающих жилу отложений. Из пластовых льдов в различных точках залежей отбирали 2–6 монолитов с визуальной разной концентрацией газовых включений. Мёрзлые вмещающие отложения опробовали в естественных обнажениях по вертикальным сечениям через 1–1,5 м, анализировали не менее двух образцов из каждой литологической разности. На участке Марре-Сале взято 84 образца ископаемых пластовых и жильных льдов и около 150 образцов мёрзлых вмещающих отложений. На участке Сопочная Карга – 13 образцов из ПЖЛ и 12 образцов из пластовых льдов. На участке мыс Салемал –

8 образцов из мёрзлой глинистой толщи. В районе Университетского поднятия с помощью гравитационной трубки подняты мёрзлые глины, из которых отобрано 4 образца. Дегазация проб подземных льдов и мёрзлых отложений проводилась двумя способами.

В первом случае отобранные образцы льда изометричной формы массой около 1 кг складировались в мобильный холодильник и доставлялись на борт судна, которое находилось в море недалеко от берега. В судовой лаборатории проводили дегазацию льда. Масса каждой пробы льда, подготовленной для дегазации, составляла не менее 200 г. Дегазацию льда и мёрзлых осадков вели с помощью установки СУОК-ДГ с динамическим принципом извлечения газов. Метод основан на распылении водной суспензии, содержащей извлекаемые газы, с одновременным созданием высокого разрежения в зоне распыления. Этот способ обеспечивает извлечение окклюдированного газа, включая и «свободный» газ, и равномерную по эффективности дегазацию всех компонентов природных газов как из воды, так и из мёрзлых осадков, что позволяет исключить преимущественное извлечение лёгких газов с высокими коэффициентами диффузии по отношению к тяжёлым газам. Компонентный состав газов определялся методом газовой хроматографии на установке SHIMADZU GC 2014, оснащённой пламенно-ионизационным детектором ГХ-ПИД.

Во втором случае отбирались образцы мёрзлых отложений и льда в полевых условиях с использованием шприцов объёмом 150 мл. Образцы доводили до цилиндрической формы массой 50 ± 1 г и помещали в шприцы. Пробы мёрзлых отложений дегазированы непосредственно в поле методом «head space» [36]. Все газовые пробы дублировались. Содержание метана в газовой фазе определялись: в лаборатории ИФХиБПП РАН (Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН Московская область, г. Пушкино) на газовом хроматографе ХПМ.4 с плазменно-ионизационным детектором; в лаборатории ВНИИОкеангеологии (Санкт-Петербург) на газовом хроматографе SHIMADZU GC 2014 и в лаборатории геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва).

Всего для анализа отобрано 107 образцов подземных льдов и 159 образцов мёрзлых вме-

щающих отложений, которые в дальнейшем подвергались дегазации. Часть образцов дублировалась, что позволило проанализировать пробы газа на содержание метана как в лаборатории ИФХиБПП РАН, так и в лаборатории ВНИИОкеангеологии. Сравнение полученных данных показало, что разница в концентрации метана, определённой в разных лабораториях, не превышает $\pm 30\%$, что можно считать допустимым в связи с большой изменчивостью содержания метана в мёрзлых породах и льдах. В отдельных пробах совпадение было полным.

Для 13 проб газа с высоким содержанием метана (более 0,5%) в ГЕОХИ РАН (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) на изотопном масс-спектрометре (в конфигурации GC-C-IRMS) определены значения изотопов $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Изотопный состав метана в шести пробах газа анализировался в лаборатории геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Определение изотопов $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и значений изотопа водорода в метане $\text{D}(\text{CH}_4)$ в шести пробах газа из льда выполнено в лаборатории ISOLAB B.V. (Нидерланды). 74 образца мёрзлых пород исследовали на содержание органического углерода в лаборатории ВНИИОкеангеология. Содержание органического углерода в мёрзлых отложениях измерено методом каталитического окисления на базе анализатора общего и органического углерода TOC – VCSH – SHIMADZU.

Обсуждение результатов

Метан в подземных льдах. Из углеводородных газов в газовой компоненте подземных льдов и мёрзлых отложений преобладает метан, его на порядок больше всех остальных углеводородных газов. Содержание метана в газовой компоненте льда и вмещающих отложений имеет полимодальный характер распределения и, в первую очередь, зависит от газонасыщенности исследуемых образцов. При этом концентрации метана могут различаться в десятки раз. Статистические параметры распределения метана в газовой компоненте подземных льдов различного генезиса и возраста с участков Марре-Сале и Сопочная Карга приведены в табл. 1. На участке Марре-Сале средние значения содержания метана в ПЖЛ голоценового и позднеплейстоценового воз-

Таблица 1. Концентрация метана (ppm) в воздушных пузырьках подземных льдов на участках Марре-Сале и Сопочная Карга*

Генезис и возраст льда	Участок Марре-Сале	Участок Сопочная Карга
Голоценовые полигонально-жильные	209(20)/1112/2	91(8)/272/9
Позднеплейстоценовые полигонально-жильные	113(28)/836/2	68 (5)/113/31
Пластовый лёд первого типа	5854(18)/17 113/26	474 (12)/1588/7
Пластовый лёд второго типа	2459(16)/23 352/2	–

*Среднее/максимальное/минимальное содержание; в скобках приведено число образцов; прочерки – отсутствие прямых определений концентраций газа.

раста составляют 209 и 113 ppm соответственно (здесь и далее концентрации даны в миллионных долях в единице объёма льда или грунта). Для сравнения отметим, что концентрация метана в ледниковом льду Антарктиды составляет всего 0,3–0,7 ppm [37], что на три порядка ниже, чем в жильных льдах. Относительно высокие содержания метана в ПЖЛ можно объяснить его продуцированием непосредственно в ПЖЛ при метаногенезе и/или попадании с талой водой весной. Возможность метаногенеза во льдах и мёрзлых отложениях при не слишком низкой, но отрицательной температуре за счёт жизнедеятельности анаэробных бактерий высказывалась ранее [18], и наши результаты подтверждают эту точку зрения. При этом интенсивность продуцирования метана сравнительно высока.

В пластовых льдах обоих типов в Марре-Сале концентрация метана на порядок выше, чем в ПЖЛ, и достигает 23 352 ppm (см. табл. 1). Столь высокие концентрации метана нельзя объяснить только метаногенезом анаэробных бактерий во льду при отрицательных, но высоких температурах. Очевидно, высокое содержание метана в пластовых льдах – результат его миграции из вмещающих пород и концентрирования в ледяном теле при промерзании изначально не мёрзлой толщи и образовании ледяного тела. Исключительно высокое содержание метана в пластовых льдах убедительно подтверждает их не атмосферное, а внутригрунтовое происхождение.

В подземных льдах участка Сопочная Карга наименьшее среднее содержание метана харак-

Таблица 2. Концентрация метана (ppm) в мёрзлых отложениях на участках Марре-Сале, мыс Салемал, Университетское поднятие*

Возраст, состав	Участок Марре-Сале	Участок мыс Салемал	Участок Университетское поднятие
МИС 1, пески	112(18)/519/2	—	—
МИС 2, пески, супеси	185(15)/554/12		
МИС 2–3, супеси, суглинки	140(62)/1969/2		
МИС 5, суглинки, глины	2246(52)/6467/1148	945(8)/1752/28/30	600(4)/769
МИС 6, глины	—	—	

*Среднее/максимальное/минимальное содержание; в скобках приведено число образцов; прочерки – отсутствие прямых определений концентраций газа.

терно для позднеплейстоценовых ПЖЛ и составляет 68 ppm. В голоценовых ПЖЛ среднее содержание метана 91 ppm. В пластовом льду, внешне похожем на пластовый лёд первого типа участка Марре-Сале, среднее содержание метана значительно возрастает по сравнению с ПЖЛ и составляет 474 ppm (см. табл. 1). В целом, средние содержания метана на участке Сопочная Карга во всех типах льда ниже, чем на участке Марре-Сале. Отметим, что по данным [38], концентрация метана в жильных льдах в районе Мамонтовый Клык на побережье моря Лаптевых ещё ниже и равна в среднем 1–7 ppm. Возможно, это связано с тем, что продуцирование метана за счёт метаногенеза практически отсутствует, что обусловлено суровыми климатическими условиями при формировании ПЖЛ. Так, современная среднегодовая температура воздуха понижается с запада на восток от Западного Ямала до дельты Лены с –8,2 до –15,4 °С. При этом во время образования позднеплейстоценовых жильных льдов (МИС 2) температура воздуха была на 6–10 °С ниже по сравнению с современной [39] при сохранении общего тренда понижения температуры с запада на восток. Это обуславливает значительное снижение интенсивности процессов метаногенеза и, как следствие, уменьшение содержания метана в жильных льдах в данном направлении.

Метан во вмещающих отложениях. Статистические параметры распределения содержания метана в газовой компоненте во вмещающих мёрзлых отложениях приведены в табл. 2. Минимальные средние содержания метана характерны для песков и супесей, включая суглинки континентального генезиса, и варьируют от 112 до 185 ppm. Максимальные средние содержания метана присущи морским глинистым позднеплейстоценовым отложениям и составляют 2246 ppm, при максимальных значениях

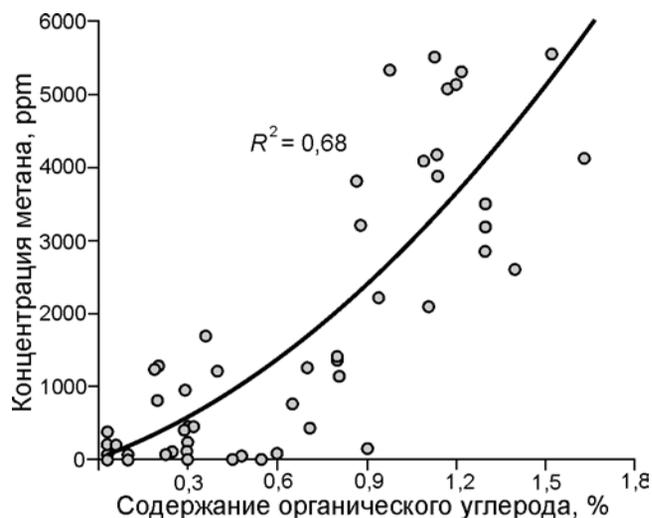


Рис. 3. Зависимость концентрации метана в мёрзлых отложениях от содержания общего органического углерода

Fig. 3. Concentration of methane in frozen sediments versus total organic carbon content

6467 ppm. В районе Университетского поднятия среднее содержание метана в газовой компоненте позднеплейстоценовых мёрзлых морских глин составляет 600 ppm. В среднеплейстоценовых мёрзлых глинах на участке мыс Салемал оно не превышает 1752 ppm. Наименьшие содержания метана в газовой компоненте характерны для современных (голоценовых) немёрзлых морских глин на шельфе Карского моря. Как правило, концентрация метана в них варьирует от 10 до 50 ppm [6, 40]. Сопоставление средних содержаний метана в газовой компоненте во вмещающих отложениях и в пластовых льдах указывает на более высокие их концентрации в последних, что обусловлено миграцией (вытеснением) метана из вмещающих отложений в формирующееся ледяное тело при промерзании толщи. Вытеснение газовых включений от фронта промерзания

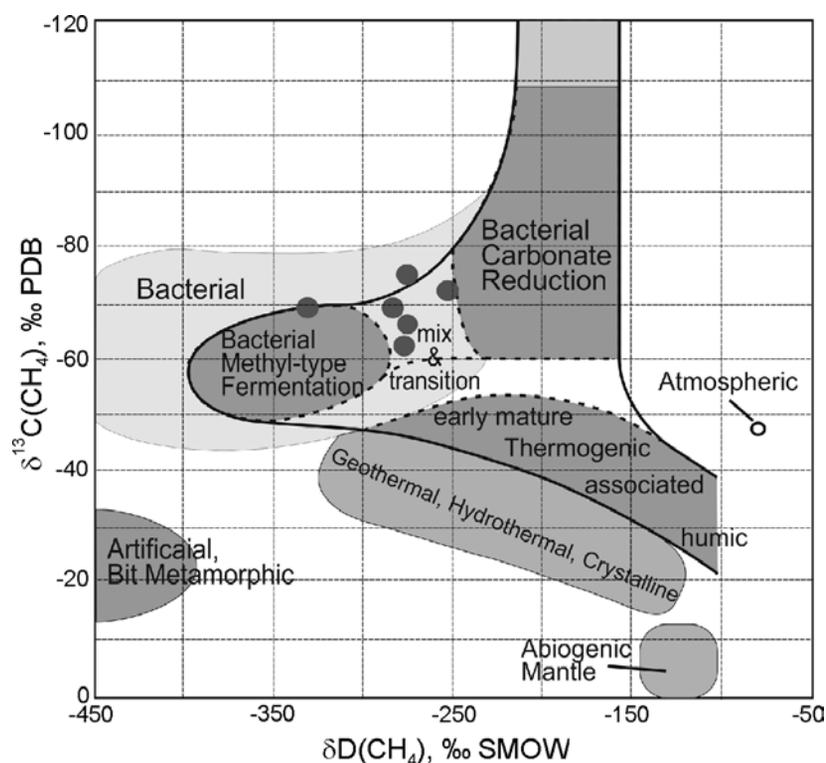


Рис. 4. Значения изотопного состава метана (чёрные точки), содержащегося в воздушных пузырьках пластовых льдов на CD-диаграмме Витикара [42] для классификации бактериального и термогенного природного газа в зависимости от соотношения изотопов $\delta^{13}\text{C}$ (метана) и D (метана)

Fig. 4. The values of the isotope composition of methane (black dots) contained in the air bubbles of massive ice on the CD-diagram by Whiticar [42] for the classification of bacterial and thermogenic natural gas, depending on the ratio of isotopes $\delta^{13}\text{C}$ (methane) and D (methane)

в промерзающую толщу совершенно аналогично хорошо известному процессу вытеснения солей.

При продуцировании метана во вмещающие отложения большое значение имеет общее содержание органического углерода, который лимитирует в них метаногенез. Последнее наиболее чётко проявлено на графике зависимости концентрации метана в газовой компоненте вмещающих отложений от содержания общего органического углерода (рис. 3). Как видно, при содержании общего органического углерода менее 1,1% обнаруживается значимая положительная корреляция с концентрацией метана в породах. Однако при высоких содержаниях органического углерода (более 1,1%) количество органики перестает быть определяющим фактором метаногенеза.

Изотопный состав метана во льдах и вмещающих отложениях. Низкая концентрация метана в образцах из ПЖЛ не позволила установить значения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и $\text{D}(\text{CH}_4)$. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ определён в 25 образцах подземных льдов и мёрзлых вмещающих отложений, изотопный состав $\text{D}(\text{CH}_4)$ — для шести образцов, отобранных только из пластовых льдов на ключевом участке Марре-Сале. Для атмосферного метана зна-

чения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и $\text{D}(\text{CH}_4)$ составляют $-54,5$ и $-145,0$ ‰ соответственно [41]. Результаты изотопно-спектрометрического анализа метана однозначно свидетельствуют о его бактериальном генезисе (рис. 4) [42]. Значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ меняются в пределах $-62 \div -74$ ‰. Значения $\text{D}(\text{CH}_4)$ изменяются от -259 до -330 ‰. Среднее значение $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ составляет $-68,6$ ‰, стандартное отклонение равно $\pm 7,3$ ‰. При этом и подземным льдам, и вмещающим мёрзлым отложениям присущи одинаковые показатели изотопного состава метана, что подтверждает единый механизм метаногенеза в них.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ для метана, отобранного из мёрзлых четвертичных отложений на глубинах 20–130 м на Бованенковском месторождении, меньше -70 ‰ [43]. Это предполагает одинаковый бактериальный генезис метана в подземных льдах и мёрзлых четвертичных отложениях Ямала. Таким образом, изотопный состав метана в пластовых льдах и мёрзлых отложениях уверенно подтверждает его биогенное происхождение. В сочетании с исключительно высокими концентрациями метана это позволяет сделать вывод о внутригрунтового, а не ледникового происхождении пластовых льдов в разрезах Западной Арктики.

Выводы

Получены достоверные данные о содержании метана в различных типах подземных льдов и мёрзлых вмещающих отложений на побережье и шельфе Карского моря. Существенное уменьшение концентрации метана в газовой фазе жильных льдов в направлении Западный Ямал – Западный Таймыр и далее на побережье моря Лаптевых связано со снижением уровня метаногенеза с запада на восток по мере возрастания суровости климата как в современных условиях, так и в прошлом (МИС 2). Наиболее высокие концентрации метана (до 23 352 ppm) характерны для пластовых льдов. Они значительно превышают содержание метана во вмещающих отложениях, что связано с его миграцией из промерзающей грунтовой толщи в формирующееся ледяное тело при промерзании осадков. Изотопный анализ метана по соотношению изотопов $\delta C^{13}(CH_4)$ и $D(CH_4)$ однозначно свидетельствует о его биогенном генезисе. При содержании общего органического углерода $C_{орг}$ менее 1,1% установлена его лимитирующая роль на продуцирование метана и его накопление во вмещающих отложениях. Соотношение со-

держания метана в пластовом и ледниковом льду, а также биогенный генезис метана в пластовых льдах Западного Ямала однозначно указывают на внутригрунтовой генезис пластовых льдов.

Благодарности. Исследования выполнены при помощи РФФИ (грант 16-05-00612) и частичной поддержке в рамках Государственного задания по теме «Изменение криосферы Земли под влиянием природных факторов и техногенеза» НИР АААА-А16-116032810095-6, ПП 55 Арктика. Изучение состояния многолетнемерзлых пород проведено в рамках гранта РНФ № 16-17-102. Авторы благодарны всем участникам экспедиций в западном секторе Российской Арктики.

Acknowledgements. The studies are supported by the RFBR (grant 16-05-00612) and partial support within the framework of Government task «Earth Cryosphere Change under the Influence of Natural Factors and Technogenesis» NIR АААА-А16-116032810095-6, PP 55 Arctic. The study of the properties of permafrost sediments was carried out within the framework of the RNF grant No. 16-17-102. The authors are grateful to all participants of expeditions in the western sector of the Russian Arctic.

Литература

References

1. Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schadel C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E. Climate change and the permafrost carbon feedback // *Nature*. 2015. V. 520. P. 171–179.
2. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf // *Science*. 2010. № 327. P. 1246–1250.
3. Streletskiy D.A., Anisimov O.A., Vasiliev A.A. Permafrost degradation // *Snow and Ice-Related Hazards, Risks and Disasters*. Chapter 10. Elsevier, 2014. P. 303–344.
4. Рокос С.И., Костин А.Д., Длугач А.Г. Свободный газ и многолетняя мерзлота в осадках верхней части разреза мелководных районов шельфа Печорского и Карского морей // *Седиментологические процессы и эволюция морских экосистем в условиях морского перигляциала*. Апатиты, 2001. С. 40–51.
5. Coffin R.B., Smith J.P., Plummer R.E., Yoza B., Larsen R.K., Millholland L.C., Montgomery M.T. Spatial variation in shallow sediment methane sources and cycling on the Alaskan Beaufort Sea Shelf Slope // *Marine and Petroleum Geology*. 2013. № 45. P. 186–197.
6. Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schadel C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*. 2015, 520: 171–179.
7. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf. *Science*. 2010, 327: 1246–1250.
8. Streletskiy D.A., Anisimov O.A., Vasiliev A.A. Permafrost degradation. *Snow and Ice-Related Hazards, Risks and Disasters*. Elsevier. 2014, Chapter 10: 303–344.
9. Rokos S.I., Kostin A.D., Dlugach A.G. Free gas and permafrost in the sediments of the upper part of the section of the shallow areas of the shelf of the Pechora and Kara Seas. *Sedimentologicheskiye protsessy i evolyutsiya morskikh ekosistem v usloviyakh morskogo periglyatsiala*. Sedimentological processes and evolution of marine ecosystems in marine periglacial conditions. Apatity, 2001: 40–51. [In Russian].
10. Coffin R.B., Smith J.P., Plummer R.E., Yoza B., Larsen R.K., Millholland L.C., Montgomery M.T. Spatial variation in shallow sediment methane sources and cycling on the Alaskan Beaufort Sea Shelf Slope. *Marine and Petroleum Geology*. 2013, 45: 186–197.
11. Portnov A., Mienert J., Serov P. Modeling the evolution of climate-sensitive Arctic subsea permafrost in regions

6. Portnov A., Mienert J., Serov P. Modeling the evolution of climate-sensitive Arctic subsea permafrost in regions of extensive gas expulsion at the West Yamal shelf // *Journ. of Geophys. Research. Biogeoscience*. 2014. V. 119. № 11. P. 2082–2094. doi: 10.1002/2014JG002685.
7. Olefeldt D., Turetsky M.R., Crilland P.M., McGuire A.D. Environmental and physical controls on northern terrestrial methane emissions across permafrost zones // *Global Change Biology*. 2012. V. 19. № 2. P. 589–603. doi: 10.1111/gcb.12071.
8. St-Jean M., Lauriol B., Clark I.D., Lacelle D., Zdanowicz C. Investigation of ice-wedge infilling processes using stable oxygen and hydrogen isotopes, crystallography and occluded gases (O₂, N₂, Ar) // *Permafrost Periglac. Processes*. 2011. V. 22. P. 49–64. doi: 10.1002/ppp.680, 2011.
9. Ривкина Е.М., Гиличинский Д.А., Федоров-Давыдов Д.Г., Ривкин Ф.М., Шербакова В.М. Закономерности распределения парниковых газов в вечномёрзлых породах // *Материалы Первой конф. геокриологов России*: Т. 4. М.: изд. МГУ, 1996. С. 157–162.
10. Ривкина Е.М., Краев Г.Н., Кривушин К.В., Лауринавичюс К.С., Федоров-Давыдов Д.Г., Холодов А.Л., Шербакова В.А., Гиличинский Д.А. Метан в вечномёрзлых отложениях северо-восточного сектора Арктики // *Криосфера Земли*. 2006. Т. X. № 3. С. 23–41.
11. Чербунина М.Ю., Брушков А.В. Метан в позднеплейстоценовом ледовом комплексе центральной Якутии (Мамонтова гора) // *Материалы Пятой конф. геокриологов России*: Т. 3. М.: Университетская книга, 2016. С. 168–173.
12. Мельников В.П., Спесивцев В.И., Куликов В.Н. О струйной дегазации углеводородов как источнике новообразований льда на шельфе Печорского моря // *Итоги фундаментальных исследований криосферы Земли в Арктике и Субарктике*. Новосибирск: Наука, 1997. С. 259–269.
13. Ривкин Ф.М. О распределении метана в мерзлых породах на территории Бованенковского газоконденсатного месторождения на полуострове Ямал // *Итоги фундаментальных исследований криосферы Земли в Арктике и Субарктике*. Новосибирск: Наука, 1997. С. 168–173.
14. Ривкина Е.М., Гиличинский Д.А. Метан как палеоиндикатор генезиса и динамики мерзлых толщ // *Литология и полезные ископаемые*. 1996. № 4. С. 183–193.
15. Moorman B.J., Michel F.A., Wilson A.T. Development of tabular massive ground ice at Peninsula Point. N.T.W. Canada // *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost*. Yellowknife. Canada, 1998. P. 757–761.
16. Lacelle D., Bjornson J., Lauriol B., Clark I.D., Trouzet Y. Segregated intrusive ice of subglacial meltwater origin in retrogressive thaw flow headwalls. Richardson Mountains, NWT, Canada // *Quaternary Science Reviews*. 2004. V. 23. P. 681–696.
17. Cardyn R., Clark I.D., Lacelle D., Lauriol B., Zdanowicz C., Calmels F. Molar gas ratios of air entrapped in ice: A new tool to determine the origin of relict massive ground ice bodies in permafrost // *Quaternary Research*. 2007, 68: 239–248.
18. Lein A.YU., Leybman M.O., Savvichev A.S., Miller Yu.M., Pimenov N.V. Isotope-biogeochemical features of extensive gas expulsion at the West Yamal shelf. *Journ. of Geophys. Research. Biogeoscience*. 2014, 119 (11): 2082–2094. doi: 10.1002/2014JG002685.
7. Olefeldt D., Turetsky M.R., Crilland P.M., McGuire A.D. Environmental and physical controls on northern terrestrial methane emissions across permafrost zones. *Global Change Biology*. 2012, 19 (2): 589–603. doi: 10.1111/gcb.12071.
8. St-Jean M., Lauriol B., Clark I.D., Lacelle D., Zdanowicz C. Investigation of ice-wedge infilling processes using stable oxygen and hydrogen isotopes, crystallography and occluded gases (O₂, N₂, Ar). *Permafrost Periglac. Processes*. 2011, 22: 49–64. doi: 10.1002/ppp.680, 2011.
9. Rivkina E.M., Gilichinskiy D.A., Fedorov-Davydov D.G., Rivkin F.M., Shcherbakova V.M. Regularities in the distribution of greenhouse gases in permafrost rocks. *Materials Pervoy konferentsii geokriologov Rossii*. Materials of the First Conf. of Geocryologists of Russia. M.: Moscow State University. 1996, 4: 157–162. [In Russian].
10. Rivkina Ye.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. *Kriosfera Zemli*. Cryosphere of the Earth. 2006, 10 (3): 23–41. [In Russian].
11. Cherbunina M.Yu., Brushkov A.V. Methane in the Late Pleistocene ice complex of Central Yakutia (Mamontova Gora). *Materialy pyatoy konferentsii geokriologov Rossii*. Materials of the Fifth Conf. of Russian Geocryologists. V. 3. Moscow: Universitetskaya kniga, 2016: 168–173. [In Russian].
12. Mel'nikov V.P., Spesivtsev V.I., Kulikov V.N.. Degassing of hydrocarbons as a source of ice formation on the shelf of the Pechora Sea. *Itogi fundamental'nykh issledovaniy kriosfery Zemli v Arktike i Subarktike*. Results of fundamental research of the Earth's cryosphere in the Arctic and Subarctic. Novosibirsk: Nauka. 1997: 259–269. [In Russian].
13. Rivkin F.M. The distribution of methane in frozen rocks in the Bovanenkovo gas condensate field on the Yamal peninsula. *Itogi fundamental'nykh issledovaniy kriosfery Zemli v Arktike i Subarktike*. Results of fundamental research of the Earth's cryosphere in the Arctic and Subarctic. Novosibirsk: Nauka, 1997: 168–173. [In Russian].
14. Rivkina Ye.M., Gilichinskiy D.A. Methane as a paleoindicator of genesis and dynamics of frozen sequences. *Litologiya i poleznye iskopayemye*. Lithology and Minerals. 1996, 4: 183–193. [In Russian].
15. Moorman B.J., Michel F.A., Wilson A.T. Development of tabular massive ground ice at Peninsula Point. N.T.W. Canada. *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost*. Yellowknife. Canada. 1998: 757–761.
16. Lacelle D., Bjornson J., Lauriol B., Clark I.D., Trouzet Y. Segregated intrusive ice of subglacial meltwater origin in retrogressive thaw flow headwalls. Richardson Mountains, NWT, Canada. *Quaternary Science Reviews*. 2004, 23: 681–696.
17. Cardyn R., Clark I.D., Lacelle D., Lauriol B., Zdanowicz C., Calmels F. Molar gas ratios of air entrapped in ice: A new tool to determine the origin of relict massive ground ice bodies in permafrost // *Quaternary Research*. 2007, 68: 239–248.
18. Lein A.YU., Leybman M.O., Savvichev A.S., Miller Yu.M., Pimenov N.V. Isotope-biogeochemical features

- sive ground ice bodies in permafrost // *Quaternary Research*. 2007. № 68. P. 239–248.
18. Леин А.Ю., Лейбман М.О., Саввичев А.С., Миллер Ю.М., Пименов Н.В. Изотопно-биогеохимические особенности подземного пластового льда полуостровов Югорского и Ямал // *Геохимия*. 2003. № 10. С. 1084–1104.
 19. Васильев А.А., Стрелецкая И.Д., Мельников В.П., Облогов Г.Е. Метан в подземных льдах и мерзлых четвертичных отложениях Западного Ямала // *ДАН*. 2015. Т. 465. № 5. С. 604–607.
 20. Ривкина Е.М., Самаркин В.А., Гиличинский Д.А. Метан в многолетнемерзлых отложениях Колымо-Индибирской низменности // *ДАН*. 1992. Т. 323. № 3. С. 559–563.
 21. Gilichinsky D., Rivkina E., Samarkin V. The ancient viable microorganisms and radioactive gases in West Beringia Permafrost: Research opportunities for Paleocological implications and Forecast // *Terrestrial paleoenvironmental studies in Beringia*. Fairbanks Alaska, 1997. P. 134–145.
 22. Wright J.F., Chuvilin E.M., Dallimore S.R. Methane hydrate formation and dissociation in fine sands at temperatures near 0 °C // *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost*. Yellowknife. Canada, 1998. P. 1147–1153.
 23. Lein A.Yu., Savvichev A.S., Leibman M.O., Miller Yu.M., Pimenov N.V. Isotopic-biogeochemical peculiarities of tabular ground ice of Yugorsky and Yamal peninsula // *Proc. of the 8th Intern. Conf. on Permafrost (Zürich, Switzerland)*. Lisse, Netherlands: A.A. Balkema Publishers, 2003. V. 2. P. 661–666.
 24. Leibman M.O., Hubberten H.-W., Lein A.Yu., Streletskaaya I.D., Vanshtein B.G. Tabular ground ice origin in the Arctic coastal zone: cryolithological and isotope-geochemical reconstruction of conditions for its formation // *Proc. of the 8th Intern. Conf. on Permafrost (Zürich, Switzerland)*. Lisse, Netherlands: A.A. Balkema Publishers, 2003. V. 1. P. 645–650.
 25. Бондарев В.Л., Миротворский М.Ю., Зверева В.Б., Облеков Г.И., Шайдуллин Р.М., Гудзенко В.Т. Газогеохимическая характеристика надсенноманских отложений полуострова Ямал (на примере Бованенковского нефтеконденсатного месторождения) // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2008. № 5. С. 22–34.
 26. Forman S.L., Ingolfsson O., Gataullin V., Manley W.F., Lokrantz H. Late Quaternary stratigraphy, glacial limits and paleoenvironments of Maresale area, western Yamal Peninsula, Russia // *Quaternary Research*. 2002. V. 21. P. 1–12.
 27. Каневский М.З., Стрелецкая И.Д., Васильев А.А. Закономерности формирования криогенного строения четвертичных отложений Западного Ямала (на примере района Марре-Сале) // *Криосфера Земли*. 2005. Т. IX. № 3. С. 16–27.
 28. Стрелецкая И.Д., Каневский М.З., Васильев А.А. Пластовые льды в дислоцированных четвертичных отложениях западного Ямала // *Криосфера Земли*. 2006. Т. X. № 2. С. 68–78.
 29. Стрелецкая И.Д., Шполянская Н.А., Крицук Л.Н., Сурков А.В. Кайнозойские отложения Западных отложений подземного льда Югорск и Ямал полуостровов. *Geokhimiya*. Geochemistry. 2003, 10: 1084–1104. [In Russian].
 30. Vasil'yev A.A., Streletskaaya I.D., Mel'nikov V.P., Oblogov G.Ye. Methane in ground ice and frozen Quaternary deposits of Western Yamal. *Doklady Akademii Nauk*. Proc. of the Academy of Sciences. 2015, 465 (5): 604–607. [In Russian].
 20. Rivkina Ye.M., Samarkin V.A., Gilichinsky D.A. Methane in the permafrost sediments of the Kolyma–Indigirskaya lowland. *Doklady Akademii Nauk*. Proc. of the Academy of Sciences. 1992, 323 (3): 559–563. [In Russian].
 21. Gilichinsky D., Rivkina E., Samarkin V. The ancient viable microorganisms and radioactive gases in West Beringia Permafrost: Research opportunities for Paleocological implications and Forecast. *Terrestrial paleoenvironmental studies in Beringia*. Fairbanks Alaska. 1997: 134–145.
 22. Wright J.F., Chuvilin E.M., Dallimore S.R. Methane hydrate formation and dissociation in fine sands at temperatures near 0 °C. *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost*. Yellowknife. Canada. 1998: 1147–1153.
 23. Lein A.Yu., Savvichev A.S., Leibman M.O., Miller Yu.M., and Pimenov N.V. Isotopic-biogeochemical peculiarities of tabular ground ice of Yugorsky and Yamal peninsula // *Proc. of the 8th Intern. Conf. on Permafrost (Zurich, Switzerland)*. Lisse, Netherlands: A.A. Balkema Publishers. 2003, 2: 661–666.
 24. Leibman M.O., Hubberten H.-W., Lein A.Yu., Streletskaaya I.D., Vanshtein B.G. Tabular ground ice origin in the Arctic coastal zone: cryolithological and isotope-geochemical reconstruction of conditions for its formation. *Proc. of the 8th Intern. Conf. on Permafrost (Zürich, Switzerland)*. Lisse, Netherlands: A.A. Balkema Publishers, 2003, 1: 645–650.
 25. Bondarev V.L., Mirotvorskiy M.Yu., Zvereva V.B., Oblekov G.I., Shaydullin R.M., Gudzenko V.T. Gaseochemical characteristics of the supernormal deposits of the Yamal Peninsula (on the example of the Bovanenkovo oil-condensate field). *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*. Geology, geophysics and development of oil and gas fields. 2008, 5: 22–34. [In Russian].
 26. Forman S.L., Ingolfsson O., Gataullin V., Manley W.F., Lokrantz H. Late Quaternary stratigraphy, glacial limits and paleoenvironments of Maresale area, western Yamal Peninsula, Russia. *Quaternary Research*. 2002, 21: 1–12.
 27. Kanevskiy M.Z., Streletskaaya I.D., Vasil'yev A.A. Regularities in the formation of the cryogenic structure of the Quaternary deposits of the Western Yamal (on the example of the Marre-Sale district). *Kriosfera Zemli*. Cryosphere of the Earth. 2005, IX (3): 16–27. [In Russian].
 28. Streletskaaya I.D., Kanevskiy M.Z., Vasil'yev A.A. Massive ground ice in dislocated Quaternary sediments of western Yamal. *Kriosfera Zemli*. Cryosphere of the Earth. 2006, X (2): 68–78. [In Russian].
 29. Streletskaaya I.D., Shpolyanskaya N.A., Kritsuk L.N., Surkov A.V. Cenozoic deposits of the Western Yamal and the problem of their genesis. *Vestnik MGU. Ser. 5. Geografiya*. Herald of the Moscow State University. Ser. 5. Geography. 2009, 3: 50–57. [In Russian].
 30. Bassinot F.C., Labeyrie L.L., Vincent E., Quidelleur X., Shackleton N.J., Lancelot Y. The astronomical theory

- го Ямала и проблема их генезиса // Вест. МГУ. Сер. 5. География. 2009. № 3. С. 50–57.
30. Bassinot F.C., Labeyrie L.L., Vincent E., Quidelleur X., Shackleton N.J., Lancelot Y. The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal // *Earth and Planetary Science Letters*. 1994. № 126. P. 91–108.
 31. Стрелецкая И.Д., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Матюхин А.Г. Изотопный состав подземных льдов Западного Ямала (Марре-Сале) // *Лёд и Снег*. 2013. № 2 (122). С. 83–92.
 32. Стрелецкая И.Д., Гусев Е.А., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Аникина Н.Ю., Арсланов Х.А., Деревянко Л.Г., Пушина З.В. Геокриологическое строение четвертичных отложений берегов западного Таймыра // *Криосфера Земли*. 2013. Т. XVII. № 3. С. 17–26.
 33. Streletskaia I.D., Vasiliev A.A., Vanstein B.G. Erosion of sediment and organic carbon from the Kara Sea coast // *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*. 2009. V. 41. № 1. P. 79–87.
 34. Лазуков Г.И. Антропоген северной половины Западной Сибири (палеогеография). М.: Изд-во МГУ, 1972. 250 с.
 35. Баулин В.В., Шмелев Л.М., Соломатин В.И. О следах древних мерзлотных процессов в среднечетвертичных отложениях нижнего течения р. Оби // *Перигляциальные явления на территории СССР*. М.: Изд-во МГУ, 1960. С. 206–219.
 36. Alperin M.J., Reeburgh W.S. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation // *Applied Environmental Microbiology*. 1985. V. 50. P. 940–945.
 37. Raynaud D. The integrity of the ice record of greenhouse gases with a special focus on atmospheric // *Лёд и Снег*. 2012. № 2 (118). С. 5–14.
 38. Boereboom T., Samyn D., Meyer H., Tison J.-L. Stable isotope and gas properties of two climatically contrasting (Pleistocene and Holocene) ice wedges from Cape Mamontov Klyk, Laptev Sea, northern Siberia // *The Cryosphere*. 2013. № 7. P. 31–46. doi: 10.5194/tc-7-31-2013.
 39. Streletskaia I.D., Vasiliev A.A., Melnikov V.P., Oblogov G.E. Estimation of atmospheric paleo circulation based on isotope composition of ice wedges // *Doklady Earth Sciences*. 2014. V. 457. № 2. P. 1025–1027.
 40. Portnov A., Smith A.J., Mienert J., Cherkashov G., Rekant P., Semenov P., Serov P., Vanshtein B. Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths >20 m at the South Kara Sea shelf // *Geophys. Research Letters*. 2013. V. 40. P. 3787–3792. doi: 10.1002/grl.50735.
 41. Bock J., Martinerie P., Witrant E., Chappellaz J. Atmospheric impacts and ice core imprints of a methane pulse from clathrates // *Earth and Planetary Science Letters*. 2012. V. 349–350. P. 98–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.052>.
 42. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chemical Geology*. 1999. № 161. P. 291–314.
 43. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М.: изд. ВНИИГАЗ. 2009. 192 с.
 - of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal. *Earth and Planetary Science Letters*. 1994, 126: 91–108.
 31. Streletskaia I.D., Vasil'yev A.A., Oblogov G.Ye., Matyukhin A.G. Isotopic composition of the underground ice of the Western Yamal (Marre-Sale). *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2013, 2 (122): 83–92. [In Russian].
 32. Streletskaia I.D., Gusev Ye.A., Vasil'yev A.A., Oblogov G.Ye., Anikina N.YU., Arslanov KH.A., Derevyanko L.G., Pushina Z.V. Geocryological structure of Quaternary sediments of the shores of western Taimyr. *Kriosfera Zemli. Cryosphere of the Earth*. 2013, XVII (3): 17–26. [In Russian].
 33. Streletskaia I.D., Vasiliev A.A., Vanstein B.G. Erosion of sediment and organic carbon from the Kara Sea coast. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*. 2009, 41 (1): 79–87.
 34. Lazukov G.I. *Antropogen severnoy poloviny Zapadnoy Sibiri (paleogeografiya)*. Anthropogen of the northern part of Western Siberia (paleogeography). Moscow: Moscow State University Publishing House, 1972: 250 p. [In Russian].
 35. Baulin V.V., Shmelev L.M., Solomatin V.I. On the traces of ancient permafrost processes in the Middle Quaternary sediments of the lower reaches of the river Ob. *Periglyatsial'nyye yavleniya na territorii SSSR*. Periglacial phenomena on the territory of the USSR. Moscow: Moscow State University Publishing House, 1960: 206–219. [In Russian].
 36. Alperin M.J., Reeburgh W.S. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. *Applied Environmental Microbiology*. 1985, 50: 940–945.
 37. Raynaud D. The integrity of the ice record of greenhouse gases with a special focus on atmospheric. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2012, 2 (118): 5–14.
 38. Boereboom T., Samyn D., Meyer H., Tison J.-L. Stable isotope and gas properties of two climatically contrasting (Pleistocene and Holocene) ice wedges from Cape Mamontov Klyk, Laptev Sea, northern Siberia. *The Cryosphere*. 2013, 7: 31–46. doi: 10.5194/tc-7-31-2013.
 39. Streletskaia I.D., Vasiliev A.A., Melnikov V.P., Oblogov G.E. Estimation of Atmospheric Paleo Circulation Based on Isotope Composition of Ice Wedges. *Doklady Earth Sciences*. 2014, 457 (2): 1025–1027.
 40. Portnov A., Smith A.J., Mienert J., Cherkashov G., Rekant P., Semenov P., Serov P., Vanshtein B. Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths > 20 m at the South Kara Sea shelf. *Geophys. Research Letters*. 2013, 40: 3787–3792. doi: 10.1002/grl.50735.
 41. Bock J., Martinerie P., Witrant E., Chappellaz J. Atmospheric impacts and ice core imprints of a methane pulse from clathrates. *Earth and Planetary Science Letters*. 2012, 349–350: 98–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.052>.
 42. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*. 1999, 161: 291–314.
 43. Yakushev V.S. *Prirodnyy gaz i gazovyye gidraty v kriolitozone*. Natural gas and gas hydrates in the cryolithozone. Moscow: VNIIGAZ (*All-Union Scientific Research Institute of Gas*), 2009: 192 p. [In Russian].