

УДК 550.72

ОЦЕНКА ПОТОКА МЕТАНА СО ДНА КАРСКОГО МОРЯ

© 2023 г. С. А. Воропаев^{1,*}, В. С. Севастьянов¹, Н. В. Душенко¹, А. Л. Брюханов^{1,2}

Представлено академиком РАН М.Я.Маровым 28.04.2023 г.

Поступило 28.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принято к публикации 16.05.2023 г.

В экспедиции на НИС “Академик Мстислав Келдыш” (81-й рейс) в 2020 г. был отобран обширный материал, представляющий собой колонки донных отложений глубиной до 6 м в Карском море. После литологического описания колонок были отобраны с разных горизонтов пробы осадка для дегазации поровых газов. Выделенные газовые пробы анализировали на содержание основных газов — метана (CH_4), углекислого газа (CO_2) и легких углеводородов. Изучены характерные особенности изменения содержания CH_4 и CO_2 с глубиной донного осадка на станции 6879 (шельф Карского моря). Построена модель диффузии газа с учетом биохимических реакций метаногенеза и окисления метана. Скорость образования метана можно оценить величиной $J \approx 3 \times 10^{-10}$ мкг сек⁻¹ л⁻¹ (на литр осадка). Коэффициент скорости потребления метана микроорганизмами — $K \approx 0.5 \times 10^{-10}$ сек⁻¹. Поток метана с поверхности дна Карского моря в районе станции 6879 составляет $q \approx 3.47 \times 10^{-1}$ мкл м⁻² год⁻¹.

Ключевые слова: метаногенез, морские осадки, Арктический шельф, Карское море, анаэробные микроорганизмы, диффузия газов

DOI: 10.31857/S2686739723600832, **EDN:** ILHDTF

Вопрос происхождения и распределения газов в слое морских осадков на континентальном шельфе российской Арктики представляет большой интерес как для практических целей разведки запасов углеводородов, так и для понимания общих биогеохимических процессов в системе шельф—море—атмосфера, влияющих на климат нашей планеты [1]. Несмотря на обилие данных по морям других регионов, результатов исследований донных осадков непосредственно арктических морей довольно мало. В частности, это связано с труднодоступностью экспериментального материала для анализа газов *in situ* и особыми условиями морских экспедиций. Из исследований последнего времени можно выделить статью [2], в которой проводили детальный анализ биогеохимических процессов Карского моря. В статье [3] были рассмотрены геология Карского моря и связанный с ней углеводородный потенциал, а в статье [4] — комплексный анализ факторов эмиссии газа в море Лаптевых.

Несмотря на проведенные исследования органического вещества (ОВ) и поровых газов, выделенных из осадков арктических морей, до сих пор процессы образования поровых газов в морских осадках остаются малоизученными. Известно, что в верхних окисленных горизонтах донных осадков протекают аэробные процессы, а в нижних восстановленных — анаэробные, в которых CH_4 и CO_2 являются конечными продуктами разложения ОВ. Сбор необходимого экспериментального материала проводился сотрудниками лаб. геохимии углерода им. Э.М. Галимова ГЕОХИ РАН в рамках экспедиций на НИС “Академик Мстислав Келдыш” (81-й рейс, 2020 г.) в Карском море (рис. 1). Целью настоящей работы является оценка потока метана со дна Карского моря на основе полученных данных.

Был отобран обширный материал, представляющий собой колонки донных отложений глубиной до 6 м от поверхности морского дна [5]. После литологического описания колонок были отобраны с разных горизонтов пробы осадка для дегазации поровых газов. Выделенные газовые пробы анализировали на содержание основных газов — метана (CH_4), углекислого газа (CO_2) и легких углеводородов. Впоследствии на основе полученных экспериментальных данных по вертикальному профилю распределения газов в колонках морских осадков будет построена карта распределения потоков метана и CO_2 со дна Кар-

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия

*E-mail: voropaev@geokhi.ru

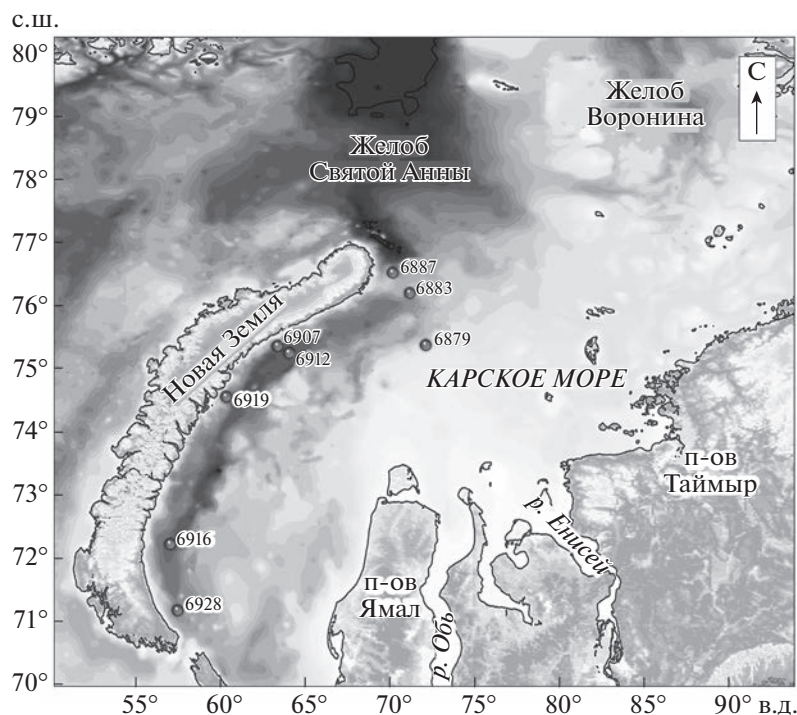


Рис. 1. Станции пробоотбора донных осадков в 81-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2020 г. в Карском море (масштаб 1:10000000).

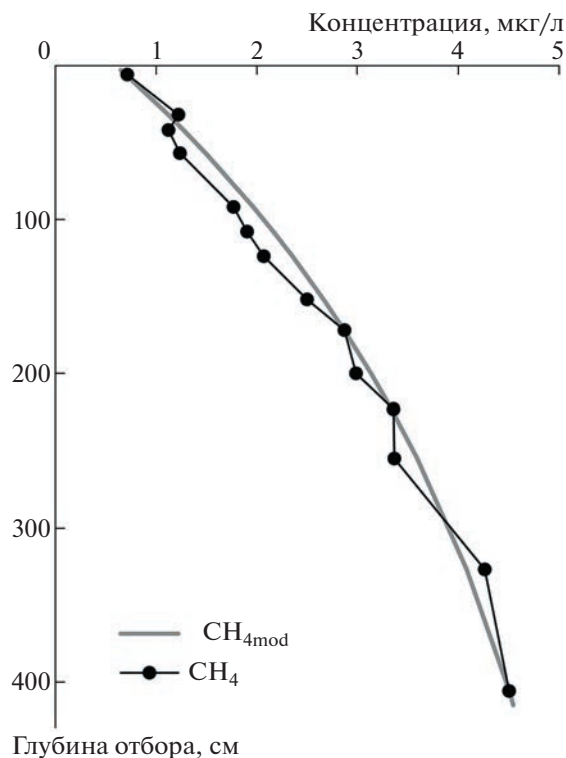


Рис. 2. Распределение метана с глубиной донного осадка на станции 6879 Карского моря и модельная функция, CH_{4mod} .

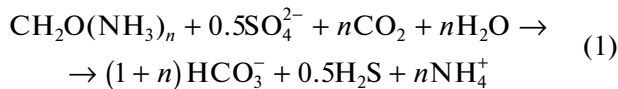
ского моря. В частности, на рис. 2 представлен характер изменения концентрации CH_4 с глубиной донного осадка на станции 6879. Данное место было выбрано для анализа газов как типичное для шельфа Карского моря, вдали от эстуариев крупных рек.

В зависимости от геохимических условий в соответствующих биотопах микробные процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти как параллельно, так и конкурировать друг с другом. Например, при образовании CH_4 путем декарбоксилирования ацетата ацетокластическими метаногенами процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти параллельно. Конкуренция возникает, если метаногены осуществляют восстановление CO_2 водородом, а количество сульфат-ионов в окружающей среде достаточно для развития сульфатредукторов и образования ими сероводорода [6, 7]. Углекислый газ в анаэробных условиях редко является лимитирующим фактором, поскольку он непрерывно образуется в реакциях брожения сопутствующими бактериями [8]. Сульфатредукторы способны расти при более низких концентрациях водорода (процесс диссимиляционной сульфатредукции, т.е. сульфатного дыхания, энергетически выгоднее метаногенеза) и использовать более широкий набор субстратов в качестве доноров электронов, чем метаногены [9, 10]. Известно, что в анаэробных условиях может происходить окисление метана

консорциумами метанотрофных архей из групп ANME-1, -2, -3 и сульфатредуцирующих бактерий [11, 12], но биохимия данного процесса и факторы, контролирующие скорость анаэробного окисления метана, пока изучены недостаточно. Также показана возможность протекания данного процесса, сопряженного с нитратредукцией [13].

Схематично вышеперечисленные биохимические реакции с участием микроорганизмов можно выразить следующим образом:

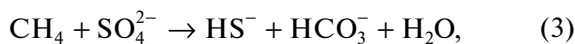
- Органокластическая сульфатредукция:



- Метаногенез:



- Анаэробное окисление метана, сопряженное с сульфатредукцией:



где n характеризует степень разложения погребенного органического вещества (ПОВ).

Вертикальный профиль распределения газов и ПОВ в колонке осадков можно описать следующей полной 1D-моделью, считая, что нет латерального переноса.

Для газов:

$$\frac{\Phi(x)\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial \left[\Phi(x) D_i(x) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right]}{\partial x} - \frac{\partial (\Phi(x) v(x) C_i(x,t))}{\partial x} + \Phi(x) \sum R(x,t). \quad (4)$$

Для погребенного органического вещества (ПОВ):

$$\frac{(1-\Phi(x))\partial O(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial ((1-\Phi(x))w(x)O(x,t))}{\partial x} + (1-\Phi(x))\sum R(x,t), \quad (5)$$

где x (см) — глубина от поверхности осадка, t (год) — время, $\Phi(x)$ — пористость, D_i (см² год⁻¹) — коэффициент диффузии i -компонента (газа) в осадке, C_i (мкМ см⁻³) — концентрация i -компонента (газа), O — концентрация ПОВ (сухой вес, вес. %) в осадке, v (см год⁻¹) — скорость накопления осадка, w (см год⁻¹) — скорость захоронения ПОВ в осадке, $\sum R$ — сумма биохимических реакций (1)–(3). В наиболее простом варианте, при постоянных Φ и v , уравнение (4) для метана может быть представлено в виде $C = C(\text{CH}_4)$:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{D\partial^2(C(x,t))}{\partial^2 x} - \frac{v\partial(C(x,t))}{\partial x} + \frac{dC(x,t)}{dt_{\text{biol}}}. \quad (6)$$

Обычно предполагается, что микробное потребление или образование химических соединений в поровой воде осадка — это реакции первого порядка по отношению к ПОВ, подвергающемуся разложению. В связи с этим можно предложить для потребления метана выражение:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{\text{cons}}} = -KC(x,t), \quad (7)$$

где K — коэффициент скорости потребления метана (год⁻¹). В постоянно установившихся условиях протока синтез метана происходит с постоянной скоростью (J), обусловленной балансом поступления питательных веществ и временем удвоения числа клеток (временем генерации), т.е. можно принять:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{\text{prod}}} = J, \quad J = \text{Const}. \quad (8)$$

Суммарно вклад микроорганизмов в содержание метана можно выразить в виде:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{\text{biol}}} = J - KC(x,t). \quad (9)$$

Устоявшееся, не зависящее от времени, вертикальное распределение метана в осадке описывается уравнением:

$$\frac{Dd^2C(x)}{d^2x} - \frac{vdC(x)}{dx} + J - KC(x) = 0. \quad (10)$$

В общем виде уравнение (10) можно переписать как:

$$\frac{Ad^2f(x)}{d^2x} + \frac{Bdf(x)}{dx} + L + f(x) = 0, \quad (11)$$

где A , B и $L = \text{Const}$. Замена $f^*(x) = L + f(x)$ переводит (11) к более простому виду:

$$\frac{Ad^2f^*(x)}{d^2x} + \frac{Bdf^*(x)}{dx} + f^*(x) = 0. \quad (12)$$

Подстановка $f^*(x) = E\exp(-Rx)$ позволяет получить для R следующее квадратное уравнение:

$$AR^2 - BR + 1 = 0, \quad (13)$$

где $E = \text{Const}$ и определяется граничным условием при $x = 0$; $E = L + f(0)$.

Если $C = C_0$ — это содержание метана у поверхности осадка ($x = 0$), и $C \rightarrow C_a$ при $x \rightarrow \infty$ (рис. 2), то решение (10) с учетом (11)–(13) можно представить в виде:

Таблица 1. Значения модельной функции $C(x)_{\text{mod}}$ для станции 6879 Карского моря

C (мкг л ⁻¹)	Горизонт донного осадка (см)					
	6	92	172	223	327	406
$C(x)$	0.715	1.795	2.874	3.361	4.268	4.510
$C(x)_{\text{mod}}$	0.702	1.968	2.872	3.340	4.088	4.512
$\Delta = (C(x)_{\text{mod}} - C(x) /C(x)) \times 100\%$	1.818%	9.638%	0.070%	0.625%	4.217%	0.044%

$$C(x) = \left(C_0 - \frac{J}{K}\right) \exp(-Rx) + J/K, \quad (14)$$

где $R = -\frac{v}{2D} + \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \frac{K}{D}},$

при малых скоростях накопления $v/D \rightarrow 0$, $R \rightarrow \sqrt{K/D}$. Известно, что в районе отбора колонки станции 6879 идет сильное течение на северо-восток, вдоль склона континентального шельфа. Снос материала осадков является аргументом в пользу сделанного приближения.

Величина R^{-1} , т.е. обратная $\sqrt{K/D}$, имеет размерность длины и представляет собой шкалу (e^{-1} —интервал), заданную соотношением диффузии и потребления метана. Эта длина представляет собой глубину горизонта осадка, на которой концентрация метана составляет $\approx 63\%$ ($1 - e^{-1}$) от асимптотического значения, C_a . Если принять $C_a = J/K \approx 6$ мкг л⁻¹ для станции 6879, то $1/\sqrt{K/D} \approx 315$ см. Оценки, проведенные для диффузии метана в соленой поровой воде в морских осадках [14], дают величину $D \approx 4.6 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹. Тогда коэффициент скорости потребления метана микроорганизмами (K) можно оценить, как $K \approx 0.5 \times 10^{-10}$ с⁻¹; $J \approx 3 \times 10^{-10}$ мкг с⁻¹ л⁻¹. В 1970–1980 гг. были проведены обширные геологические исследования морских осадков у побережья Северной Америки [15]. В частности, у юго-восточного побережья в Мексиканском заливе для анаэробных осадков на глубине 200 м была получена величина $K = 5 \times 10^{-10}$ с⁻¹. Полученный нами для донных осадков в Карском море коэффициент скорости потребления метана (K) примерно в 10 раз ниже, чем в Мексиканском заливе, что является вполне объяснимым, учитывая существенно более низкие скорости осаднения и поступления органического углерода в морях Арктики, а также более низкие температуры воды и донных осадков.

Итоговая модельная функция, описывающая распределение метана для станции 6879, имеет вид:

$$C(x)_{\text{mod}} = 6 - 5.4 \exp\left(-\frac{x}{315}\right), \quad (15)$$

где x — глубина осадка в см, C в мкг л⁻¹.

Сравнение значений $C(x)_{\text{mod}}$ с экспедиционными измерениями показаны в табл. 1.

С помощью выражения (16):

$$q = \frac{DdC(x)_{\text{mod}}}{dx}, \quad x = 0 \quad (16)$$

можно оценить поток метана со дна моря как $q \approx 7.9 \times 10^{-11}$ (мкг см⁻² с⁻¹) или $q \approx 3.47 \times 10^{-1}$ (мкл м⁻² год⁻¹). Тогда при площади Карского моря, составляющей 893 400 км², общий средний поток метана с его дна можно оценить как ≈ 22 тонн год⁻¹.

Построенная модель, несмотря на ряд упрощений, позволяет тем не менее правильно описать ряд особенностей распределения метана в донных осадках Карского моря. Таким образом, актуальным представляется построение более детальных моделей образования и эволюции газовых потоков в морских осадках при развитии в них сложных сообществ микроорганизмов различных физиологических групп.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Etheridge, D.M., Steele L.P., Francey R.J., Langenfelds R.L. Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. № D13. P. 15979–15993.
2. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 гг. // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
3. Вержбицкий В.Е., Косенкова Н.Н., Ананьев В.В., Малышева С.В., Васильев В.Е., Мурзин Р.Р., Комиссаров Д.К., Рослов Ю.В. Геология и углеводородный потенциал Карского моря // Oil & Gas Journal Russia. 2012. № 1–2. С. 48–54.
4. Богоявленский В.И., Казанин А.Г., Кишанков А.В., Казанин Г.А. Дегазация Земли в Арктике: комплексный анализ факторов мощной эмиссии газа в море Лаптевых // Арктика: экология и экономика. 2021. Т. 11. № 2. С. 178–194.

5. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Федулов В.С., Кривенко А.П., Малова А.И., Каченко Е.А. Особенности распределения CH_4 и CO_2 в осадках Арктических морей // *Геохимия*. 2023. Т. 68. № 2. С. 163–172.
6. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. Ростов на Дону: Ростиздат, 2007. 330 с.
7. Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium // *Global Biogeochemical Cycles*. 1994. V. 8. № 4. P. 451–463.
8. Liu Y., Whitman W.B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2008. V. 1125. № 1. P. 171–189.
9. Thauer R.K., Kaster A.K., Seedorf H., Buckel W., Hedderich R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation // *Nature Reviews Microbiology*. 2008. V. 6. № 8. P. 579–591.
10. Lianleam W., Annachhatre A.P. Electron donors for biological sulfate reduction // *Biotechnology Advances*. 2007. V. 25. № 5. P. 452–463.
11. Keller M.D., Bellows W.K., Guillard R.R. Dimethylsulfide production in marine phytoplankton. In: *Biogenic sulfur in the environment*. (Eds. Saltzman E.S., Cooper W.J.). Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. P. 167–182.
12. Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // *Annual Review of Microbiology*. 2009. V. 63. P. 311–334.
13. Raghoebarsing A.A., Pol A., van de Pas-Schoonen K.T., Smolders A.J., Ettwig K.F., Rijpstra W.I., Schouten S., Damsté J.S., Op den Camp H.J., Jetten M.S., Strous M. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification // *Nature*. 2006. V. 440. № 7086. P. 918–921.
14. Li Y.H., Gregory S. Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1974. V. 38. № 5. P. 703–714.
15. Bernard B.B. Methane in marine sediments // *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*. 1979. V. 26. № 4. P. 429–443.

ESTIMATION OF METHANE FLOW FROM THE BOTTOM OF THE KARA SEA

S. A. Voropaev^{a, #}, V. S. Sevastyanov^a, N. V. Dushenko^a, and A. L. Bryukhanov^{a, b}

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

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: voropaev@geokhi.ru*

Presented by academician of the RAS M.Ya. Marov April 28, 2023

During the expedition on the R/V “Akademik Mstislav Keldysh” (81st cruise) in 2020, extensive material was selected, representing columns of bottom sediments up to 6 meters deep in the Kara Sea. After lithological description of the columns, sediment samples were taken from different horizons for degassing of pore gases. The extracted gas samples were analyzed for the content of the main gases – methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2) and light hydrocarbons. The characteristic features of CH_4 and CO_2 content changes with depth of bottom sediment at station 6879 (Kara Sea shelf) were studied. A model of gas diffusion was constructed taking into account the biochemical reactions of methanogenesis and methane oxidation. The rate of methane formation can be estimated by the value $J \approx 3 \times 10^{-10} \text{ } \mu\text{g sec}^{-1} \text{ L}^{-1}$ (per liter of sediment). The rate coefficient of methane consumption by microorganisms is $K \approx 0.5 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$. The methane flux from the bottom surface of the Kara Sea near station 6879 is $q \approx 3.47 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{L m}^{-1} \text{ year}^{-1}$.

Keywords: methanogenesis, marine sediments, Arctic shelf, Kara Sea, anaerobic microorganisms, gas diffusion