## научный журнал КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2006, т. Х, № 3, с. 23–41

http://www.izdatgeo.ru

## СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 576.8:551.345:550.4

## МЕТАН В ВЕЧНОМЕРЗЛЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СЕКТОРА АРКТИКИ

Е.М. Ривкина, Г.Н. Краев, К.В. Кривушин, К.С. Лауринавичюс\*, Д.Г. Федоров-Давыдов, А.Л. Холодов, В.А. Щербакова\*, Д.А. Гиличинский

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, 142290, Пущино, Россия, rivkina@issp.serpukhov.su \* Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, 142290, Пущино, Россия, shcherb@ibpm.pushchino.ru

Обобщены результаты изучения метанобразования в мерзлых позднекайнозойских отложениях на северо-востоке Арктики. Приведены данные по содержанию и закономерностям распределения метана в мерзлых толщах разного возраста и генезиса. Выявлена корреляция между содержаниями двухвалентного железа и метана. В экспериментах с использованием <sup>14</sup>С-меченых субстратов показано, что метанобразование может происходить и в мерзлых толщах. Изотопный состав углерода метана (δ<sup>13</sup>С от –64 до –99 ‰) подтверждает его биологическое происхождение, а экстремально низкие величины δ<sup>13</sup>С указывают на значительное фракционирование изотопов углерода при образовании метана и на возможность этого процесса при отрицательных температурах. Из мерзлых пород выделены и описаны штаммы метанобразующих архей, относящихся к родам *Methanosarcina* и *Methanobacterium*.

Многолетнемерзлые породы, метан, метанобразование, метанобразующие археи, изотопный состав

#### METHANE IN PERMAFROST OF NORTHEASTERN ARCTIC

E.M. Rivkina, G.N. Kraev, K.V. Krivushin, K.S. Laurinavichus\*, D.G. Fyodorov-Davydov, A.L. Kholodov, V.A. Shcherbakova\*, D.A. Gilichinsky

> Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Sciences RAS, 142290, Pushchino, Russia, rivkina@issp.serpukhov.su \* Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms RAS, 142290, Pushchino, Russia, shcherb@ibpm.pushchino.ru

Results of the methane research on late Cenozoic permafrost of Northeastern Arctic have been summarized. The data on methane content and pattern of its distribution across permafrost of different age and origin have been presented. The correlation between bivalent iron content and methane has been established. As it has been experimentally shown using <sup>14</sup>C-traced substrates, the process of methane formation may occur within permafrost. Isotopic composition of methane's carbon ( $\delta^{13}$ C from -64 up to -99 ‰) confirms its biological origin, while the extremely low values of  $\delta^{13}$ C indicate substantial fractionation of carbon isotopes through the process of methane formation and the possibility for this process to take place at subzero temperatures. Cultures of methane-forming bacteria *Methanosarcina* and *Methanobacterium* have been isolated from the permafrost and described.

Permafrost, methane, methanegeneration, methanogenic archea, isotopic composition

### введение

Метан формируется как внутри, так и у поверхности Земли. По механизму образования выделяют две основные категории метана: 1 – абиогенный метан (термокаталитический), образующийся из захороненного "мертвого углерода" под воздействием высоких температур и давления; 2 – биогенный метан, образующийся вблизи или на поверхности Земли при участии микроорганизмов. Условность отнесения 1-го типа метана к абиогенному типу очевидна, поскольку "мертвый углерод", из которого он образовался, унаследован от когда-то живых организмов [Ourisson et al., 1984]. Единственно бесспорным абиогенным процессом образования метана является его термока-

© Е.М. Ривкина, Г.Н. Краев, К.В. Кривушин, К.С. Лауринавичюс, Д.Г. Федоров-Давыдов, А.Л. Холодов, В.А. Щербакова, Д.А. Гиличинский, 2006

талитический синтез из простых газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в нижней части земной коры или верхней мантии.

Собственно биогенный метан формируется за счет комплекса биохимических реакций, осуществляемых метанобразующими микроорганизмами (метаногенами), являющимися строгими анаэробами. К их природным эконишам относятся донные осадки, переувлажненные почвы, мусорные свалки, рисовые чеки, термитники и другие экосистемы, обладающие восстановительными условиями. На Севере примером такой системы является территория тундры, которая характеризуется гумидными условиями и высоким содержанием органического вещества. Оба фактора делают ее благоприятной для прохождения анаэробных процессов. В современных тундровых почвах, болотах и донных осадках озер летом повсеместно происходит бактериальное метанобразование, сопровождающееся эмиссией метана с поверхности тундры – до 7 % глобального потока СН<sub>4</sub> в атмосферу [Mathews, Fung, 1987; Cicerone, Oremland, 1988]. Величина потока варьирует от 0 до  $250 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{сут})$  и зависит от многих факторов: температуры и влажности почвы, типа растительности и др. [Whalen, Reeburgh, 1990; Christensen, 1993; Samarkin et al., 1994; Wagner et al., 2003].

Значительное количество метана выведено из современного биогеохимического круговорота и законсервировано в вечной мерзлоте [*Ривкина и др., 1992; Gilichinsky et al., 1997; Wright et al., 1998*], где наряду с метаном сохраняются и жизнеспособные анаэробные микроорганизмы, в том числе метанобразующие археи [*Rivkina et al., 1998*]. При этом использование радиоактивно меченых субстратов (NaH<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> и Na<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) показало, что метанобразование в относительно молодых, голоценовых (2900 лет), мерзлых отложениях может происходить при отрицательных температурах до –16,5 °C [*Ривкина и др., 2002; Rivkina et al., 2004*,



## Рис. 1. Схема расположения районов исследования:

1 – Быковский п-ов, 2 – низовья бассейна р. Индигирка, 3 – верховья р. Бол. Хомус-Юрях, 4 – Алазейские разрезы, 5 – Чукочья едома, 6 – побережье Восточно-Сибирского моря, 7 – Халерчинская тундра. 2005]. Это обстоятельство необходимо учитывать при рассмотрении вопроса о генезисе метана в мерзлых толщах. Для этого мы считаем целесообразным: установить закономерности распределения метана в мерзлых толщах; определить изотопный состав углерода метана и углекислого газа; выделить метанобразующие археи; изучить влияние длительности пребывания метаногенного сообщества в мерзлых отложениях на его метаболическую активность.

#### РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ

Биогеохимические исследования проводились в восточном секторе Арктики (от дельты Лены до устья Колымы) (рис. 1), расположенном за пределами нефтегазоносных площадей. Работы велись в тундровой зоне приморских низменностей с абсолютными отметками до 50 м в области сплошного распространения многолетнемерзлых пород. Их среднегодовые температуры составляют –7...–8 °С в отрицательных формах рельефа и –11...–13 °С на водоразделах. Колонковым бурением установкой УКБ 12/25 опробованы верхние 100 м песчано-суглинистого разреза, охватывающие всю позднекайнозойскую, прочно сцементированную льдом толщу, формировавшуюся в условиях холодного климата.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор образцов газа осуществлен методом "head space" [*Alperin, Reeburgh, 1985*] путем дегазации в 150 мл шприцах. Измерение содержания метана и углекислого газа проводилось на газовых хроматографах XIIM-4 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и катарометром соответственно.

При определении активности метанобразования использован несколько измененный метод, предложенный К.С. Лауринавичюсом и С.С. Беляевым [1978]. Образец мерзлой породы массой 5 г помещали в 20-миллилитровый стерильный флакон и продували азотом, затем во флакон вносили 100 мкл раствора NaH<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> или Na<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>. Радиоактивность субстратов составляла 20 мкКи. Проба интенсивно перемешивалась встряхиванием и помещалась в криостат (VMR Scientific Products) при температуре от +5 до -16,5 °C. После трехнедельной инкубации пробу фиксировали введением 10 мл раствора, содержащего 200 г/л NaCl, 1 N KOH и 100 мкл антипенного реагента (Antifoam A concentrate, Sigma), отдували потоком воздуха (50 мл/мин), пропускали через дрексель с раствором 200 г/л NaCl, 1 N КОН для удаления из газовой фазы остатков СО2 и далее сжигали чистый метан до  ${}^{14}\text{CO}_2$  при температуре 700-800 °C с использованием CoO в качестве катализатора. На конечном этапе  $^{14}CH_4$ , окисленный до  $^{14}CO_2$ , поглощали во флаконе со смесью 2 мл  $\beta$ -фенилэтиламина (Sigma) и 10 мл универсального сцинтилляционного коктейля LSC (Sigma). Флаконы просчитывали на счетчике LS 5000 TD (Beckman Company). Эксперименты проводили с пятикратной повторностью. Контрольные измерения, сделанные в первые часы после введения метки, позволили исключить влияние размораживания, а также включения <sup>14</sup>С в метан до того, как желаемая температура инкубации стабилизировалась. Для исключения абиогенных факторов в контрольные образцы, инкубируемые в тех же условиях, что и опытные, сразу же после внесения метки добавлялся раствор КОН (pH = 12).

Определение изотопного состава углерода метана и углекислого газа ( $\delta^{13}$ С) проведено в Центре изотопных исследований Всероссийского геологического института (ВСЕГЕИ) на хромато-массспектрометре Delta<sup>plus</sup> XL, GC Combustion III (ThermoFinnigan, Germany). Изотопный состав исследуемого образца определяли в промиллях ( $\delta^{13}$ С, ‰) по отношению к стандарту по формуле

$$\delta^{13} C = \left[ \frac{({}^{13}C/{}^{12}C)_{obp}}{({}^{13}C/{}^{12}C)_{crand}} - 1 \right] \cdot 1000.$$

В качестве стандарта использовалось отношение  ${}^{13}C/{}^{12}C$  в международном стандарте VPDB [*Coplen, 1994*]. Абсолютное отношение  ${}^{13}C/{}^{12}C$  в нем равно 0,011 237 2. Коэффициент фракционирования ( $\alpha$ ) определялся по формуле [*Zyakun, 1996*]

$$\alpha = \frac{\delta^{13} C_{\text{субстрат}} + 1000}{\delta^{13} C_{\text{продукт}} + 1000}.$$

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) измерялся в пробах, оттаявших непосредственно перед измерением, на иономере "Экотест-120" (Россия). В качестве индикатора использовался платиновый электрод ЭПВ-1 (Россия), а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (Белоруссия).

Содержание железа определялось в сернокислой вытяжке 1:10 по методике К.В. Веригиной [1965]. Трехвалентное железо определялось путем комплексометрического титрования сернокислой вытяжки 0,005М раствором ЭДТА с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, а двухвалентное – путем колориметрирования раствора с добавлением α-α'-дипиридила, образующего красноокрашенный комплекс с закисным железом.

Накопительные культуры метанобразующих архей получали помещением влажных образцов грунта во флаконы объемом 35 мл, продутые азотом, с добавлением 2 мл основной минеральной среды 825 [Anonymous, 2001]. Флаконы были закрыты пробками из бутиловой резины и задуты смесью H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> в соотношении 4:1. Флаконы инкубировались при температуре 6, 15, 20 и 28 °С. Чистые культуры метаногенов получали на среде того же состава с добавлением ацетата (штамм JL01) либо H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> (штаммы M2 и MK4) методом предельных разведений с использованием анаэробной техники [*Hungate*, 1969]. Описывали микроорганизмы согласно рекомендациям [*Boone*, *Whitman*, 1988].

**Морфологию клеток** культур изучали в световом микроскопе с фазовым контрастом "Люмам" при увеличении 90 × 15, а также с применением электронного микроскопа (JEM 100), используя ультратонкие срезы, которые получали на ультратоме LKB-3 согласно методикам, описанным в [Shcherbakova et al., 2005].

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНА В ОСНОВНЫХ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ ГОРИЗОНТАХ ПОЗДНЕГО КАЙНОЗОЯ В ВОСТОЧНОМ СЕКТОРЕ АРКТИКИ

Быковский полуостров (рис. 2). Здесь расположен наиболее детально изученный в восточном секторе Арктики и описанный в работах [Schirrmeister et al., 2002; Слагода, 2004; Sher et al., 2005] стратотип позднеплейстоценового ледового комплекса. В осадках едомной свиты выделяют три ледовых комплекса (зырянский, каргинский и сартанский). В останцах Ивашкиной лагуны метан в них не обнаружен (скв. 10-11/03), а в обнажении Мамонтовый Хайата отмечался в следовых количествах (скв. 3, 7/03). При этом содержание углекислого газа было достаточно стабильным – 1,8– 2,9 мл/кг. В аласных котловинах, сформировавшихся на рубеже позднего плейстоцена и голоцена в связи с активизацией процессов термокарста [Романовский и др., 1999], выделяются таберальные отложения, залегающие ниже уровня моря, и озерно-болотные осадки, слагающие верха аласных разрезов. Здесь метан обнаружен в концентрациях от 10 до 20 мл/кг (скв. 12-13/03), а содержание СО<sub>2</sub> изменялось от 0,8 до 12,8 мл/кг. В горизонте терригенных песков, повсеместно подстилающих едомную свиту ниже уровня моря и предположительно относящихся к концу неогена [*Куницкий*, 1989; *Слагода*, 2004], содержание CH<sub>4</sub> варьировало от 0 до 0,2–0,5 мл/кг (скв. 7/03, 10/03, 12/03).

Низовья бассейна Индигирки (рис. 3). Стратотипы среднеплейстоценовых отложений на востоке Яно-Индигирской низменности: аччагыйская и аллаиховская свиты, керемеситский надгоризонт [Каплина и др., 1980]. Опробованы верхние горизонты едомной свиты, маркирующий торфяник в средней части аллаиховской свиты и ее продолжение под урез, представленное обогащенными детритом переслаивающимися супесями и песками. В едомных отложениях метан не обнаружен. СоЕ.М. РИВКИНА И ДР.



#### Рис. 2. Геологический разрез позднекайнозойских отложений мыса Быковский.

А – Ивашкина лагуна; Б – обнажение Мамонтовый Хайата.

Условные обозначения (к рис. 2–8): 1 – супесь, 2 – суглинок, 3 – песок, 4 – переслаивание супеси и песка, 5 – гравий, 6 – полигонально-жильный лед, 7 – жильные льды в аласных отложениях, 8 – торф, 9 – оторфованные горизонты и слои с растительными остатками, 10 – стволы деревьев, 11 – растительные остатки, 12 – погребенные почвы, 13 – линзы криопэгов, 14 – псевдоморфозы по полигонально-жильным льдам, 15 – литологическая слоистость, 16 – байджарахи, 17 – морская фауна, 18 – палеонтологические находки, 19 – скважины, 20 – расчистки, 21 – точки опробования на газ с концентрацией метана менее 0,1 мл/кг. На рис. 2–8 (*внизу*) приведено содержание метана в многолетнемерзлых породах.

держание метана в торфянике и в песках аллаиховской свиты составляло 1,5-12,1 мл/кг (скв. 3-4/04), а углекислого газа -2,1-10,4 мл/кг. Низы видимой части разреза эпикриогенного керемеситского надгоризонта, сложенного пылеватыми супесями и также относимого к среднему плейстоцену [Шер, Плахт, 1988], содержат 4,8 и 9,3 мл/кг соответственно СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub>. Содержание СН<sub>4</sub> в льдистом покровном супесчаном горизонте Хапташинского яра в Хромской губе убывает сверху вниз от 20 до 12 мл/кг, а в едомной свите метан отсутствует.

Разрезы в верховьях р. Бол. Хомус-Юрях (рис. 4) детально изучены А.В. Шером. В обнажении 83 пройден скважинами среднеплейстоценовый многоярусный стратотип едомного облика с синкриогенными жилами мощностью 30 м – возможный аналог синкриогенных горизонтов аллаиховской свиты. Возраст этих отложений подтвержден палеонтологическими находками [Sher, 1997]. Сверху вниз последовательно вскрываются три горизонта жильных льдов (верхний датируется поздним плейстоценом, два нижних – средним). Ледовые комплексы разделены малольдистыми эпикриогенными осадками. Под урез уходит пачка гравелистых оторфованных песков, предположительно относимых к верхнему плиоцену, которые спорадически встречаются между позднеплиоценовой тумус-ярской ( $N_2^2$ -Q<sub>I</sub>ol) свитами.



Рис. 3. Геологический разрез плейстоценовых отложений на р. Аллаиха.

В районе обнажения 83 опробованы также аласная пачка и отложения современной поймы, а в районе обнажения 88 – уходящая под урез реки олерская свита.

Опробование показало, что метан отсутствовал в позднеплейстоценовом ледовом комплексе (скв. 4/93 и 2/05) и в современных пойменных осадках (скв. 7/05). В остальных горизонтах его концентрация составляла 1,9–5,1 мл/кг в олерской свите (скв. 9/05), 0,6–31,3 мл/кг в гравелистых песках (скв. 5/93, 4/05, 7/05), 0,2–20,3 мл/кг в среднеплейстоценовом ледовом комплексе (скв. 3/93, 3–4/05), 8,6–18,8 мл/кг в аласной пачке (скв. 6/05) и 7,6 мл/кг в подошве сезонноталого слоя (скв. 7/05). Углекислый газ обнаруживался в широком диапазоне (от 0,1 до 37,9 мл/кг) во всех мерзлотно-фациальных и возрастных разностях.

Алазейские разрезы (рис. 5) расположены в районе олерского поднятия в среднем течении р. Алазея между границей леса и устьем р. Рассохи [Каплина и др., 1981; Каплина, 1981; Шер, 1981]. В отложениях едомной свиты имеются отложения аласного комплекса. Под едомной свитой спорадически встречается ледовый комлекс среднего плейстоцена (маастахская свита), а при его отсутствии – эпикриогенные отложения олерской свиты. Под ней на глубинах 12–25 м под урезом залегает тумус-ярская свита, представленная сизыми мелкозернистыми оторфованными и насыщенными детритом песками. На севере Колымской низменности она подстилает морские осадки. Установленная мощность песков 25 м, подошва не вскрыта.

В скв. 13/91, заложенной с водораздельной поверхности, метан присутствует в аласных (2,7–8,0 мл/кг) и олерских (1,3–14,5 мл/кг) отложениях и отсутствует в расположенном между ними позднеплейстоценовом ледовом комплексе. В скв. 14/91 и 1/98, продолжающих под урез обнажения олерской свиты, метан присутствует повсеместно и в олерских супесях и суглинках (1,3–15,3 мл/кг), и в подстилающих их тумус-ярских песках (5,2–10,9 мл/кг). В скв. 15/91 метан отсутствует в современных пойменных осадках, а в концентрациях 1,9–13,3 и 3,5–13,8 мл/кг встречен в залегающих под ними олерской и тумус-ярской свитах соответственно.

Чукочья едома (рис. 6) расположена между реками Чукочья и Коньковая на субширотном олерском поднятии и характеризуется той же последовательностью стратиграфических горизонтов, что и алазейская едома [Шер и др., 1977]. Эта последовательность представляет классическое строение позднекайнозойского разреза приморских низменностей восточной Арктики и подробно описана в монографии А.В. Шера [1971] и статьях



**Рис. 4. Геологический разрез позднекайнозойских отложений в верховьях р. Бол. Хомус-Юрях:** А – обнажение 88; Б – обнажение 83 (по А.В. Шеру [*1971*]).





А – обнажения 77, 78; Б – обнажения 72–75 (по А.В. Шеру [1971]).



**Рис. 6. Геологический разрез позднекайнозойских отложений Чукочьей едомы:** А – Коньковский борт едомы; Б, В – Чукочий борт (по А.В. Шеру [*1971*]): Б – обнажение 21, В – обнажение 27.

А.А. Архангелова с соавт. [1977, 1979]. В стратотипах олерской свиты ее видимая, изученная часть составляет половину общей мощности, а подошва залегает на 15–30 м ниже уреза.

Чукочья едома и ее продолжения под урез изучены со стороны среднего течения р. Бол. Чукочья и со стороны р. Мал. Коньковая. Скважины 7/90, 8/90 и 2/91 пробурены с водораздела обнажения 27. Скважина 7/90 вскрыла 15 м льдистых суглинков ледового комплекса позднего плейстоцена и перекрывающий их покровный горизонт, сформировавшийся в период голоценового оптимума. Близрасположенная скв. 8/90 прошла по льду. Верхние 3,3 метра скв. 2/91 представлены озерными и аласными фациями: до 4,5 м – таберальными, до забоя – едомными осадками. Скважины 6/90 и 1/91 заложены под урез обнажения 27, продолжая стратотип олерской свиты. Заложенная в верхах обнажения-стратотипа 21 скв. 5/94 прошла по ледовому комплексу среднего плейстоцена (маастахской свите), а скв. 2/94 продолжила этот стратотип олерской свиты под урез.

В скв. 7/90 метан обнаружен только в покровном слое (2,3 м от поверхности), где его содержание уменьшалось от 15 мл/кг на подошве сезонноталого слоя (0,7 м) до 0,6 мл/кг на подошве слоя голоценового протаивания, ниже которой (2,3-15,0 м) метан отсутствовал. В пробах полигонально-жильного льда из скв. 8/90 CH<sub>4</sub> не обнаружен. В озерных и аласных отложениях СН<sub>4</sub> присутствовал в концентрациях от 1,4 до 9,9 мл/кг, снижаясь до 0,4-0,7 мл/кг в таберальных отложениях на глубине 3,5–4,5 м и до следовых количеств в среднеплейстоценовом ледовом комплексе, в едомных осадках метана нет. Содержание углекислого газа невысоко – 0,2 мл/кг. В олерской свите (скв. 6/90 и 1/91) получены сходные результаты: СН<sub>4</sub> присутствует во всех образцах в концентрациях 2,3-45,5 и 0,4-40,0 мл/кг, а CO<sub>2</sub> варьирует от 0,1 до 10,3 мл/кг. В скв. 2/94 содержание метана в олерской свите было ниже (0,1-3,2 мл/кг).

В устье р. Мал. Коньковая скв. 3/92 были вскрыты аласная пачка, едомная и олерская свиты, а скв. 4-7/92 и 2/93 - покровный горизонт и едомные осадки. Скважина 3/92 заложена в глубокой аласной котловине: до 4,5 м залегают отложения аласного комплекса, глубже – маломощный (1,5 м) горизонт сохранившейся едомной свиты, далее до 44 м – осадки олерской свиты и до забоя (55 м) – тумус-ярские пески. Углекислый газ присутствует по всему разрезу (1,0-23,0 мл/кг), а содержание СН<sub>4</sub> составляет 1,3–7,7 мл/кг в аласной пачке и 1-5 мл/кг в олерской и тумус-ярской свитах. В сохранившихся горизонтах едомной свиты метан отсутствовал. В покровном слое (скв. 2/93, 4-7/92) оба газа присутствуют везде (С $H_4 - 1,7-5,3$  мл/кг; СО<sub>2</sub> - 8,6-29,6 мл/кг), в подстилающих едомных

осадках метана нет, а содержание углекислого газа варьирует от 1,6 до 8,8 мл/кг. Скважины 1/92 и 2/92 пробурены вдоль стенки обнажения на контакте едомной и олерской свит. В едомной свите метан не обнаружен, на контакте CH<sub>4</sub> присутствует в малых количествах (0,03–0,6 мл/кг), а в олерской свите его содержание меняется от 1,0 до 3,5 мл/кг. Углекислый газ установлен в обеих свитах: 1,3–27,3 мл/кг. В осадках современной поймы метана нет (скв. 1/93), а концентрация CO<sub>2</sub> варьировала от 7,0 до 21,6 мл/кг.

Побережье Восточно-Сибирского моря (рис. 7). Строение едомной и аласной частей мыса Мал. Чукочий, северной окраины Чукочьей едомы, подробно изложено А.А. Архангеловым с соавт. [1979]. Для газового опробывания эти разрезы аласных и едомных отложений пройдены скв. 5/91-10/91 и 4/00. Под ними вскрыты (скв. 10/80, 4/87 и 4/91) морские отложения конца среднего плейстоцена (коньковская свита –  $mQ_{11}^{2-3}$ kn) мощностью 20 м [*Решения..., 1987*] и подстилающие ее континентальные, предположительно тумус-ярские, пески. Морские осадки содержат линзы криопэгов и метана, после вскрытия одной из них газопроявление в скв. 4/87 наблюдалось в течение нескольких лет.

Скважины 5, 6 и 10/91 расположены на мощном аласе. Разрез скв. 5/91 - характерные таберальные отложения, содержащие прослои торфа, а скв. 10/91 – современные аласные осадки, вложенные в толщу таберальных. Первые 12 метров скв. 6/91 пройдены по аласу, а ниже (до 20 м) идет едомная свита. В скв. 5-10/91 СН<sub>4</sub> повсеместно присутствовал в покровных и аласных осадках и не обнаруживался в едомной свите. В скв. 5/91 метан установлен по всей толще: до глубины 7,3 м его концентрация составляла 0,14-1,4 мл/кг, а ниже возрастала до 2,4-10,8 мл/кг. В скв. 10/91 СН<sub>4</sub> присутствует в количестве 0,1–1,9 мл/кг. В скв. 6/91 на подошве слоя сезонного оттаивания содержание СН<sub>4</sub> составляло 0,7 мл/кг, а внутри аласной пачки (1,3-11,4 м) варьировало от 3,2 до 10,5 мл/кг. При переходе к едомным осадкам концентрация СН<sub>4</sub> резко падала, и до забоя он отсутствовал. В скв. 9/91 метан обнаружен в верхних 2,3 м (покровный горизонт), а ниже его подошвы, в пылеватых едомных суглинках и супесях, отсутствовал. В скв. 4/91 содержание CH<sub>4</sub> варьировало в морских отложениях от 1,8 до 18,6 мл/кг, а в тумус-ярских песках – от 0,7 до 16,1 мл/кг.

Разрез крайней северо-восточной точки Чукочьей едомы в районе оз. Якутское аналогичен разрезу мыса Мал. Чукочий. Здесь сверху вниз последовательно залегают аласная толща или покровный слой, затем позднеплейстоценовый ледовый комплекс, морские осадки коньковской свиты с напорными и безнапорными линзами криопэЕ.М. РИВКИНА И ДР.



гов и подстилающие их континентальные пески (скв. 12/91, 14–16/99, 1/00). В аласной пачке содержание CH<sub>4</sub> составляет 5,6 мл/кг, в покровном слое – 1,3 мл/кг, в едомной свите следовые значения, а в морских осадках, насыщенных сероводородом, – 0,2 мл/кг.

Халерчинская тундра (рис. 8). Толща разновозрастных полимиктовых песков, первые метры которых явно эолового генезиса и голоценового возраста (радиоуглеродные датировки погребенных почв – 4,0–7,5 тыс. лет). Ниже залегают позднеплейстоценовые пески [Томирдиаро, Черненький, 1987] с однотипными палиноспектрами южной кустарниковой тундры, маркируемые на подошве (15 м) плотной сухой супесью. Более древний возраст подстилающих ее песков демонстрирует разрез Плахинского яра, где пески "ныряют" под едомную свиту. Наибольшая мощность песчаной толщи (более 50 м) установлена на севере. На юге Халерчинской тундры под ними вскрыты суглинки олерской свиты (скв. 17/91). Содержание СН<sub>4</sub> в современных болотных осадках составляло 0,3–8,7 мл/кг, а в олерских – 0,4–10,9 мл/кг. В песках (скв. 12/90, А/00) метан отсутствовал.



Рис. 8. Геологический разрез позднекайнозойских отложений южной части Халерчинской тундры.

#### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА

Изучение мерзлых позднеплиоцен-плейстоценовых осадков показало, что их формированию сопутствовала умеренно или сильно восстановительная обстановка (табл. 1). Об этом говорят низкие величины окислительно-восстановительного

Таблица 1. Окислительно-восстановительный потенциал в многолетнемерэлых отложениях

Горизонт	Возраст	Eh, мВ
Современные озерные отло- жения, супесь	$lQ_{IV}$	48-168
Современные аллювиальные отложения, песок	$alQ_{IV}$	379-402
Современные аллювиальные отложения, супесь	$alQ_{IV}$	192–371
Ледовый комплекс позднего плейстоцена	$lalQ_{III}^{2-4}$	166–294
Ледовый комплекс позднего плейстоцена	каргинское время, lalQ <sup>3</sup>	192–307
Ледовый комплекс среднего плейстоцена	$lalQ_{II}$	171–312
Морские отложения средне- го плейстоцена	$mQ_{II}$	-40-120
Русловые отложения ранне- го плейстоцена	$alQ_{I}$	30-151

потенциала и резкое преобладание двухвалентной формы железа над трехвалентной (рис. 9). Осадки едомной свиты отличаются более высокими величинами Ећ и более узким отношением  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  по сравнению с более древними породами. Высокая степень восстановленности характерна и для аллювиальных голоценовых фаций. Последний вывод имеет важное значение для палеоэкологических реконструкций, так как большинство изученных позднекайнозойских осадков предположительно имеет водное происхождение. В частности, жестко восстановительные условия формирования олерской и тумус-ярской свит не противоречат представлению об их аллювиальном генезисе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТЫ С РАДИОАКТИВНО МЕЧЕНЫМИ СУБСТРАТАМИ

В образцах из позднеплейстоценового ледового комплекса процесс метанобразования не был обнаружен при использовании обоих субстратов как при положительных, так и при отрицательных температурах. На рис. 10 приведены результаты изучения процесса метанобразования в образцах, расположенных в разных частях позднекайнозойского разреза (табл. 2). В образце А (скв. 16/99, оторфованный суглинок, поздний голоцен) при понижении температуры от +5 до -16,5 °C наблюдалось уменьшение активности СН<sub>4</sub> от 15 до 0,03 мкл/(кг · сут) при использовании в качестве субстрата бикарбоната (NaH<sup>14</sup>CO<sub>3</sub>) и от 2,7 до 0,011 мкл/(кг · сут) при метанобразовании из ацетата (Na<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>). В образце Б (скв. 1/98, опесчаненный суглинок, поздний плиоцен) процесс метанобразования из бикарбоната и ацетата с примерно одинаковой скоростью (0,026 мкл/(кг · сут)) наблюдался во всем изученном диапазоне температур (от -1,5 до -16,5 °С).

### ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ПРИ МЕТАНОБРАЗОВАНИИ

Величины  $\delta^{13}$ С метана и углекислого газа из мерзлых отложений представлены в табл. З. Изотопный состав метана из мерзлых голоценовых осадков варьирует от -67,4 до -79,5 ‰. В позднеплейстоценовом ледовом комплексе метан отсутствовал, а в среднеплейстоценовом его изотопный состав изменялся от -67,1 до -77,7 ‰. В аллаиховской свите величина  $\delta^{13}$ С метана в супесях составляла -90,4...-99,1 ‰, а в торфянике той же свиты, как и в керемиситском надгоризонте, она равнялась -71,0...-73,8 ‰. В слоях кутуях величина  $\delta^{13}$ С метана варьировала от -64,1 до -67,6 ‰, в олерской свите – от -68,2 до -72,3 ‰. Е.М. РИВКИНА И ДР.



Рис. 10. Метанобразование в многолетнемерзлых суглинистых отложениях разного возраста из  $NaH^{14}CO_3$  (1) и  $Na^{14}CH_3CO_2$  (2):

А – голоценовых, Б – позднеплиоценовых.

## МЕТАН В ВЕЧНОМЕРЗЛЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СЕКТОРА АРКТИКИ

Образец	Скважина	Грунт	Возраст	Льдистость, %	pН	C <sub>opr</sub> , %	СН <sub>4</sub> , мкмоль/кг (мл/кг)	НСО <sub>3</sub> , мкмоль/кг
А	16/99	Суглинок оторфованный	$Q_{\rm IV}$	164	5,1	9,5	250 (5,6)	100
Б	1/98	Суглинок опесчаненный	$N_2 tj$	29	6,9	1,9	480 (10,8)	2200

Таблица 2. Характеристика образцов, в которых наблюдался процесс метанобразования

## Таблица 3. Изотопный состав углерода метана из многолетнемерзлых отложений

Район	Горизонт	Номер скважины	Глубина, м	δ <sup>13</sup> C (CH <sub>4</sub> ), ‰
	Современная почва (подошва сезонноталого слоя)	7/05	0,8	-93,86
	Склоновые отложения байджарахов	2/05	3,7	-79,19
			4,2	-79,50
	Аласные отложения	5/05	2,8	-67,40
			3,8	-66,07
			4,8	-68,87
			6,3	-69,06
	Среднеплейстоценовый ледовый комплекс	3/05	1,7	-77,74
			3,4	-70,57
			5,2	-69,34
			6,7	-71,32
			8,2	-72,15
		4/05	9,4	$-73,\!28$
			10,9	-68,02
Верховья р. Бол.			11,9	-67,10
Хомус-Юрях	Пачка гравелистых оторфованных песков, подсти-	4/05	12,9	-66,79
	лающих среднеплейстоценовый ледовый комплекс		12,9	-67,45
			13,9	-65,76
			14,9	-64,15
			14,9	-64,69
			15,4	$-65,\!68$
			17,8	-65,25
			20,4	-66,31
			24,7	$-67,\!65$
		7/05	7,3	-72,68
	Олерская свита	9/05	0,9	-72,34
			1,2	-71,83
		обнажение 88	4,0	-71,30
			6,0	-68,24
			8,0	-68,84
Низовья бассейна р. Индигирка	Аллаиховская свита	3/04	2,0	-90,42
			3,0	-91,14
			4,0	-96,52
		4/04	5,2	-96,93
			7,8	-99,12
		обнажение	10 м над	$-73,\!84$
		(торфяник)	урезом	-71,43
				-71,40
	Керемиситский надгоризонт	обнажение (торфяник)	6 м над урезом	-71,04

#### ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАНОБРАЗУЮЩИХ АРХЕЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Из пород голоценового возраста была получена накопительная культура метаногенных архей, продуцирующая метан при температуре 15 °С из  $H_2$  и CO<sub>2</sub> и небольших количеств ацетата. Микроскопический анализ показал присутствие пакетов псевдосарцин и палочковидных клеток, светящихся в ультрафиолетовом излучении. Чистая культура метанобразующего штамма JL01 была получена на минеральной среде с ацетатом в качестве энергетического субстрата, а штаммов M2 и MK4 – на минеральной среде с  $H_2$  и CO<sub>2</sub> путем последовательных предельных разведений.

Инкубация более древних грунтов при температуре 6 и 20 °С в течение полутора лет позволила вначале получить накопительную культуру, генерирующую метан при 20 °C, а затем изолировать чистую культуру штамма МК4.

На рис. 11 представлены результаты микроскопических исследований изолятов. Клетки штамма JL01 не отличаются от известных метаносарцин (см. рис.  $11,a, \delta$ ). Особенностью нового штамма являются значительные включения полифосфатов, характерные для метаносарцин (см. рис.  $11, \delta$ ).

Клетки штамма M2 представляют собой слегка изогнутые палочки (см. рис. 11,*в*), иногда собирающиеся в цепи длиной более 30 мкм. Штамм МК4 был представлен палочковидными клетками с уплощенными концами (см. рис. 11,*г*). Характерной особенностью штаммов M2 и МК4 явилось наличие среди популяции капсулированных клеток с утолщенной оболочкой, напоминающих покоящиеся формы некоторых бактерий.



# Рис. 11. Метанобразующие археи, выделенные из многолетнемерзлых отложений (фото Н.Е. Сузиной):

*a*, *б* – штамм JL01, *Methanosarcina mazei*, выделенный из голоценовых аласных осадков (алас): *a* – фазовый контраст, *б* – ультратонкие срезы (черные точки – включения полифосфатов); *в*, *г* – водородиспользующие штаммы, представляющие собой новые виды рода *Methanobacterium*, тонкие срезы: *в* – штамм M2, выделенный из голоценовых аласных осадков, *г* – штамм MK4, выделенный из отложений тумус-ярской свиты.

Штамм JL01 образовывал метан из метанола, ацетата и метиламинов при 24–28 °C со скоростями роста 0,025...0,079 ч<sup>-1</sup>. Штамм M2 оптимально рос при 28 °C на смеси водорода и углекислоты, а также на формиате со скоростями 0,034 и 0,025 ч<sup>-1</sup> соответственно. Для штамма МК4 единственным источником углерода и энергии были H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, скорость роста на которых составляла 0,028 ч<sup>-1</sup> при 28 °C.

Изучение филогенетических свойств новых изолятов показало, что штамм JL01 относится к широко распространенному виду *Methanosarcina mazei*. Два водородиспользующих штамма (M2 и MK4) представляют собой новые виды рода *Methanobacterium*. Для уточнения их таксономического положения требуются дальнейшие исследования.

#### обсуждение

Приведенный выше фактический материал подтверждает вывод о том, что в тонкодисперсных отложениях криолитосферы присутствует метан [*Ривкина и др., 1992; Ривкина, Гиличинский, 1996*]. Полученные нами данные об изотопном составе углерода метана ( $\delta^{13}$ C от –64 до –99 ‰) в мерзлых толщах однозначно указывают на его биологическое происхождение.

Приведенные результаты изучения распределения метана в осадочном чехле криолитосферы подтверждают также, что, в отличие от повсеместно присутствующего углекислого газа, метансодержащие горизонты чередуются с горизонтами без него [*Ривкина, Гиличинский, 1996*]. Дискретное залегание CH<sub>4</sub>, сохраняющееся сотни тысяч лет, свидетельствует, что газ в ледовые комплексы не проник, т. е. его диффузии через мерзлые слои не происходит. Отсутствие диффузии означает, что обнаруживаемый биогенный метан сформировался *in situ* [*Rivkina et al., 2001*].

Экосистемы, в которых в экзогенных условиях возможна жизнедеятельность метанобразующих бактерий (архей) – строго анаэробной группы микроорганизмов, продуцирующих метан, характеризуются отсутствием кислорода и низким окислительно-восстановительным потенциалом [*Беляев, 1988*]. В природе такие условия реализуются в системах, где скорость поступления кислорода ниже скорости его потребления на окисление органического вещества.

Одной из таких систем являются арктические ландшафты, обеспечивающие в летний период продуцирование метана, который частично окисляется и частично выделяется в атмосферу. За счет этих процессов к моменту осеннего промерзания метан, образовавшийся в сезонноталом слое, или полностью срабатывается, или частично остается в нижних горизонтах, которые при синкриогенезе переходят в многолетнемерзлое состояние (соответственно, без метана либо вместе с ним). Такие условия в Арктике сменяли друг друга на протяжении всего плейстоцена и отражены в распределении метана по разрезу.

Так, в синкриогенных ледовых комплексах позднего плейстоцена и голоцена метан отсутствует, а в ледовых комплексах среднего плейстоцена присутствует в количествах от следовых (0,01 мл/кг) в маастахской свите до значимых (20 мл/кг) в хомус-юряхском разрезе. Тот факт, что метана нет в отложениях современной поймы, не исключает возможность аллювиального происхождения едомной свиты [Попов, 1953]. Этому не противоречит и само формирование едомной свиты в условиях значительной аридизации климата [Sher et al., 2005]. Эти условия, вероятно, определяли режим образования и захоронения метана, который характеризовался относительно небольшим количеством продуцируемого метана в летний период, его окислением за счет деятельности метанокисляющих бактерий и эмиссией в атмосферу. В результате в мерзлое состояние переходили слои, уже не содержащие метан. Определение форм железа показало, что в ледовом комплексе позднего плейстоцена и песках Халерчинской тундры содержание  $Fe^{2+}$  составляет 2-70 мг/100 г, а в эпикриогенных отложениях оно равно 110-2000 мг/100 г грунта. Таким образом, наблюдается корреляция между содержаниями CH<sub>4</sub> и Fe<sup>2+</sup> (рис. 12). Степень восстановленности (Eh) также



Рис. 12. Соотношение содержаний закисного железа ( $Fe^{2+}$ ) и метана в синкриогенных (1) и эпикриогенных (2) отложениях.

заметно выше в эпикриогенных толщах, содержащих метан, чем в синкриогенных (см. табл. 1).

Не углубляясь в обсуждение гипотез происхождения толщи песков Халерчинской тундры, отметим, что на основании геохимических характеристик, таких как минимальное содержание Fe<sup>2+</sup>, относительно высокие значения Eh, отсутствие или следовые количества метана (менее 0,01 мл/кг), можно считать, что формирование этих отложений происходило в автоморфных условиях, не способствующих анаэробиозу. В современных ландшафтах Халерчинской тундры продукция метана и его количество в почвенном профиле на дренированных участках незначительны [*Samarkin et al.*, *1994*], а максимальные потоки газа в атмосферу с ее поверхности связаны с полигональными болотами [*Федоров-Давыдов, Макеев, 1998*].

Эпикриогенные свиты и горизонты, в которых метан обнаружен повсеместно, в концентрациях от 0,2 до 40 мл/кг, являются основным резервуаром этого газа в тонкодисперсных отложениях криолитосферы. Метан образовывался в талых или немерзлых породах, которые затем переходили в мерзлое состояние, выводя из круговорота и содержащиеся в них газы. В собственно эпикриогенных толщах, таких как морские, метанобразование активно происходило в немерзлых донных осадках, а образовавшийся метан консервировался при эпигенетическом промерзании после регрессии моря. В морских осадках коньковской свиты содержание СН<sub>4</sub> достигало 18 мл/кг, за исключением насыщенного сероводородом разреза в скв. 12/91, где оно составляло в среднем 0,2 мл/кг. На суше периоды оттаивания толщ создавали благоприятные условия для активизации микробиологической деятельности и образования в них метана, а последующее промерзание – для захоронения его в мерзлых толщах. Таким образом, очевидно, сформировалась большая часть метана, находящегося в позднекайнозойских отложениях (гравелистая толща верхнего плиоцена, тумус-ярская, олерская, аллаиховская свиты, керемеситский надгоризонт, аласные и таберальные осадки, покровный горизонт).

Вместе с тем было показано, что как таковые отрицательные температуры не являются запрещающим фактором для метаболической активности [*Gilichinsky et al., 1993*]. Из экспериментов следует, что существует возможность образования метана при отрицательных температурах. Скорость процесса метанобразования может при температуре –10 °C составлять 0,168 мкл/(кг · сут). Необходимо отметить, что экспериментальные данные являются лишь доказательством потенциальной возможности такого процесса, поскольку не в полной мере моделируют природные условия. Помимо опытов с метанобразованием при температурах до –16,5 °C [*Ривкина и др., 2002; Rivkina et al., 2004*,

2005] в последние годы появились и другие подтверждения, что микроорганизмы, сохранившиеся во льду и мерзлых отложениях, способны к метаболической активности при температурах, близких к естественным условиям обитания. Установлено новообразование ДНК, т. е. размножение бактерий в антарктическом льду при температурах до -15, -17 °C [*Carpenter et al.*, 2000; *Christner*, 2002], а в экспериментах с использованием радиоактивно меченого ацетата (  $CH_3^{14}CO_2^-$ ) было подтверждено образование микробных липидов в вечномерзлых отложениях при температурах до -20 °C [*Rivkina et al.*, 2000].

Основной экологической нишей, обеспечивающей сохранность микроорганизмов и возможность метаболизма при отрицательных температурах, являются прожилки соленой воды во льду [*Price, 2000*] и пленки незамерзшей воды в мерзлых отложениях [*Gilichinsky, 2002*]. Обобщение результатов исследований по метаболизму микроорганизмов при отрицательных температурах позволило сделать теоретический вывод о том, что микробные клетки могут переживать низкие температуры и быть метаболически активными вплоть до –40 °C [*Price, Sowers, 2004*].

Применительно к метанобразованию, приведенные в настоящей статье эксперименты с радиоактивно мечеными субстратами показали, что метаногенные бактерии не только сохраняют жизнеспособность в мерзлоте, но и могут осуществлять метаболические реакции при отрицательных температурах. При этом метаболически активны микроорганизмы не только из относительно молодых, голоценовых, но и из древних, плиоценовых отложений. Факт, что метанобразование в тумус-ярских отложениях происходило, в отличие от голоценовых образцов, с одинаковой скоростью во всем диапазоне отрицательных температур (см. рис. 10), говорит о том, что длительность пребывания в мерзлых отложениях способствует адаптации и значительной психрофилизации плиоценового микробоценоза по сравнению с голоценовыми сообшествами.

Принято считать, что изотопный состав метана, продуцируемого метаногенными бактериями в природных экосистемах, находится в интервале от -50 до -70 ‰, тогда как абиогенный метан существенно обогащен изотопом <sup>13</sup>С и величина  $\delta^{13}$ С попадает в интервал -45...-50 ‰ (рис. 13). Анализ изотопного состава метана, выделенного бактериями из разных субстратов, показал, что более легкий метан образуется из CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Важным фактором, помимо прочего влияющим на изотопный состав метана, является скорость реакции. Чем медленнее процесс метанобразования, тем больше величина фракционирования [Зякун и др., 1988] и легче изотопный состав метана. Полученные данные по изотопному составу CO<sub>2</sub> показали, что они



## Рис. 13. Изотопный состав ( $\delta^{13}$ C) метана:

1 – атмосферный метан; 2 – природный метан из месторождений; 3 – метангидрат из многолетнемерзлых отложений в дельте р. Макензи [Dallimore, Colett, 1995]; 4–11 – метан из многолетнемерзлых отложений: 4 – аласные отложения, 5 – современная почва (подошва сезонноталого слоя), 6 – среднеплейстоценовый ледовый комплекс, 7 – аллаиховская свита, 8 – торфяной горизонт в аллаиховской свите, 9 – олерская свита и ее возрастные аналоги, 10 – керемиситский надгоризонт, 11 – склон байджараха.

попадают в весьма узкий интервал от -12 до -17 ‰. Из совместного анализа величин  $\delta^{13}$ С для углекислого газа и метана следует, что величина фракционирования может составлять 1,086. Это, а также экстремально низкие значения  $\delta^{13}$ С метана в некоторых образцах (-90...-99 ‰) позволяют заключить, что:

 – образование метана происходило в основном при восстановлении CO<sub>2</sub>;

 – роль процессов метанокисления в балансе метана была незначительной, хотя жизнеспособные метанокисляющие бактерии в мерзлых породах присутствуют [Хмеленина и др., 2002];

 – часть метана могла образовываться при отрицательных температурах, что сопровождалось значительным фракционированием изотопов углерода.

Важным аргументом, подтверждающим биогенное происхождение метана и сохранение активности метанобразующими бактериями (археями) на протяжении геологически значимого времени, являются впервые полученные накопительные культуры метаногенных архей, продуцирующих метан, а также выделенные из мерзлых пород различного возраста чистые культуры метанобразующих микроорганизмов – штаммы JL01, M2 и MK4 (см. рис. 10).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вечная мерзлота – это резервуар биогенного метана, представляющего собой разновидность геогазов, присущих только криолитосфере, выведенных из биогеохимического кругооборота, законсервированных в эпикриогенных отложениях и не диффундирующих в мерзлых толщах. От-

сутствие диффузии (расчетная величина коэффициента диффузии  $10^{-13} \, \text{m}^2/\text{c}$ ) позволяет предположить, что метан находится в закрытых порах либо в клатратной форме. На последнее указывает фазовый переход метангидрата в газ при оттаивании образцов [*Rivkina et al., 2001*]. Формирование клатратов метана вне термобарических условий гидратообразования определяется избыточным внутрипоровым давлением, возникающим при эпигенетическом промерзании замкнутых массивов и компенсирующим недостаточное геостатическое давление. Возможность существования метангидратов в дисперсных отложениях верхних горизонтов криолитосферы подтверждена экспериментально [Ершов и др., 1991; Чувилин и др., 2005]. Термобарические условия, необходимые для гидратообразования, могут иметь место и в деятельном слое, где зимние температуры существенно ниже, чем в породах. В этом случае при сезонном оттаивании почв, как и в лабораторном эксперименте, может происходить дезинтеграция газовых гидратов и связанная с этим еще одна нулевая завеса.

Основным механизмом, определяющим присутствие биогенного метана в мерзлых толщах, является его формирование в осадках при положительных температурах и последующая криоконсервация при промерзании. Вместе с тем не исключена возможность образования части метана в уже мерзлой толще при отрицательных температурах. Это связано с тем, что метаногены не только сохраняют жизнеспособность, но адаптируются к условиям мерзлоты и способны осуществлять в ней метаболические реакции. Полученные данные свидетельствуют, что в вечной мерзлоте происходят окислительно-восстановительные реакции, осуществляемые бактериями.

В современной криолитосфере эпи- и синкриогенные толщи объединены в монолитный разрез. В ряде случаев распределение в нем метана позволяет разделить эти толщи, т. е. восстановить динамику мерзлоты в вертикальном разрезе [*Gilichinsky et al., 1997*], особенно при работах по керну скважин (на закрытых территориях в отсутствие обрывов или под урезом современной гидросети).

Метан в верхних горизонтах криолитосферы, в отличие от глубинного, способен легко высвободиться в атмосферу при деградации мерзлоты, что сегодня наблюдается, например, при термоабразии берегов. Для оценки потенциально возможной эмиссии законсервированного метана необходимо определение его содержания в основных стратиграфических горизонтах мерзлого плейстоценового осадочного чехла Арктики. Кроме того, можно ожидать, что в случае оттаивания мерзлоты палеомикробное сообщество будет активнее вовлекаться в биогеохимические процессы, включая продуцирование парниковых газов за счет ставшего доступным органического вещества [*Rivkina et al.*, 2001] или окисление законсервированного метана при участии метанокисляющих бактерий. Выяснить, какой процесс и в каких условиях окажется ведущим, – задача дальнейших исследований.

Полученные результаты перспективны для экзобиологии. Жизнеспособное хемолитотрофное психротолерантное сообщество анаэробных микроорганизмов в вечной мерзлоте представляет собой модель потенциальных форм жизни с их уникальными способностями ассимилировать  $CO_2$  и другие соединения, находящиеся на лишенных кислорода планетах криогенного типа. В первую очередь, это Марс, в атмосфере которого обнаружен метан [*Krasnopolsky et al., 2004; Formisano et al., 2004*].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-04-48257, 04-05-64226, 01-04-49084).

#### Литература

Архангелов А.А. Подземное оледенение севера Колымской низменности в позднем кайнозое // Пробл. криолитологии, 1977, вып. VI, с. 26–57.

Архангелов А.А., Кузнецова Т.П., Карташова Г.Г., Коняхин М.А. Генезис и условия формирования верхнеплейстоценовых льдистых алевритов Колымской низменности (на примере Чукочьего Яра) // Пробл. криолитологии, 1979, вып. VIII, с. 110–135.

**Беляев С.С.** Метаногенные бактерии: биология, систематика и использование в биотехнологии // Успехи микробиологии, 1988, т. 22, с. 169–206.

**Веригина К.В.** Методы определения некоторых микроэлементов и железа в почве. Агрохимические методы исследования почв. М., Наука, 1965, с. 305–322.

Ершов Э.Д., Лебеденко Ю.П., Чувилин Е.М. и др. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // Докл. РАН, 1991, т. 321, № 4, с. 788–791.

Зякун А.М., Бондарь В.А., Лауринавичюс К.С. и др. Фракционирование изотопов углерода при росте метанобразующих бактерий на различных субстратах // Микробиология, 1988, т. 50, № 2, с. 16–22.

Каплина Т.Н. История мерзлых толщ северной Якутии в позднем кайнозое // История развития многолетнемерзлых пород Евразии. М., Наука, 1981, с. 153–181.

Каплина Т.Н., Лахтина О.В., Рыбакова Н.О. Кайнозойские отложения среднего течения р. Алазеи (Колымская низменность) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 8, с. 51–63.

Каплина Т.Н., Шер А.В., Гитерман Р.Е. и др. Опорный разрез плейстоценовых отложений на р. Аллаихе (низовья Индигирки) // Бюл. комиссии по изучению четвертичного периода, 1980, № 50, с. 73–95.

**Куницкий В.В.** Криолитология низовья Лены. Якутск, ИМЗ СО АН СССР, 1989, 162 с.

**Лауринавичюс К.С., Беляев С.С.** Определение интенсивности микробиологического образования метана радиоизотопным методом // Микробиология, 1978, № 47, с. 1115–1116.

**Попов А.И.** Особенности литогенеза аллювиальных равнин в условиях сурового климата // Изв. АН СССР. Сер. геогр., 1953, № 2, с. 50–72. Решения Междуведомственного стратиграфического совещания по четвертичной системе Востока СССР. Магадан, СВКНИИ ДВО АН СССР, 1987, 239 с.

Ривкина Е.М., Гиличинский Д.А. Метан как палеоиндикатор генезиса и динамики мерзлых толщ // Литология и полез. ископаемые, 1996, № 4, с. 183–193.

Ривкина Е.М., Лауринавичюс К.С., Гиличинский Д.А., Щербакова В.А. Метанобразование в вечномерзлых отложениях // Докл. РАН, 2002, т. 383, с. 830–833.

Ривкина Е.М., Самаркин В.А., Гиличинский Д.А. Метан в многолетнемерзлых отложениях Колымо-Индигирской низменности // Докл. РАН, 1992, т. 323, № 3, с. 559–563.

Романовский Н.Н., Гаврилов А.В., Тумской В.Е. и др. Термокарст и его роль в формировании прибрежной зоны шельфа моря Лаптевых // Криосфера Земли, 1999, т. III, № 3, с. 79–91.

Слагода Е.А. Криолитогенные отложения Приморской равнины моря Лаптевых: литология и микроморфология. Тюмень, ИП Центр "Экспресс", 2004, 120 с.

**Томирдиаро С.В., Черненький Б.И.** Криогенно-эоловые отложения Восточной Арктики и Субарктики. М., Наука, 1987, 197 с.

Федоров-Давыдов Д.Г., Макеев О.В. Эволюция почв полигональных болот Колымской низменности в ходе их зарастания и трансформации // Почвоведение, 1998, № 5, с. 577–586.

Хмеленина В.Н., Макутина В.А., Калюжная М.Г. и др. Обнаружение жизнеспособных метанотрофных бактерий в многолетнемерзлых осадочных породах Северовосточной Сибири // Докл. РАН, 2002, т. 384, с. 283–285.

**Чувилин Е.М., Перлова Е.В., Якушев В.С.** Классификация газового компонента пород криолитозоны// Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 3, с. 73–76.

Шер А.В. К обоснованию возраста рыхлых отложений среднего течения р. Алазеи (Колымская низменность) // Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 179–182.

Шер А.В. Млекопитающие и стратиграфия плейстоцена Крайнего Северо-Востока СССР и Северной Америки. М., Наука, 1971, 310 с.

Шер А.В., Гитерман Р.Е., Зажигин В.С., Киселев С.В. Новые данные о позднекайнозойских отложениях Колымской низменности // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 5, с. 67–83.

Шер А.В., Плахт И.Р. Радиоуглеродное датирование и проблемы стратиграфии плейстоцена низменностей северовостока СССР // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1988, № 8, с. 17–31.

**Alperin M.J., Reeburgh W.S.** Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation // Appl. Environ. Microbiol., 1985, vol. 50, p. 940–945.

Anonymous. DSMZ catalogue of strains. 7th ed. Braunschweig, Germany, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, 2001.

**Boone D.R., Whitman W.B.** Proposal of minimal standards for describing new taxa of methanogenic bacteria // Intern. J. Syst. Bacteriol., 1988, vol. 38, p. 212–219.

**Carpenter E., Lin S., Capone D.** Bacterial activity in south pole snow // Appl. Environ. Microbiol., 2000, vol. 66, p. 4514–4517.

**Christner B.** Incorporation of DNA and protein precursors into macromolecules by bacteria at -15 °C // Appl. Environ. Microbiol., 2002, vol. 68, p. 6435–6438.

**Christensen T.** Seasonal emission of methane from the active layer of organic tundra soil scale and controlling factors // Joint Russia-American Seminar on Cryopedology and Global Change: Proc. Pushchino, 1993, p. 325–341.

**Cicerone R.J., Oremland R.S.** Biogeochemical aspects of atmospheric methane // Global Biogeochem. Cycles, 1988, No. 2, p. 299–327.

**Coplen T.B.** Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances // Pure and Appl. Chemistry, 1994, vol. 66, p. 273–276.

**Dallimore S.R., Colett T.S.** Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // Geology, 1995, vol. 23, No. 6, p. 527–530.

Formisano V., Atreya S., Encrenaz T. et al. Detection of methane in the atmosphere of Mars // Science, 2004, vol. 306, p. 1758–1761.

**Gilichinsky D.** Permafrost as a microbial habitat // Encyclopedia of environmental microbiology / G. Bitton (ed.). Willey, 2002, p. 932–956.

Gilichinsky D., Rivkina E., Samarkin V. The ancient viable microorganisms and radiative gases in West Beringia Permafrost: Research opportunities for Paleoecological implications and Forecast // Terrestrial paleoenvironmental studies in Beringia / M. Edwards, A. Sher, D. Gutry (eds.). Fairbanks, Alaska, 1997, p. 134–145.

**Gilichinsky D., Soina V., Petrova M.** Cryoprotective properties of water in the Earth Cryolithosphere and its role in exobiology // Origins of life and evolution of the biosphere, 1993, vol. 23, p. 65–75.

Hungate R.E. A roll tube method for cultivation of strict anaerobes // Methods in microbiology / J.B. Norris, D.W. Ribbons (eds.). New York, Acad. Press, 1969, p. 116–132.

Krasnopolsky V.A., Maillard J.P., Owen T.C. Detection of methane in the Martian atmosphere: Evidence for life // Icarus, 2004, vol. 172, p. 537–547.

**Mathews E., Fung I.** Methane emission from natural wetlands: global distribution area and environment characteristics of sources // Global Biogeochem. Cycles, 1987, No. 1, p. 61–86.

**Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M.** The microbial origin of fossil fuels // Sci. Amer., 1984, vol. 251, p. 44–51.

Price P. A habitat for psychrophiles in deep Antarctic ice // PNAS, 2000, vol. 97, p. 1247–1251.

**Price B., Sowers T.** Temperature dependence of metabolic rates for microbial growth, maintenance, and survival // PNAS, 2004, vol. 101(13), p. 4631–4636.

**Rivkina E.M., Friedmann E.I., McKay C.P., Gilichinsky D.A.** Metabolic activity of permafrost bacteria below the freezing point // Appl. Environ. Microbiol., 2000, vol. 66, p. 3230–3233.

**Rivkina E., Gilichinsky D., McKay C., Dallimore S.** Methane distribution in permafrost: evidence for an interpore pressure methane hydrate // Permafrost Response on Economic Development, Environmental Security and Natural Potential /

R. Paepe, V. Melnikov (eds.). NATO ser., Netherlands, Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 2001, p. 487–496.

**Rivkina E., Gilichinsky D., Wagener S. et al.** Biogeochemical activity of anaerobic microorganisms from buried permafrost sediments // Geomicrobiol. J., 1998, vol. 15, p. 187–193.

**Rivkina E., Laurinavichius K., Gilichinsky D.** Microbial life below the freezing point within permafrost // Life in Ancient ice / S. Rogers, J. Castello (eds.). New York, Princeton Univ. Press, 2005, p. 106–118.

**Rivkina E., Laurinavichius K., McGrath J. et al.** Microbial life in permafrost // Advances in Space Res., 2004, vol. 33, p. 1215–1221.

Samarkin V., Fedorov-Davydov D., Vecherskaya M., Rivkina E.  $CO_2$  and  $CH_4$  emission on cryosols and subsoil permafrost possible global climate chenge // Soil processes and green house effect, Lincoln, US National Soil Survey Center, 1994, p. 55–71.

Schirrmeister L., Siegert C., Kuznetsova T. et al. Paleoenvironmental and paleoclimatic records from permafrost deposits in the Arctic region of Northern Siberia // Quatern. Intern., 2002, vol. 89, p. 97–118.

Shcherbakova V.A., Chuvilskaya N.A., Rivkina E.M. et al. Novel psychrophilic aerobic spore-forming bacterium from the overcooled water brine in permafrost: description *Clostridium algoriphilum* sp. nov. // Extremophiles, 2005, vol. 9, p. 239–246.

**Sher A.** A brief overview of the late Cenozoic history of the western Beringian lowlands // Terrestrial paleoenvironmental studies in Beringia / M. Edwards, A. Sher, D. Guithrie (eds.). Fairbanks, Alaska, 1997, p. 134–145.

Sher A.V., Kuzmina S.A., Kuznetsova T.V., Sulerzhitsky L.D. New insights into the Weichselian environment and climate of the East Siberian Arctic, derived from fossil insects, plants, and mammals // Quatern. Sci. Rev., 2005, No. 245, p. 533–569.

**Wagner D., Kobabe S., Pfeiffer E.-M., Hubberten H.-W.** Microbial controls on methane fluxes from a polygonal tundra of the Lena Delta, Siberia // Permafrost and Periglacial Processes, 2003, vol. 14, p. 173–185.

Whalen S., Reeburgh W. Composition of atmospheric methane by tundra soils // Nature, 1990, vol. 346, p. 160–162.

Wright J.F., Chuvilin E.M., Dallimore S.R. et al. Methane hydrate formation and dissociation in fine sands at temperatures near 0 °C // Permafrost: Proc. of the 7th Intern. Conf., Yellowknife, Canada, 1998, p. 1147–1153.

**Zyakun A.M.** Potential of  ${}^{13}C/{}^{12}C$  variations in bacterial methane in assessing origin of environmental methane // AAPG Memoir, 1996, vol. 66, p. 341–352.

Поступила в редакцию 27 января 2006 г.