

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ДЕГАЗАЦИИ МЕРЗЛЫХ ОБРАЗЦОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА

DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-62-73

УДК 624.131.3: 551.345

**ЧЕРБУНИНА М.Ю.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, cherbuninamariya@gmail.com***ШМЕЛЕВ Д.Г.***АО «Гипротрубопровод», г. Москва, Россия, shmelevdenis\_msu@mail.ru***КРИВЕНОК Л.А.***Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, г. Москва, Россия; Институт лесоведения РАН, п/о Успенское, Московская область, Россия, krivenok@ifaran.ru*

## Аннотация

Газовый состав мерзлых отложений на данный момент изучен недостаточно, хотя в последние годы этот вопрос неоднократно поднимался в контексте взаимосвязей глобальных изменений климата и криолитозоны, палеорекострукции условий былых геологических эпох и проблем при хозяйственном освоении мерзлых толщ. Значительную роль играет метан, содержание которого в породах изменяется в широком диапазоне и зависит от состава, свойств и генезиса пород. Для изучения газовой компоненты мерзлых пород большое значение имеет корректность процесса дегазации мерзлых образцов, так как из-за возможного смешивания с атмосферным воздухом состав газа может значительно искажаться. Другой проблемой является изменчивость газового состава в мерзлых образцах, обусловленная неоднородностью биогеохимических процессов и миграцией газов при промерзании. Статья посвящена сравнению двух наиболее распространенных и приспособленных для полевых работ методик дегазации мерзлых отложений с позиции изучения метана, как одного из наиболее исследуемых парниковых газов, — метода «хэдспейс» и метода «большого образца». Из трех случайно выбранных частей 36 монолитов производился сбор газа методом «хэдспейс», после чего весь оставшийся монолит дегазировался методом «большого образца». Оценены возможные неточности и сложности, возникающие при разных способах дегазации образцов. Сравнены полученные значения концентрации метана при дегазации различными способами образцов мерзлых пород. При рассмотрении небольших концентраций метана — меньше 100 мкл/кг — значения, получаемые обоими методами, сравнимы. При высоких концентрациях наблюдался большой разброс значений: средние значения, измеренные разными методами, отличались до 20 раз. Метод «хэдспейс» дает в среднем значения выше метода «большого образца». Скорее всего, это превышение также связано с большой неоднородностью распределения метана по толще, в результате чего метод «хэдспейс» может давать завышенные значения.

## Ключевые слова:

мерзлые отложения; метан; дегазация; Центральная Якутия

## Ссылка для цитирования:

Чербунина, М.Ю., Шмелев, Д.Г., Кривенок, Л.А., 2018. Влияние способов дегазации мерзлых образцов на результаты определения концентрации метана. Инженерная геология, Том XIII, № 3, с. 62–73. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-62-73.

# THE EFFECT OF DEGASSING METHOD OF FROZEN SOILS ON THE TEST RESULTS OF METHANE CONCENTRATION

**CHERBUNINA M.Yu.**

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, cherbuninamariya@gmail.com*

**SHMELEV D.G.**

*JSC «Giprotruboprovod», Moscow, Russia, denwallace@yandex.ru*

**KRIVENOK L.A.**

*Obukhov Institute of Atmospheric Physics of RAS, Moscow, Russia; Institute of Forest Science of RAS, Uspenskoe, Moscow region, Russia, krivenok@ifaran.ru*

## Abstract

The gas composition of frozen soils has not been sufficiently studied, although in recent years this question has been repeatedly raised in the context of the correlation between global climate changes and permafrost, paleoreconstructions of the conditions of past geological epochs and problems in developing of frozen territories. A significant role is played by methane with very wide range of concentrations that depends on the composition, properties and genesis of soils. The accuracy of degassing process of frozen samples is crucial for the study of the gas component of frozen soils because of possible mixing with atmospheric air, the composition of the gas can be significantly distorted. Another problem is the variability of the gas composition in frozen samples caused by the heterogeneity of biogeochemical processes and the migration of gases during freezing. The article focuses on the comparison of the two most widely used field methods of degassing of frozen soils from the point of studying methane as one of the most researched greenhouse gases — the headspace method and the large sample one. The gas was collected by the headspace method from three randomly selected parts of 36 monoliths, after which the entire remaining monoliths were degassed by the large sample method. The possible inaccuracies and difficulties arising with different ways of degassing the samples were estimated. The methane concentration values obtained by different degassing methods of samples of frozen soils were compared. The values obtained by both methods for methane concentrations less than 100 µl/kg were comparable. A wide dispersion of values was observed at high concentrations: the mean values measured by different methods differed up to 20 times. The headspace method shows on average, values above the large sample method. Most likely, this excess is also associated with a large heterogeneity of methane distribution in the frozen soils, as a result of which the headspace method can give higher values.

## Key words:

frozen soils; methane; degassing; Central Yakutia

## For citation:

Cherbunina, M.Y., Shmelev, D.G., Krivenok, L.A., 2018. The effect of degassing method of frozen soils on the test results of methane concentration. *Engineering Geology*, Vol. XIII, No. 3, pp. 62–73. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-62-73.

## Введение

Газопрозрачность из многолетнемерзлых пород (ММП) фиксировались с момента начала поисково-разведочного бурения на нефть, газ и воду в областях распространения вечной мерзлоты. Они отмечались целым рядом различных исследователей в разных районах криолитозоны. По происхождению газ в ММП может иметь различный генезис: это биогеохимический газ, который образовался в результате жизнедеятельности микроорганизмов и переработки ими органического вещества, и катагенный газ, который поднимается по разломам, напластованиям и литологическим окнам из недр земной коры. В мерзлых породах газ может существовать в трех принципиальных формах: в свободном состоянии в виде защемленного и подвижного газа, растворенном в свободной или связанной воде, и в адсорбированном, в которое включают газогидраты, угольный газ и газы минеральной поверхности [11].

Активное обсуждение проблемы глобального потепления спровоцировало повышенный интерес к мерзлым породам как источникам парниковых газов, которые высвобождаются и поступают в атмосферу при деградации вечной мерзлоты [15, 16, 18, 24]. Кроме этого, данные по

концентрациям газов, содержащихся в мерзлых отложениях, могут быть использованы для решения некоторых палеогеографических вопросов. В результате многолетних исследований на севере Якутии, Аляске и Канаде установлено, что метан присутствует в эпигенетических промерзавших (эпикриогенных) континентальных и эпикриогенных морских отложениях, но отсутствует в континентальных отложениях «ледовых комплексов», а разница в возрасте между вмещающими отложениями и самим газом может достигать десятков тысяч лет и более [4, 22]. Схожее распределение метана в верхней части многолетнемерзлых толщ было зафиксировано и в Центральной Якутии [19, 20], где минимальные концентрации приурочены к синкриогенным отложениям «ледового комплекса». В то же время во вмещаемых этими породами полигонально-жильных льдах (ПЖЛ) в отдельных воздушных пузырьках содержание метана может достигать 6,000 ppmv (ppmv — объемная доля, равная  $1 \times 10^{-6}$  от базового показателя). При этом, по данным исследований, на территории Приморских низменностей Якутии объем таких пузырьков может достигать 9% в объеме жилы [7, 9, 12].

Близкий к атмосферному состав газовых пузырьков позволяет использовать содержание стабильных изотопов кислорода и водорода в ПЖЛ как палеотермометр для восстановления зимних температур [2].

Значительное понимание закономерностей существования и распределения газов в ММП было получено после начала комплексных исследований геокриологических условий Тазовского, Гыданского полуостровов и Ямала при освоении газовых месторождений. За рубежом подобные исследования были выполнены в дельте Маккензи, Канада [21]. Были выявлены газопроявления из мерзлых пород с различных глубин. Они выражаются в выбросе бурового инструмента и шлама, интенсивном шипении керна мерзлых пород, разгазировании промысловой жидкости и т.д. Выбросы газа из толщ мерзлых пород иногда отличаются высокой интенсивностью и большими дебитами — до десятков тысяч м<sup>3</sup>/сут [10, 13]. Кроме этого, наблюдается образование воронок газового выброса в зоне распространения ММП в Западной Сибири на п-ве Ямал [5].

Также газопроявления, связанные с метаном, были зафиксированы не только на суше, но и под дном арктических морей. Большое количество сведений получено с шельфов Печорского и Карского морей, где ММП имеют сплошное распространение от берега до изобаты 100 м. При бурении скважин имели место многочисленные выбросы газа с глубин 30–70 м под дном [13].

Для изучения газовой компоненты мерзлых пород необходимо выполнить дегазацию образца — выделить газовую фазу, при этом не допустить ее неконтролируемого смешивания с атмосферным воздухом. Так как газ находится в заземленном состоянии в закрытых порах, в растворенном виде в воде и в сорбированном состоянии, то для дегазации необходимо нарушить динамическое равновесие системы — открыть закрытые льдом поры, исключить либо уменьшить растворимость газов в воде, и вывести из метастабильного или стабильного состояния сорбированный газ. Это достигается путем оттаивания и/или механического разрушения образца. Принципиально существуют три способа.

1. Образец мерзлой породы механически разрушается под воздействием вакуума, таким образом, удается собрать как свободный газ, так и адсорбированный. Разновидностью этого способа является «динамический» метод, описанный в статье [1], где извлечению газов из монолитов льда массой около 1 кг предшествует измельчение льда на мельнице при отрицательной температуре до размерности менее 0,25 мм, затем дегазация диспергированного льда проводится с помощью установки, в которой применяется динамический принцип извлечения газов. Он основан на распылении воды, содержащей извлекаемые газы, до субмикронного уровня с одновременным созданием высокого разрежения в зоне распыления.

2. Проводится оттаивание образца мерзлой породы (50–80 грамм) в вакуумированной емкости, после этого образец медленно замораживается до — 80 °С в жидком азоте, вследствие чего газ (как растворенный, так и находящийся в пузырьках льда) вытесняется в верхнюю часть емкости, откуда впоследствии собирается [23, 25].

Эти два способа требуют довольно громоздкого оборудования и трудноосуществимы в полевых условиях, хо-

тя их активно применяют за рубежом. Следует упомянуть, что из устных сообщений зарубежных исследователей можно сделать вывод, что второй способ часто модифицируют в следующем виде: образец льда помещают в вакуумный пакет, после чего откачивают лишний воздух вручную шприцем, после этого образец оттаивает, и образовавшийся газ собирают, либо вместо оттаивания механически разрушают образец, далее точно так же собирают газ.

3. Суть третьего способа заключается в оттаивании образцов в закрытой системе в жидкости, в которой практически не происходит растворение газов, чтобы фиксировать объем выходящего газа и не допустить его неконтролируемого смешивания с атмосферным воздухом. Наиболее подходящей средой для этого являются жидкости, в которых не происходит растворения газов. Возможно использование горячей соленой (до состояния насыщения, в случае с NaCl — до 350 г/л) воды, что позволяет добиться уменьшения растворимости выделяющегося газа, увеличения скорости оттаивания образца и уменьшения влияния газов, растворенных в воде, на измерение.

В российских исследованиях чаще всего применяется так называемый метод «head space» (или «хэдспейс») [14] и модифицированный метод Савельева [8] (или «метод большого образца»), разработанный Министерством Геологии СССР, описанный в статье [17]. Наиболее распространены при полевых исследованиях именно эти два метода — метод «хэдспейс» и метод «большого образца», которые позволяют выполнить дегазацию образца непосредственно в полевых условиях, после его отбора из мерзлой толщи. Именно эти два способа и рассмотрены в данной работе.

Целью данной статьи является сравнение двух распространенных методов дегазации мерзлых образцов в закрытой системе с последующим определением концентраций газов в них при проведении полевых исследований.

## Методы

Для проведения сравнительного анализа были отображены 36 монолитов мерзлых грунтов и льдов различного генезиса и возраста. Далее из трех случайно выбранных частей монолита массой около 50 г производился сбор газа методом «хэдспейс», после чего весь оставшийся монолит массой 1–3 кг дегазировался, и весь объем газа собирался «методом большого образца». Концентрация метана в образцах определялась методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.2» (ЗАО «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с пламенно-ионизационным детектором на базе Института физики атмосферы им. А.М. Обухова Российской академии наук. Само описание методов дегазации дано ниже.

*Методика «хэдспейс».* Мерзлый образец массой приблизительно 50–60 г помещают в 150 мл шприц, оснащенный тройным клапаном. Перед этим выполняется описание образца. Шприц наполняют известным количеством концентрированного раствора хлорида натрия (для минимизации растворимости газа) и известным объемом азота особой чистоты (99,9%). После оттаивания образца шприц интенсивно встряхивают, грунт распадается на отдельные, в результате чего газ перехо-



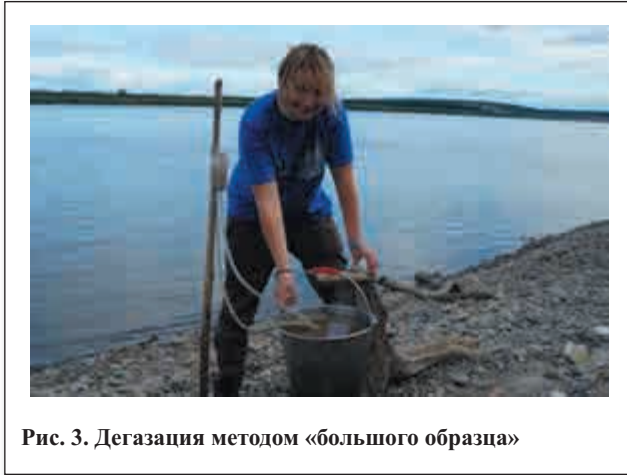


Рис. 3. Дегазация методом «большого образца»

### Описание объектов исследований

Сравнение методов выполнено на 36 образцах, которые были отобраны в ходе полевых работ в 2015–2016 гг. в Центральной Якутии (обнажения Мамонтова Гора, оз. Сырдах, оз. Нелегер — всего 30 образцов) и в оазисе Ларсеманна (6 образцов), Антарктида в 2012–2013 гг. в ходе работ 58-й Российской антарктической экспедиции отрядом мерзлотоведения Института физико-химических и биологических проблем почвоведения (ИФХиБПП) РАН [3]. Образцы из Центральной Якутии были представлены следующими разностями: суглинки и супеси Ледового Комплекса, жильные льды Ледового комплекса, среднеледниковые и неогеновые пески. Все образцы из Антарктиды представляют собой позднеледниковые среднеледниковые пески.

Для образцов, отобранных в Центральной Якутии, дегазация выполнялась непосредственно в «поле», сразу после отбора образца из массива мерзлых пород. Образцы, отобранные в Антарктиде, были транспортированы в мерзлом виде (при температурах не выше  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в Москву, после чего были подвергнуты дегазации двумя различными методами в лабораторных условиях на кафедре геохронологии МГУ имени М.В. Ломоносова. Надо отметить, что между отбором образцов из Антарктиды и их дегазацией прошел значительный интервал времени (более года), и полученные концентрации метана могут не соответствовать истинным, полученным при дегазации образцов сразу после отбора и приведенным в работе [3]. Но полученные таким образом значения концентрации метана двумя способами из антарктических образцов могут быть использованы для сравнения методов между собой и анализа плюсов и минусов рассмотренных методов.

Суглинки и супеси Ледового комплекса ( $n = 5$  шт.) — синкриогенные полигенетические континентальные отложения, которые накапливались в условиях криоаридных степей мамонтовой фауны в позднем плейстоцене в период морской изотопной стадии (МИС2-МИС4) (МИС — морская изотопная стадия). Мощность слоя составляет от 5 м на оз. Нелегер до более 30 м на оз. Сырдах. Отложения представлены серыми и серо-коричневыми легкими суглинками и супесями, с массивной, тонкошлировой или мелколинзовидной криотекстурой, с включениями тонких нитяных корешков. Средние значения влажности суглинков составили 30%, числа пластичности — 6,2, органического углерода — 3,2%, рН 7,6. По составу воднорастворимых солей отложения могут быть

охарактеризованы как хлориднокальциевомагниевого, с содержанием сухого остатка 0,4 %.

Жильные льды Ледового комплекса ( $n = 16$  шт.). Суглинки Ледового Комплекса Центральной Якутии вмещают в себя синкриогенные полигонально-жильные льды, которые пронизывают по глубине всю пачку. Ширина жил может достигать 2–5 м, а видимая в стенке обнажения объемная льдистость за счет жил — около 50%. Лед мутновато-белый с вертикальной слоистостью, с включениями пузырьков воздуха до 4–9% по объему и прослоями минерального вещества. По составу воднорастворимых солей льды могут быть охарактеризованы как гидрокарбонатнокальциевые с содержанием сухого остатка около 600 мг/л и рН — 7,4.

Среднеледниковые и неогеновые пески ( $n = 9$  шт.) аллювиального генезиса были опробованы на обнажении Мамонтова гора, в нижней части 50-ти метровой террасы. Отложения представлены крупно- и среднеледниковыми песками желтого и серо-желтого цвета с массивной криотекстурой, с включениями плавника (древесина, ветки, стебли растений разной степени разложения и минерализации) и гальки. Средние значения влажности песков составили 15%, органического углерода — 1,3%, рН — 7,4. По составу воднорастворимых солей отложения могут быть охарактеризованы как хлориднонатриевые с содержанием сухого остатка 0,4%.

Позднеледниковые пески Антарктиды озерно-лагунного генезиса (МИС3-МИС2) представлены серыми среднеледниковыми песками с массивной криотекстурой и отдельными толстыми (до 2–3 см) косыми шпирями. Отмечается чередование слоев толщиной в несколько десятков сантиметров с более высоким содержанием глинистых минералов (имеют черный цвет) и более низким (серый цвет). Встречаются единичные крупные обломки, доля гравийных частиц может достигать 20% от объема. В отдельных прослоях видна косая слоистость с углом наклона около  $45^{\circ}$  по отношению к горизонту, которая подчеркивается либо прослоями красного цвета, сложенными зернами граната, либо косыми шпирями льда толщиной до 0,5–1,0 см. Для отложений характерен сильный запах органики. Средние значения влажности песчаных отложений составили 10–15%, общее содержание углерода около 1%, рН меняется от 5,8 до 6,2. По составу воднорастворимых солей отложения могут быть охарактеризованы как сульфатнокальциевые с большим содержанием катионов магния, с содержанием сухого остатка от 0,08 до 0,18% по весу. Отложения подробно описаны в работе [3].

### Результаты

Результаты исследования содержания метана в образцах различными методами приведены в таблице. Общее количество всего газа в образце получено путем дегазации монолита (метод «большого образца») и сбора всего газа из него на килограмм породы (столбец «Общее содержание газовой фазы (мл/кг)»), после этого концентрация метана в собранном газе (ppmv) определена на хроматографе (столбец «Концентрация метана, ppmv»). Таким образом, эта величина соответствует концентрации метана в пузырьках воздуха, зафиксированного во льду / мерзлой породе. Пересчитанное количество метана на килограмм образца (мкл/кг) приведено в столбце «Содержание метана, метод «большого образца», мкл/кг».

Таблица

Результаты определения содержания метана двумя методами							
Номер образца	Тип грунта	Содержание метана, метод «большого образца», мкл/кг	Содержание метана, метод «хэдспейс», мкл/кг	Общее содержание газовой фазы, мл/кг	Концентрация метана, ppmv		
1	жильные льды ЛК	3,93	4,19	48,9	80,3		
			4,49				
			7,14				
2		2,04	5,12	49,4	41,3		
			2,02				
			2,38				
3		0,81	1,68	49,9	16,2		
			1,10				
			1,89				
4		плейстоценовый песок	31,34	1203,36	18,7	1671,4	
				350,40			
				501,11			
5			151,15	397,57	16,9	8918,0	
				350,00			
				657,61			
6			39,29	762,54	5,8	6813,6	
				500,00			
				60,42			
7	суглинки ЛК		8,87	2,64	17,3	513,4	
				25,00			
				13,80			
8			20,07	19,75	7,4	2707,4	
				13,22			
				26,54			
9			жильные льды ЛК	8,02	6,14	37,00	216,82
					3,63		
					4,60		
10		2,11		7,29	31,00	68,18	
				3,13			
				2,65			
11		0,73		24,33	42,93	17,10	
				8,74			
				5,81			
12		1,71		6,54	42,86	39,93	
				4,90			
				5,00			
13	3,17	13,80		43,00	73,70		
		17,20					
		21,01					
14	22,13	17,99		32,67	677,59		
		75,93					
		23,10					
15	плейстоценовый песок	784,92	552,10	7,78	100918,33		
			607,06				
			429,82				
16		549,26	964,17	4,76	115344,88		
			608,81				
			539,86				
17		неогеновый песок	5,42	9,99	3,40	1592,07	
				24,25			
				4,88			
18			0,08	1,78	11,72	6,85	
				3,17			
				7,50			

Результаты определения содержания метана двумя методами					
Номер образца	Тип грунта	Содержание метана, метод «большого образца», мкл/кг	Содержание метана, метод «хэдстейс», мкл/кг	Общее содержание газовой фазы, мл/кг	Концентрация метана, ppmv
19		3,65	8,84	10,3	353,0
			12,40		
			7,50		
20	жильные льды ЛК	7,26	16,09	11,9	608,0
			9,20		
			24,10		
21		0,94	4,70	17,7	52,0
			1,10		
			2,31		
22	суглинки ЛК	1,41	1,00	24,5	72,0
			1,80		
			0,60		
23		1,98	6,31	30,4	65,2
			2,10		
			8,50		
24	жильные льды ЛК	2,67	6,31	30,4	65,2
			4,90		
			1,17		
25		5,68	11,17	7,4	768,8
			18,40		
			5,20		
26	жильные льды ЛК	2,29	7,12	8,5	268,8
			1,80		
			6,57		
27	жильные льды ЛК	0,84	0,88	20,8	40,7
			1,80		
			0,90		
28		0,38	1,37	27,7	13,7
			0,40		
			3,30		
29	неогеновый песок	0,37	6,76	6,0	61,6
			3,20		
			0,61		
30		40,57	218,88	8,6	4733,0
			207,00		
			194,11		
31		1,40	28,16	10,6	132,1
			12,40		
			38,00		
32		9,50	315,00	6,0	489,9
			154,00		
			281,13		
33	антарктические пески	5,28	5,00	12,42	424,79
			54,00		
			72,02		
34		23,99	18,38	26,5	920,5
			34,45		
			5,51		
35		39,76	36,58	8,7	4558,7
			43,40		
			93,40		
36		53,20	42,34	9,6	5556,4
			42,35		
			171,12		

Концентрация метана в смеси газа, выделившегося при оттаивании в трех повторностях того же монолита методом «хэдспейс», предполагающее смешение всего газа породы с известным объемом воздуха атмосферы известной концентрации, также была измерена на хроматографе. Полученные значения ppmv представляют собой концентрацию метана в смеси воздуха атмосферы и газа из образца и не дают возможность получить представление о концентрации метана в пузырьках газа самого образца, так как выделившееся количество всего газа (из 50–70 г породы) очень маленькое по сравнению с воздухом, которым происходит смешение (50 мл). Поэтому, зная количество метана в смеси воздуха и в самом исходном воздухе, производится пересчет его содержания в микролитрах на килограмм породы (столбец «Содержание метана, метод «хэдспейс», мкл/кг»).

Для наиболее наглядного представления полученных результатов они также приведены в виде графиков на рис. 4. В 70% случаев значения концентраций, определенные методом 2 (метод «большого образца»), попадают в диапазон размаха концентраций, измеренных методом 1 (метод «хэдспейс»).

Для того, чтобы сделать вывод о возможности и границах применимости обоих методов, был проведен статистический анализ полученных результатов, в качестве двух зависимых выборок выступали массивы концентраций метана, определенных каждым из методов. Все виды анализов проводились для уровня значимости  $p < 0,05$  в программе STATISTICA 7.0 (Stat Soft Inc., США). Анализ вероятностных распределений обеих выборок показал, что они отличны от нормального. Согласно непараметрическому критерию Вилкоксона, полученные выборки соответствуют разным генеральным совокупностям, при этом между выборками присутствует корреляция, которая была выявлена по трем критериям (непараметрические коэффициенты ранговой корреляции Спирмена, Кендалла и коэффициент Гамма). Количественно данная корреляция может быть выражена в виде возрастающей степенной зависимости, описываемой уравнением  $C_1 = (30,24 \pm 13,08) \cdot C_2^{0,47 \pm 0,08}$  (рис. 5), где  $C_1$  — концентрация метана в мкл/кг, определенная методом 1,  $C_2$  — концентрация, полученная методом 2. Коэффициент корреляции 0,79, здесь и далее в качестве погрешностей коэффициентов указаны их стандартные ошибки.

Что касается небольших концентраций (до 100 мкл/кг), то наилучшая аппроксимация в данном случае остается степенная, описываемая уравнением  $C_1 = (2,63 \pm 1,02) \cdot C_2^{0,84 \pm 0,11}$  с коэффициентом корреляции 0,88 (рис. 6).

## Дискуссия

Полученные результаты оказались несколько неожиданными для авторов исследования. Методы, которыми проводился отбор образцов, имеют одинаковый принцип дегазации, основная разница по сути лишь в размере используемого образца, поэтому логично было предположить, что оценка концентрации в нескольких точках монолита должна в среднем давать примерно те же значения, что и целый монолит. Результаты, полученные обоими методами, хорошо коррелируют, зависимость нелинейная. Стоит отметить, что при рассмотрении небольших концентраций (меньше 100 мкл/кг) отдельно, куда попало 80% образцов, зависимость также экспоненциальная с более высоким коэффициентом корреляции. В

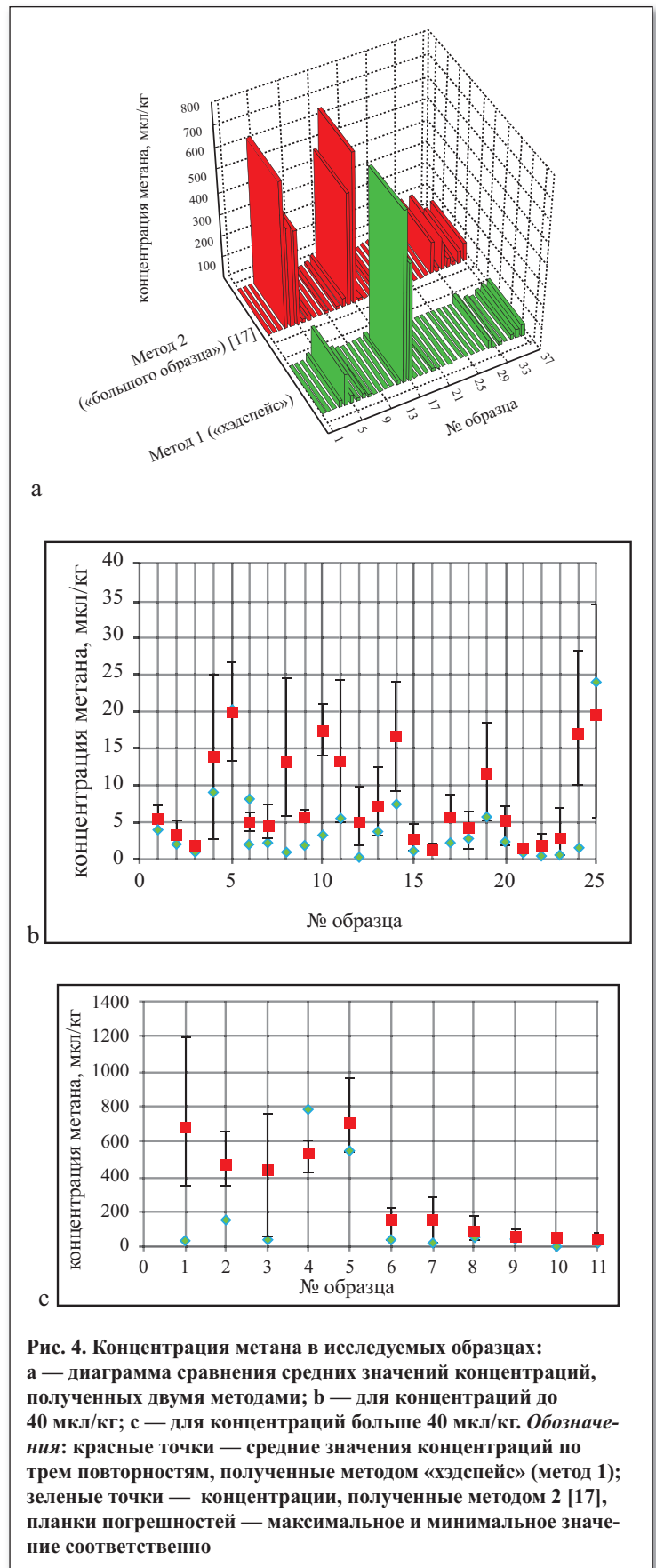
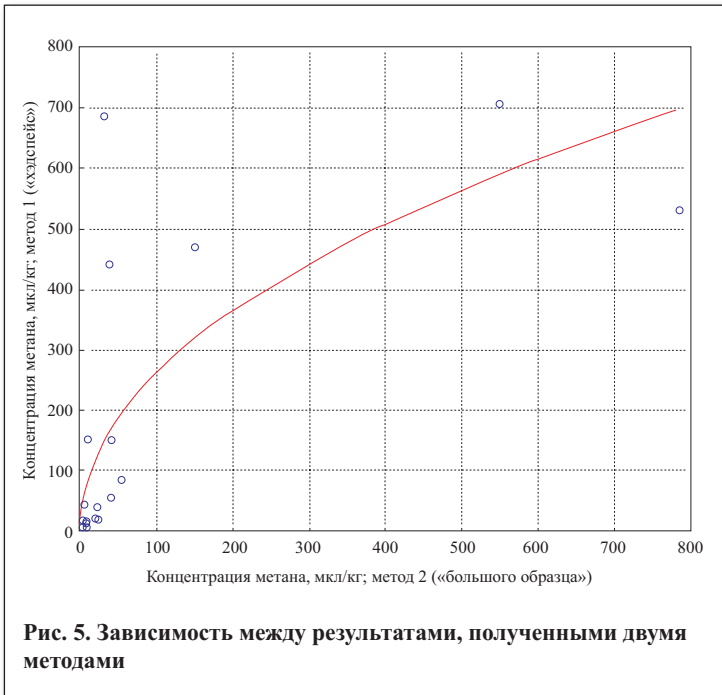


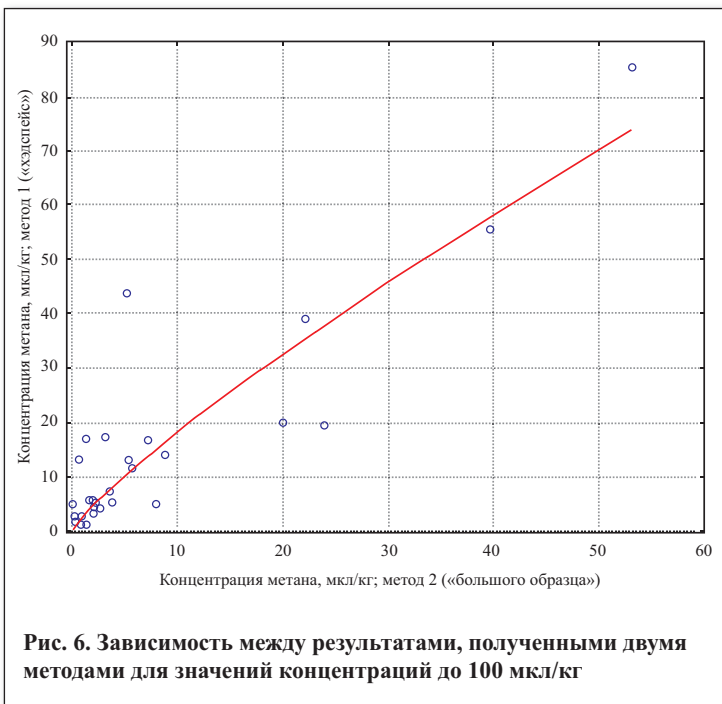
Рис. 4. Концентрация метана в исследуемых образцах: а — диаграмма сравнения средних значений концентраций, полученных двумя методами; б — для концентраций до 40 мкл/кг; с — для концентраций больше 40 мкл/кг. Обозначения: красные точки — средние значения концентраций по трем повторностям, полученные методом «хэдспейс» (метод 1); зеленые точки — концентрации, полученные методом 2 [17], планки погрешностей — максимальное и минимальное значение соответственно

оставших 20% образцах, в которые включены только песчаные льдистые отложения, наблюдается большой разброс значений: средние величины, измеренные разными методами, отличались до 20 раз. Вероятно, это связано с большой неоднородностью распределения концентраций газа в этих отложениях, так как метод «хэдспейс» то-





**Рис. 5. Зависимость между результатами, полученными двумя методами**



**Рис. 6. Зависимость между результатами, полученными двумя методами для значений концентраций до 100 мкл/кг**

же показывает большой разброс значений в этих точках. Остается неясным, почему же метод «большого образца» дает в некоторых случаях результаты, даже не попадающие в диапазон размаха. Чаще метод 2 дает в среднем значения ниже метода 1.

В сделанном ранее А.А. Васильевым с соавторами [1] сравнении двух методов определения концентраций метана («динамического» и «хэдспейс») разница в концентрации не превышает 2–4 раза, что авторы считают допустимым в связи с большой изменчивостью содержания газа в одном и том же образце. Однако результаты приведены в ppmv, и остается неясным, каким образом они получены в данных единицах методом «хэдспейс», так как с помощью этого метода невозможно определить общий объем или количество выделяющего газа, а определяется лишь концентрация метана в смешиваемой среде (атмосферный воздух, азот особой чистоты или какой-либо дру-

гой газ). Единственный путь в данном случае — получить предварительно расчетное значение пористости образца, но авторы в тексте не упоминают таких расчетов и не приводят сведения как о необходимых характеристиках при расчете (плотность образцов, число пластичности, пористость, кривая незамерзшей воды и температура образцов в горном массиве), так и сами результаты расчетов общего объема газа в мерзлой породе. В то же время для расчета содержания метана в образце в размерности мл/кг требуется лишь масса образца перед дегазацией и определение объема метана в отобранной газовой пробе.

В чем же плюсы и минусы этих методов для использования в полевых условиях?

Метод «хэдспейс» является простым и удобным методом, который достаточно распространен. Тем не менее, использование такого маленького объема образца и смешивание воздуха из образца с атмосферным вызывает некоторые вопросы, несмотря на то, что обычно концентрации метана в мерзлых породах на несколько порядков больше, чем концентрации в атмосфере (около 2 ppmv). Процесс метанообразования и последующего распределения очень локален, и при внешней гомогенности отложений распределение метана может быть неодинаковым (так, повышенные концентрации будут приурочены к включениям органики, следам оглеения или отдельным порам, куда газ мог быть отжат при промерзании). Таким образом, при «хэдспейсе» определяется конкретное содержание метана только в отобранных 50 граммах грунта, но в то же время его относительная простота позволяет отбирать большое количество образцов, что дает возможность провести статистическую обработку полученных данных.

Метод «большого образца» [17] является гораздо более затратным по времени и объему требуемого оборудования. Главным его минусом является необходимость набрать достаточный объем породы для того, чтобы получить требуемое количество газа (от 10 см<sup>3</sup>), что в целом нетрудно в случае льда и довольно трудоемко в случае породы. Для выделения такого количества газа может потребоваться несколько килограмм мерзлых образцов. В то же время, в случае отбора образца методом 2, мы получаем интегральную характеристику, которая соответствует средней по горизонту отложений, а случайные отклонения менее вероятны. Кроме того, мы получаем, в отличие от метода «хэдспейс», еще и общий объем газа, который содержится в породе. Значения общего объема газа хорошо коррелируют с имеющимися в литературе или полученными расчетным путем значениями объема пор. Так, для жильных льдов Центральной Якутии общее количество газа, выходящее из 1 кг образца льда, составляет 40–60 мл, что соответствует опубликованным ранее многими исследователями данным о содержании пузырьков воздуха во льду в 4–9% [7, 9, 10, 12]. Из мерзлых суглинков в результате наших исследований получено около 4–5 мл с килограмма породы, что согласуется с данными Е.М. Чувилина по общему газосодержанию в породах, где не фиксируется газопроявления, до 5 мл [10].

В то же время получаемые методом «хэдспейс» концентрации метана до 10–15 и более мл/кг [6] вызывают вопрос о возможной концентрации метана в порах мерзлой породы. Ведь если исходить из того, что удельная активная пористость породы не превышает 5–10 мл на килограмм, то концентрация метана в этих порах должна превышать 100%, а форма его существования должна

быть близка к гидратной. В то же время, как показывают работы Г.Н. Краева [4, 22], общая концентрация метана в газе, который заполняет скважину из окружающих мерзлых пород, и которая должна быть примерно равна концентрации метана в мерзлых породах, исходя из условия равновесия (миграция метана из областей с высокими концентрациями в области с низкими концентрациями), не превышает 2% в том случае, если отсутствуют проявления газогидратов. При концентрациях метана в ММП, полученных с помощью метода «хэдспейс», (до 10–15 мл/кг) и средней концентрации метана в газовой фазе (1–2%, за исключением газогидратов), общее содержание газовой фазы в породе должно достигать 500 и более миллилитров на 1 кг породы, что вызывает вопросы и противоречит имеющимся сведениям об объеме газовой компоненты в мерзлых грунтах.

## Выводы

В результате сравнения значений концентрации метана в мерзлых породах, полученных двумя разными способами дегазации образцов, можно сделать следующие выводы.

1. Методы, которыми проводился отбор образцов, имеют одинаковый принцип дегазации, результаты, полученные обоими методами, хорошо коррелируют между собой. При рассмотрении небольших концентраций меньше 100 мкл/кг, оба способа дегазации показывают схожие значения среднего содержания метана в образце.
2. В остальных 20% образцах с концентрациями метана более 100 мкл/кг наблюдается большой разброс значе-

ний (до 20 раз). При этом, метод «хэдспейс» показывает более высокие концентрации. Вероятно, это связано с большой неоднородностью распределения концентраций газа в этих отложениях. Таким образом, для образцов с предполагаемой значительной концентрацией метана (более 100 мкл/кг) более точным и информативным является метод «большого образца».

3. При применении метода «большого образца» также определяется и общее содержание газа в мерзлой породе, что делает его более информативным. Кроме того, учитывая большую вариацию концентрации метана в мерзлых грунтах, обусловленную особенностями его накопления и миграции при промерзании, метод «большого образца» позволяет получить осредненные значения для всей толщи, а не для отдельных точек.

## Благодарности

*Авторы благодарят научного сотрудника лаборатории математической экологии Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН В.С. Казанцева за консультации и помощь при проведении лабораторных работ по определению концентраций газа, а также ведущего научного сотрудника лаборатории криогенных ландшафтов Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН В.В. Самсонову за помощь в проведении полевых исследований.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00403\_мол\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, А.А., Стрелецкая, И.Д., Мельников, В.П., Облогов, Г.Е., 2015. Метан в подземных льдах и мерзлых четвертичных отложениях Западного Ямала. Доклады Академии наук, Том 465, № 5, с. 604–607.
2. Васильчук, Ю.К., 1992. Изотопно-кислородный состав подземных льдов (опыт палеокриологических реконструкций). РИО Мособлупрополиграфиздата, М.
3. Демидов, Н.Э., Веркулич, С.Р., Занина, О.Г., Караевская, Е.С., Пушина, З.В., Ривкина, Е.М., Шмелев, Д.Г., 2013. Конечная морена и озерно-лагунные отложения в разрезе четвертичных отложений оазиса Холмы Ларсеманна, Восточная Антарктида. Арктика и Антарктика, № 3 (97), с. 79–90.
4. Краев, Г.Н., Шульце, Э.Д., Ривкина, Е.М., 2013. Криогенез как фактор распределения метана в горизонтах мерзлых пород. Доклады Академии наук, Том 451, № 6, с. 684–684.
5. Лейбман, М.О., Плеханов, А.В., 2014. Ямальская воронка газового выброса: результаты предварительного обследования. Холод'ОК, № 2, с. 9–14.
6. Ривкина, Е.М., Краев, Г.Н., Кривушин, К.В., Лауринавичюс, К.С., Федоров-Давыдов, Д.Г., Холодов, А.Л., Гиличинский, Д.А., 2006. Метан в вечномёрзлых отложениях северо-восточного сектора Арктики. Криосфера Земли, Том 10, № 3, с. 23–41.
7. Романовский, Н.Н., 1977. Формирование полигонально-жильных структур. Наука, Новосибирск.
8. Савельев, Б.А., 1963. Методы изучения строения, состава и свойств льда. ВИНТИ, М.
9. Томирдиаро, С.В., 1980. Лессово-ледовая формация Восточной Сибири в позднем плейстоцене и голоцене. Наука, М.
10. Чувиллин, Е.М., Якушев, В.С., Перлова, Е.В., Кондаков, В.В., 1999. Газовая компонента толщ мерзлых пород в пределах Бованенковского газоконденсатного месторождения (полуостров Ямал). Доклады Академии наук, Том 369, № 4, с. 522–524.
11. Чувиллин, Е.М., Перлова, Е.В., Якушев, В.С., 2005. Классификация газового компонента пород криолитозоны. Криосфера Земли, № 3, с. 73–76.
12. Шумский, П.А., 1960. К вопросу о происхождении жильного подземного льда, Труды Института мерзлотоведения АН СССР, Том 16, с. 81–98.
13. Якушев, В.С., 2009. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. ВНИИГАЗ, М.
14. Alperin, M.J., Reeburgh, W.S., 1985. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 50, No. 4, pp. 940–945.

15. Anisimov, O.A., 2007. Potential feedback of thawing permafrost to the global climate system through methane emission. *Environmental Research Letters*, Vol. 2, No. 4, pp. 1–7.
16. Anthony, K.W., Daanen, R., Anthony, P., von Deimling, T.S., Ping, C.L., Chanton, J.P., Grosse, G., 2016. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s. *Nature Geoscience*, Vol. 9, No. 9, pp. 679–682.
17. Arkhangelov, A.A., Novgorodova E.V., 1991. Genesis of massive ice at 'Ice Mountain', Yenesei River, Western Siberia, according to results of gas analyses. *Permafrost and Periglacial Processes*, Vol. 2, No. 2, pp. 167–170.
18. Bridgman, S.D., 2017. Permafrost thaw: Methane origins. *Nature Climate Change*, Vol. 2, No. 7, pp. 477–478.
19. Brouchkov, A., Fukuda, M., 2002. Preliminary measurements on methane content in permafrost, Central Yakutia, and some experimental data. *Permafrost and Periglacial Processes*, Vol. 13, No. 3, pp. 187–197.
20. Cherbunina, M.Yu., Shmelev, D.G., Brouchkov, A.V., Kazancev, V.S., Argunov, R.N., 2018. Patterns of spatial methane distribution in the upper layers of permafrost in Central Yakutia. *Moscow University Geology Bulletin*, Vol. 73, No. 1, pp. 100–108.
21. Dallimore, S.R., Colett, T.S., 1995. Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology*, Vol. 23, No. 6, pp. 527–530.
22. Kraev, G., Schulze, E.D., Yurova, A., Kholodov, A., Chuvilin, E., Rivkina, E., 2017. Cryogenic Displacement and Accumulation of Biogenic Methane in Frozen Soils. *Atmosphere*, Vol. 8, No. 6, pp. 105.
23. Raynaud, D., Delmas, R., Ascencio, J.M., Legrand, M., 1982. Gas Extraction From Polar Ice Cores: A Critical Issue For Studying The Evolution of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Ice-Sheet Surface Elevation. *Annals of Glaciology*, Vol. 3, No. 1, pp. 265–268.
24. Vogel, J., Schuur, E.A., Trucco, C., Lee, H., 2009. Response of CO<sub>2</sub> exchange in a tussock tundra ecosystem to permafrost thaw and thermokarst development. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, Vol. 114, No. G4. DOI: 10.1029/2008JG000901.
25. Zhou, J., Tison, J.L., Carnat, G., Geilfus, N.X., Delille, B., 2014. Physical controls on the storage of methane in landfast sea ice. *The Cryosphere*, Vol. 8, No.3, pp. 1019–1029.

## REFERENCES

1. Vasil'ev, A.A., Streleckaya, I.D., Mel'nikov, V.P., Oblogov, G.E., 2015. Methane in Massive Ground Ice and Frozen Quaternary Deposits of Western Yamal. *Reports of Academy of Sciences*, Vol. 465, No. 5, pp. 604–607. (in Russian)
2. Vacil'chuk, Yu.K., 1992. Isotopic-oxygen composition of ground ice (experience of paleocryological reconstructions). RIO Mosobluprpoligpafizdata, Moscow. (in Russian)
3. Demidov, N.E., Verkulich, S.R., Zanina, O.G., Karaevskaia, E.S., Pushina, Z.V., Rivkina, E.M., Shmelev, D.G., 2013. The end moraine and lacustrine-marine sediments in the cross-section of quaternary deposits of the Larsemann Hills, East Antarctica. *Problems of Arctic and Antarctic*, No. 3 (97), pp. 79–90. (in Russian)
4. Kraev, G.N., Shul'ce, E.D., Rivkina, E.M., 2013. Cryogenesis as a factor of methane distribution in layers of permafrost. *Reports of Academy of Sciences*, Vol. 451, No. 6, pp. 684–684. (in Russian)
5. Lejbman, M.O., Plekhanov, A.V., 2014. Yamal crater of gas emissions: the results of the preliminary survey. *Holod'OK*, No. 2, pp. 9–14. (in Russian)
6. Rivkina, E.M., Kraev, G.N., Krivushin, K.V., Laurinavichyus, K.S., Fedorov-Davydov, D.G., Holodov, A.L., Gilichinskij, D.A., 2006. Methane in permafrost of the northeastern sector of the Arctic. *Earth's Cryosphere*, Vol. 10, No. 3, pp. 23–41. (in Russian)
7. Romanovskij, N.N., 1977. Formation of polygonal vein structures. *Nauka, Novosibirsk*. (in Russian)
8. Savel'ev, B.A., 1963. Methods for studying the structure, composition and properties of ice. *VINITI, Moscow*. (in Russian)
9. Tomirdiaro, S.V., 1980. Loess-ice formation in East Siberia in the Late Pleistocene and Holocene. *Nauka, Moscow*. (in Russian)
10. Chuvilin, E.M., Yakushev, V.S., Perlova, E.V., Kondakov, V.V., 1999. Gas component of permafrost soils within Bovanenkovskoye condensate field (Yamal Peninsula). *Reports of Academy of Sciences*, Vol. 369, No. 4, pp. 522–524. (in Russian)
11. Chuvilin, E.M., Perlova, E.V., Yakushev, V.S., 2005. Classification of gas component of permafrost soils. *Earth's Cryosphere*, No. 3, pp. 73–76. (in Russian)
12. Shumskij, P.A., 1960. On the origin of vein underground ice. *Proceedings of the Institute of Permafrost, USSR Academy of Sciences*, Vol. 16, pp. 81–98. (in Russian)
13. Yakushev, V.S., 2009. Natural gas and gas hydrates in permafrost. *VNIIGAZ, Moscow*. (in Russian)
14. Alperin, M.J., Reeburgh, W.S., 1985. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 50, No. 4, pp. 940–945.
15. Anisimov, O.A., 2007. Potential feedback of thawing permafrost to the global climate system through methane emission. *Environmental Research Letters*, Vol. 2, No. 4, pp. 1–7.

16. Anthony, K.W., Daanen, R., Anthony, P., von Deimling, T.S., Ping, C.L., Chanton, J.P., Grosse, G., 2016. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s. *Nature Geoscience*, Vol. 9, No. 9, pp. 679–682.
17. Arkhangelov, A.A., Novgorodova, E.V., 1991. Genesis of massive ice at 'Ice Mountain', Yenesei River, Western Siberia, according to results of gas analyses. *Permafrost and Periglacial Processes*, Vol. 2, No. 2, pp. 167–170.
18. Bridgman, S.D., 2017. Permafrost thaw: Methane origins. *Nature Climate Change*, Vol. 2, No. 7, pp. 477–478.
19. Brouchkov, A., Fukuda, M., 2002. Preliminary measurements on methane content in permafrost, Central Yakutia, and some experimental data. *Permafrost and Periglacial Processes*, Vol. 13, No. 3, pp. 187–197.
20. Cherbunina, M.Yu., Shmelev, D.G., Brouchkov, A.V., Kazancev, V.S., Argunov, R.N., 2018. Patterns of spatial methane distribution in the upper layers of permafrost in Central Yakutia. *Moscow University Geology Bulletin*, Vol. 73, No. 1, pp. 100–108.
21. Dallimore, S.R., Colett, T.S., 1995. Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology*, Vol. 23, No. 6, pp. 527–530.
22. Kraev, G., Schulze, E.D., Yurova, A., Kholodov, A., Chuvilin, E., Rivkina, E., 2017. Cryogenic Displacement and Accumulation of Biogenic Methane in Frozen Soils. *Atmosphere*, Vol. 8, No. 6, pp. 105.
23. Raynaud, D., Delmas, R., Ascencio, J.M., Legrand, M., 1982. Gas Extraction From Polar Ice Cores: A Critical Issue For Studying The Evolution of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Ice-Sheet Surface Elevation. *Annals of Glaciology*, Vol. 3, No. 1, pp. 265–268.
24. Vogel, J., Schuur, E.A., Trucco, C., Lee, H., 2009. Response of CO<sub>2</sub> exchange in a tussock tundra ecosystem to permafrost thaw and thermokarst development. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, Vol. 114, No. G4. DOI: 10.1029/2008JG000901.
25. Zhou, J., Tison, J.L., Carnat, G., Geilfus, N.X., Delille, B., 2014. Physical controls on the storage of methane in landfast sea ice. *The Cryosphere*, Vol. 8, No. 3, pp. 1019–1029.

## CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Schemes of degassing of samples of frozen soils: I — the headspace method, II — the large sample method; out of scale

Fig. 2. Degassing by the headspace method

Fig. 3. Degassing by the large sample method

Fig. 4. Concentration of methane in the samples: a — diagram of comparison the mean values of concentrations obtained by the two methods; b — for concentrations up to 40 µl/kg; c — for concentrations higher than 40 µl/kg. *Notations*: red dots are mean values of concentrations in three replicates, obtained by the method of headspace (method 1); green points are concentrations obtained by method 2 [17], error bars are maximum and minimum values, respectively

Fig. 5. Dependence between the results obtained by the two methods

Fig. 6. Dependence between the results obtained by the two methods for concentration values up to 100 µl/kg

## CAPTION TO TABLE

Table. The data on methane concentration obtained by two methods

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

#### ЧЕРБУНИНА М.Ю.

*Младший научный сотрудник кафедры геокриологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

#### ШМЕЛЕВ Д.Г.

*Главный специалист отдела инженерной защиты трубопроводов от опасных геологических процессов АО «Гипротрубопровод», к.г.н., г. Москва, Россия*

#### КРИВЕНОК Л.А.

*Младший научный сотрудник лаборатории математической экологии Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, г. Москва, Россия; аспирант Института лесоведения РАН, пос. Успенское, Московская область, Россия*

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

#### CHERBUNINA M.Yu.

*Junior research scientist of the Geocryology Department, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

#### SHMELEV D.G.

*Chief specialist of the Department of Engineering Protection of Pipelines from Dangerous Geological Processes, JSC "Giprotruboprovod", PhD (Candidate of Science in Geography), Moscow, Russia*

#### KRIVENOK L.A.

*Junior research scientist of Laboratory of Mathematical Ecology, Obukhov Institute of Atmospheric Physics of RAS, Moscow, Russia; Postgraduate student, Institute of Forest Science of RAS, Uspenskoe, Moscow region, Russia*