

УДК 553.981;552.578.1;550.42

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАНА ИЗ ОСАДКОВ ПОДВОДНОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ ПОСОЛЬСКАЯ БАНКА (ОЗЕРО БАЙКАЛ)

© 2017 г. Г. В. Калмычков*, Б. Г. Покровский**, А. Хачикубо***, О. М. Хлыстов****

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1-А

**Геологический институт РАН
Россия, 119017 Москва Пыжевский пер., 7

***Kitami Institute of Technology
165 Koen-cho, Kitami 090-8507, Japan

****Лимнологический институт СО РАН
Россия, 664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

*E-mail: gkalm@igc.irk.ru;

**E-mail: pokrov@ginras.ru

Поступила в редакцию 15.02.2016 г.

Изучен компонентный состав и изотопный состав углерода углеводородных газов из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал). На основании полученных данных установлено, что в осадках этого района Байкала присутствует метан микробного ($C_1/C_2 > 16000$; $\delta^{13}C = 70 \pm 3\text{‰}$) и термокаталитического ($C_1/C_2 < 100$; $\delta^{13}C = -46 \pm 3\text{‰}$) происхождения. Ряд образцов представляет собой смесь газа термокаталитического и микробного происхождения. Такой газ характеризуется значениями $\delta^{13}C$ в метане от -60 до -70‰ и содержит значительное количество этана. В термокаталитическом и смешанном газе гомологи метана представлены в основном этаном. Пропан и бутаны присутствуют в следовых количествах, что связано с процессом их биodeградации.

DOI: 10.7868/S0024497X17020057

Байкал – единственное пресноводное озеро, в осадках которого присутствуют газовые гидраты (ГГ). Впервые они были обнаружены в кернах глубоководной скважины ВDP-97 (глубина 121 и 161 м) [Кузьмин и др., 1998], а затем в приповерхностных слоях осадка грязевого вулкана Маленький [Клеркс и др., 2003]. Эти находки стимулировали поиск очагов разгрузки газа со дна озера, т.е. таких участков, где в придонных слоях донных отложений могут присутствовать ГГ. В результате на Байкале был обнаружен целый ряд таких районов [Granin et al., 2010]; в осадках большинства из них присутствовали ГГ [Khlystov et al., 2013].

После открытия приповерхностных залежей ГГ началось их комплексное изучение, в том числе активизировались работы по исследованию байкальского метана, который является основным компонентом ГГ [Калмычков и др., 2006; Nachikubo et al., 2010].

С момента опубликования этих работ был накоплен дополнительный материал по геохимическим характеристикам байкальского метана. В данном сообщении приводятся результаты, полученные при изучении метана из осадков По-

сольской банки. Этот объект интересен в первую очередь тем, что здесь имеется целый ряд участков, где происходит выделение пузырьков газа со дна озера [Granin et al., 2010]. В приповерхностных слоях осадка присутствуют ГГ двух типов кубической структуры – КС-1 и КС-2. В настоящее время наряду с Посольской банкой ГГ КС-2 были найдены лишь в осадках грязевых вулканов подводного Кукуйского каньона [Kida et al., 2006; Калмычков и др., 2006; Nachikubo et al., 2009; Khlystov et al., 2013].

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА РАБОТ

Посольская банка (ПБ) расположена в зоне дельты реки Селенги. По данным многоканального сейсмического профилирования, кристаллический фундамент ПБ представляет собой крупный ограниченный сбросами наклонный блок, перекрытый осадочной толщей мощностью примерно 3 км. ПБ имеет северо-восточное простирание и прослеживается в рельефе Южной котловины Байкала более чем на 40 км. Южный

склон ПБ совпадает с границей Посольского сброса, Северный склон ПБ ограничен сбросом Песчаная [Scholz, Hutchinson, 2000].

Мощность осадочного слоя на склоне банки уменьшается по направлению от подножия северо-западного склона к вершине. В самой верхней ее части видны следы эрозионного размыва, и осадки здесь представлены песчано-гравийными отложениями [Высокоразрешающая ..., 2004]. В результате исследования керна глубоководной скважины BDP-99 (глубина озера в точке бурения 202 м, глубина скважины 350 м), пробуренной на северо-западном склоне ПБ, в разрезе скважины были выделены три толщи. Верхняя толща (0–120 м) представлена чередующимися слоями биогенных и терригенных илов, средняя (120–230 м) сложена однородными алевритистыми глинами и нижняя (230–325 м) представляет собой алевритистые глины с турбидитовыми прослоями [Высокоразрешающая ..., 2004; BDP-99 Baikal Drilling Project Members, 2005].

В окрестности гребня ПБ, в юго-восточной ее части, имеются многочисленные газовые сипы (рис. 1) [Granin et al., 2010]. Согласно данным работы [Naudts et al., 2012], поступление газа в места его разгрузки вблизи гребня может проходить по газопроницаемым наклонным слоям осадка от подножия банки у западного берега. Перемещение газа до гребня по разлому, ограничивающему ПБ с юга, авторы работы считают менее вероятным, т.к. этот путь может быть перекрыт скоплениями ГГ.

Образцы газа были отобраны на гребне ПБ, а также на ее юго-западном и юго-восточном склонах (см. рис. 1). Юго-восточному склону было уделено особое внимание, поскольку в 2009 г. в ходе погружения подводного обитаемого аппарата МИР-2 здесь на глубине порядка 500 м были обнаружены признаки присутствия приповерхностных ГГ (см. рис. 1), которые в дальнейшем они были отобраны грунтовыми трубками. В настоящее время это единственный участок ПБ, где в придонных слоях осадка были найдены ГГ [Khlystov et al., 2013]. Отобрать образцы осадка трубками на вершине ПБ не удалось, поскольку, как отмечалось выше, здесь развиты песчано-гравийные отложения.

Был также опробован газ в районе его выхода на юго-восточном склоне ПБ (глубина озера 325 м; 2012 St6). Мощност потока метана со дна озера здесь достаточно высока, и пузырьки газа достигают поверхности. Это газопроявление было ранее обнаружено сотрудниками гидрофизической лаборатории Лимнологического института СО РАН <http://hydro.lin.irk.ru/bdseep>].

В работе использованы и результаты исследования газа, свободно выделяющегося керна скважины BDP-99 (опробование газа проводилось до

глубины 120 м), заимствованные из работы [Кузьмин и др., 2001].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Работы проводили с борта НИС “Г.Ю. Верещагин”. Для отбора донных отложений использовали гравитационную (GC) грунтовую трубку (длина керна до 5 м) и трубку типа “Бентос” (BC), которая дает возможность получать керн длиной до 1.5 м с ненарушенным верхним слоем осадка. Координаты станции опробования определяли в момент отрыва трубки от грунта (точность определения координат ~50 м).

После подъема керна на поверхность отбирали образцы газа и ГГ (при их наличии в керне) для изотопных исследований и для изучения распределения метана по глубине осадка, которое проводили непосредственно на борту экспедиционного судна. Количество проб газа для изотопных исследований не превышало 5, частота опробования керна для построения профилей концентрации метана в верхних горизонтах составляла 5–10 см, а в газонасыщенной области увеличивалась до 20–40 см.

Определение углеводородных газов (УВГ) в осадке проводили методом парофазового анализа (Head-Space Analysis) [Большаков, Егоров, 1987]. Концентрации УВГ в газовой фазе были измерены на хроматографе “ЭХО-ПИД” с пламенно-ионизационным детектором (двухметровая насадочная колонка с внутренним диаметром 2 мм; сорбент – Рогарак, режим изотермический, $T = 100^{\circ}\text{C}$).

Для определения изотопного состава углерода в метане и этане использовался комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage, и газовый хроматограф Trace GC Ultra (Лаборатория геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН). Значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся в промилле (‰) относительно стандарта – V-PDB, для привязки к которому использовался углекислый газ, полученный разложением карбонатного стандарта IAEA C-O-1 в 100% ортофосфорной кислоте на установке Gas-Bench-II. Точность определений $\delta^{13}\text{C}$ составляет $\pm 0.2\text{‰}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные, полученные при изучении компонентного состава и изотопных характеристик углеводородных газов из осадков ПБ.

Основным компонентом газа, растворенного в поровых водах, является метан (90.1–99.9 об.% от суммы УВГ), его гомологи представлены в основном этаном (C_2), содержание которого достигает 9.91% (см. таблицу). Пропан и бутаны (C_{3+}) нахо-

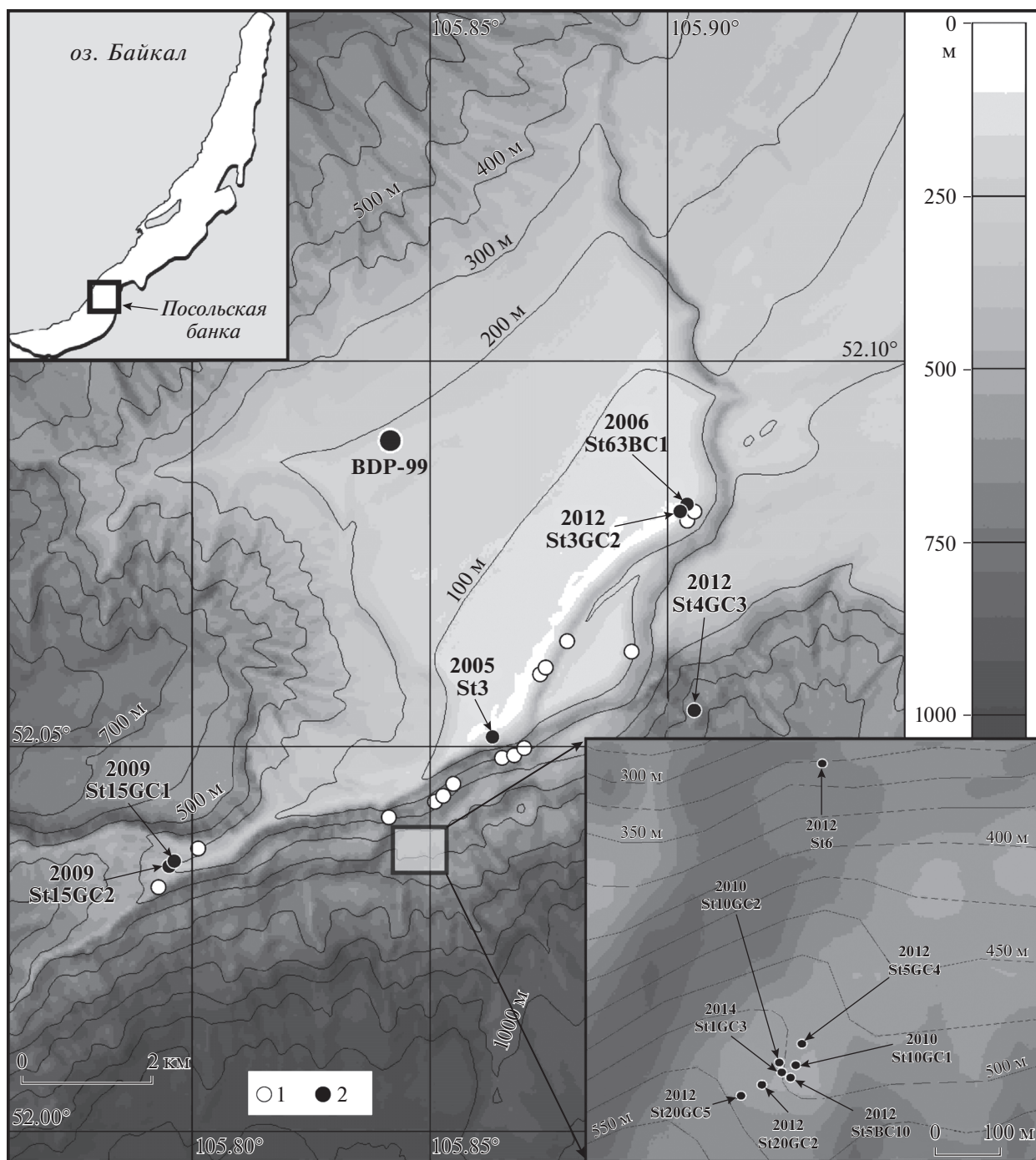


Рис. 1. Расположение сипов [Granin et al., 2010] (1) и станций опробования осадков (2) в пределах Посольской банки. На врезке – местоположение Посольской банки.

дятся в следовых количествах и в большинстве исследованных образцов газа были определены лишь на качественном уровне, поэтому содержания C_{3+} в таблице не приводятся. Значение $\delta^{13}C-C_1$ варьирует от -69.6‰ до -42.4‰ , а $\delta^{13}C-C_2$ от -27.4‰ до -23.3‰ и в среднем составляет -25.9‰ (см. таблицу).

На рис. 2 приведена диаграмма Бернарда, которая позволяет отнести метан к тому, иному генетическому типу. Видно, что в исследованных образцах присутствует метан микробного и термokatалитического происхождения. Ряд образцов представляет собой смесь метана различного генезиса и попадает в поле смешанного газа.

Состав и изотопные характеристики углеводородных газов и газовых гидратов (ГГ) из осадков Посольской банки

№ станции	Интервал, см	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		C_1/C_2	C_2 , %
		C_1	C_2		
2005 St 3 BC-1	45	-66.6	—	118	0.84
2006 St 63 BC-1	65	-61.4	—	178.51	0.56
2009 St 15 GC-1	260	-66.0	—	209.96	0.47
2009 St 15 GC-2	180	-61.5	-27.2	221.1	0.45
2010 St 10 GC-1	10	-50.0	-24.9	96.2	1.03
2010 St 10 GC-1	50	-45.4	-26.3	64.09	1.54
2010 St 10 GC-1	90	-44.1	-26.1	47.89	2.05
2010 St 10 GC-1	120	-42.6	-26.4	9.09	9.91
2010 St 10 GC-1	ГГ КС-2	-49.0	-27.6	6	14.29
2010 St 10 GC-2	30	-49.2	-26.8	34.9	2.79
2010 St 10 GC-2	60	-45.6	-26	25.74	3.74
2010 St 10 GC-2	120	-49.1	-26	10.06	9.04
2010 St 10 GC-2	ГГ КС-2	-51.3	-27.4	6	14.29
2012 St3 GC-2	160	-68.7	—	1072.88	0.09
2012 St4 GC-3	230	-69.6	—	352.7	0.28
2012 St5 GC-4	ГГ	-44.0	—	42.7	2.29
2012 St5 BC-10	20	-49.0	—	75.8	1.30
2012 St5 BC-10	40	-46.9	—	41.95	2.33
2012 St5 BC-10	60	-45.9	—	39.83	2.45
2012 St5 BC-10	80	-44.2	-27.4	26.45	3.64
2012 St5 BC-10	98	-43.5	—	27.63	3.49
2012-01 St6	пузыри газа	-49.1	—	154.41	0.64
2012 St 20 GC2	ГГ КС-2	-44.6	—	6.00	14.29
2012 St 20 GC5	ГГ КС-2	-45.2	-27.2	6.20	13.89
2012 St 20 GC5	ГГ КС-1	-45.9	—	32.40	2.99
2014 St1 GC-3	10	-44.3	—	69.57	1.42
2014 St1 GC-3	25	-46.0	—	59.7	1.65
2014 St1 GC-3	40	-45.4	—	53.4	1.84
2014 St1 GC-3	60	-44.7	—	47.41	2.07
2014 St1 GC-3	160	-42.4	—	31.98	3.03

Примечание. КС-1 и КС-2 – типы кубической структуры газовых гидратов. Прочерк – не определялось.

Микробный ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -71.0\text{‰} \dots -67.3\text{‰}$) метан присутствует в керне скважины ВDP-99 [Кузьмин и др., 2001] и содержит небольшую (21.6–60.9 ppm) примесь этана. На наш взгляд, такой газ не содержит или содержит в крайне небольших количествах примесь термокаталитического газа и поэтому в целом наилучшим образом характеризует микробный метан, образующийся непосредственно в осадках ПБ. Действительно, как отмечалось выше, осадки в точке бурения глубоководной скважины до глубины 350 м сложены в основном материалом пелитовой размер-

ности, что затрудняет поступление газа с более глубоких горизонтов донных отложений.

Термокаталитический метан присутствует в осадках юго-восточного склона ПБ на глубине 500 м (см. рис. 1). Он содержит значительную примесь C_2 (см. таблицу, рис. 2). Максимальные его концентрации (9.91% и 9.04%) зафиксированы в образцах газа, отобранных в керне 2010 St10 GC-1 и 2010 St10 GC-2. Значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ варьируют от -50.0‰ до -42.4‰ , в среднем составляя -46.0‰ . Значения $\delta^{13}\text{C}$ этана находится в диапазоне от -24.9‰ до -27.2‰ , что свидетельствует о

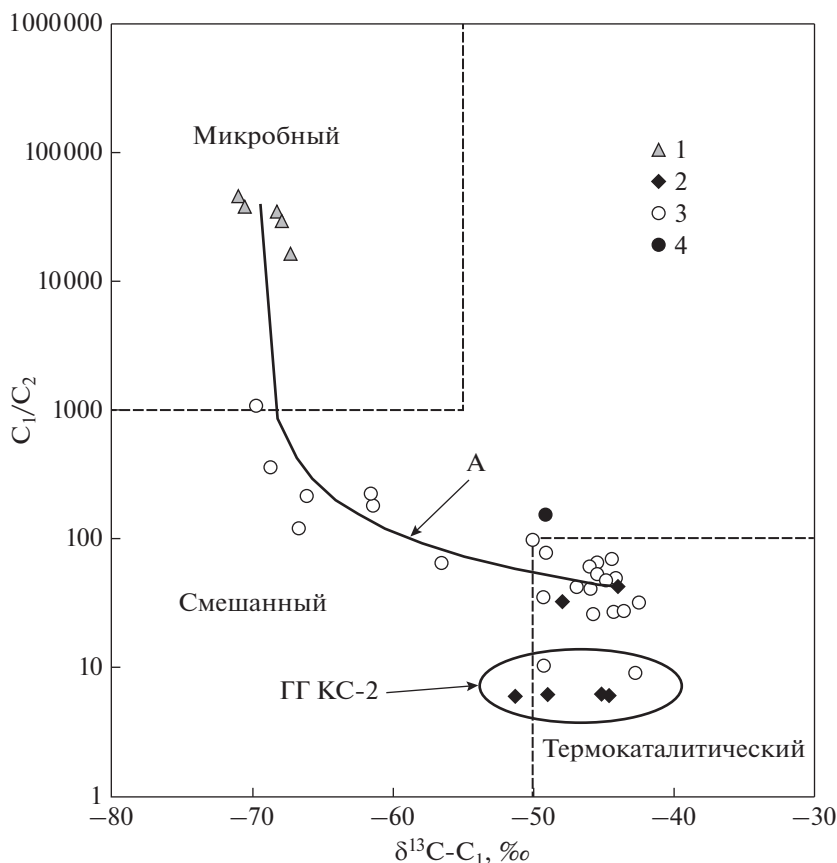


Рис. 2. Генетические разновидности метана из осадков Посольской банки (по [Bernard et al., 1976]).

1 – скважина ВDP-99; 2 – газовые гидраты; 3 – газ, растворенный в поровых водах; 4 – пузырьки газа.

А – линия смешения микробного метана (средние значения $\delta^{13}\text{C-C}_1$ и C_1/C_2 газа из керна скважины ВDP-99) и термодогенного метана (средние значения $\delta^{13}\text{C-C}_1$ и C_1/C_2 газа и осадков южного склона ПБ).

его термокаталитическом происхождении [Milkov, 2005 и др.].

Содержание C_2 в ГГ КС-1 достигает 3%, а в ГГ КС-2 14% (см. таблицу), причем так же как в газе, растворенном в поровых водах, C_{3+} присутствуют в небольших количествах. Значения $\delta^{13}\text{C-C}_1$ гидратного газа меняются от -51.3‰ до -44.0‰ , а $\delta^{13}\text{C-C}_2$ сопоставимы с аналогичным параметром для газа, растворенного в поровых водах, в среднем составляя -25.7‰ .

Практически полное отсутствие примеси C_{3+} в термокаталитическом метане из осадков ПБ свидетельствует о том, что он является продуктом вторичных преобразований, которые существенным образом меняют компонентный состав исходного газа. На наш взгляд, наиболее вероятной причиной низкой концентрации C_{3+} является процесс биодegradации, который на Байкале в анаэробных условиях может протекать при участии широко распространенных в осадочной толще озера актинобактерий и некоторых предста-

вителей класса гаммапротеобактерий [Zemskaya et al., 2015 и др.].

При биодegradации происходит предпочтительное удаление *n*-алканов (пропана, *n*-бутана и т.д.) [Katz et al., 2002; Vandrer et al., 2007]. При этом микробное сообщество в меньшей степени затрагивает метан, этан и *изо*-алканы. В газе, не подверженном бактериальной переработке в ряду метан – *n*-пентан, происходит монотонное увеличение значения $\delta^{13}\text{C}$ в виде гладкой прогрессии [James, Burns, 1983]. При бактериальном же разложении *n*-алканов эта закономерность нарушается, так как продукты реакции обогащаются изотопом ^{12}C , а остаточные компоненты – изотопом ^{13}C . В результате соответствующая кривая становится изломанной, что и является индикатором наличия процессов биодegradации углеводородных газов.

Из-за низкой примеси C_{3+} в метане, растворенном в поровых водах, а также невысоких его концентраций в образцах газа, отобранных из осадка методом парофазовой дегазации (Headspace), провести изотопный анализ гомологов в

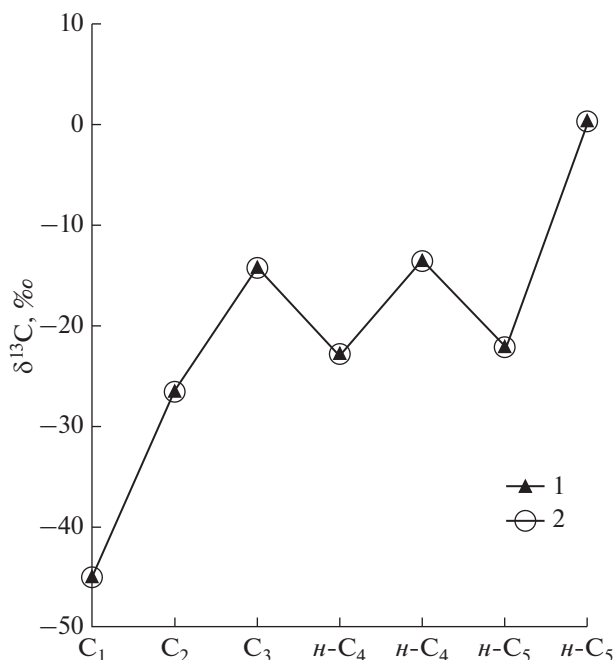


Рис. 3. Изотопный состав углерода гомологов метана в образцах газгидратов (ГГ) № КС-1 и № КС-2. 1 – ГГ КС-1; 2 – ГГ КС-2.

газе из осадков ПБ не удалось. Поэтому соответствующие измерения выполнены лишь для гидратного газа.

Анализ выполнен А. Хачикубо по методике, описанной в работе [Nachikubo et al., 2015], позволяющей определить значение $\delta^{13}\text{C}$ при концентрациях гомологов $<0.1\%$ относительно метана. Результаты определения $\delta^{13}\text{C}$ гомологов метана в газе, полученном при разложении ГГ КС-1 и ГГ КС-2, отобранных на станции 2012 St 20, приведены на рис. 3. Значения $\delta^{13}\text{C}$ углеводородных газов в ГГ КС-1 и ГГ КС-2 практически идентичны. Видно также, что пропан, *n*-бутан и *n*-пентан аномально обогащены изотопом ^{13}C относительно этана и *изо*-алканов. Это является свидетельством того, что *n*-алканы были подвержены бактериальной переработке. Существенного фракционирования изотопов углерода в процессе образования ГГ не происходит [Sassen, MacDonald, 1997], поэтому с большой долей вероятности можно предположить, что бактериальной переработке подвергался также и материнский газ.

Метан смешанного генезиса обнаружен на вершине ПБ (2005 St3 BC-1, 2006 St 63 GC-1, 2012 St3 GC-2) и юго-западном ее склоне (2009 St15 GC-1, 2009 St15 GC-2). Он имеет типичные для микробного метана значения $\delta^{13}\text{C}$ (-56.4‰ ... -69.6‰), но содержит высокую (0.09% – 1.55%) примесь этана, значение $\delta^{13}\text{C}$ которого характерно для термокаталитического газа. Газ с подоб-

ными характеристиками присутствует не только в осадках ПБ, но и в других районах Байкала [Калмычков, и др., 2006; Nachikubo et al., 2010].

Образование метана такого типа происходит в результате смешения термокаталитического газа с микробным. Этот процесс реализуется в любых газовых системах, протекает на всем пути миграции термокаталитического газа от источника к поверхности дна и приводит к снижению концентрации C_{2+} и значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ в смеси.

Следует, однако, иметь в виду, что интенсивное образование метана на Байкале начинается уже в самых верхних, придонных слоях осадка [Намсараев и др., 1995], где процессы смешения протекают наиболее интенсивно. Широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ и концентраций этана в термокаталитическом газе (см. таблицу, рис. 2) связаны, главным образом, со смешением его восходящего потока с образующимся в придонных слоях осадка микробным метаном (рис. 4).

Следует отметить, что в приповерхностных слоях байкальских осадков реализуются процессы анаэробного и аэробного окисления метана [Pimenov et al., 2014], в результате которых должно происходить обогащение изотопом ^{13}C остаточного метана и увеличение концентрации C_{2+} в газе. Однако данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что в осадках ПБ процессы окисления метана не играют существенной роли в формировании изотопных характеристик и компонентного состава УВГ.

На рис. 2 приведена линия смешения микробного и термокаталитического метана, которая достаточно хорошо характеризует полученные экспериментальные данные.

В отдельную область на диаграмме Бернарда (см. рис. 2) попадают газ, полученный при разложении ГГ КС-2 и газ растворенный в поровых водах керна (2010 St10 CG-1 и 2010 St10 CG-2). Это неудивительно, поскольку, согласно данным работы [Манаков и др., 2013] байкальские ГГ КС-2 являются промежуточным продуктом, образующимся при разложении ГГ КС-1 и, следовательно, не отражают компонентный состав метана, поступающего из нижних горизонтов осадка.

При интенсивных восходящих потоках термокаталитического газа его изотопные характеристики и компонентный состав в меньшей степени подвержены влиянию процессов смешения. Поэтому для того, чтобы достаточно правдоподобно оценить характеристики газа в источнике, необходимы образцы с высоким содержанием метана, отобранные в действующем канале активной миграции газа или в непосредственной близости от него.

Для этих целей наилучшим образом подходят образцы газа, отобранные в местах его выхода не-

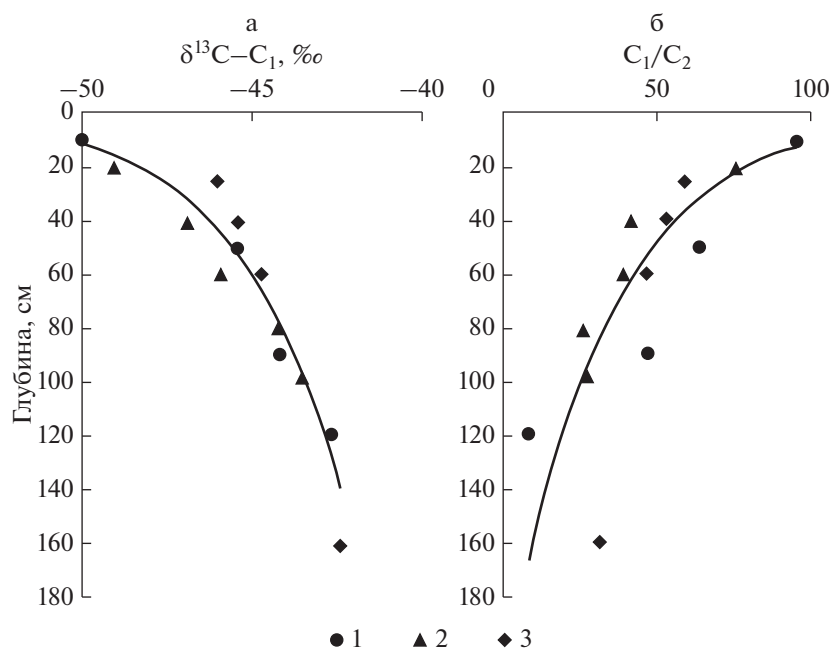


Рис. 4. Изменение значений $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ (а) и отношения C_1/C_2 (б) с глубиной осадка. 1 – 2010 St 10 GC-1; 2 – 2012 St 5 BC-10; 3 – 2014 St 1 GC-3.

посредственно у дна. Однако пузырьки газа, отобранные на станции 2012-St6 с поверхности озера, характеризуются низким относительно термокаталитического метана значением $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ и примесью этана (см. рис. 2). На наш взгляд, это связано с тем, что при подъеме пузырьков к поверхности (глубина озера в точке отбора 325 м) за счет большей растворимости этана в воде [Намиот, 1991 и др.] нарушается соотношение концентраций метана и этана в исходном газе.

Газовые гидраты, для образования которых необходима высокая концентрация метана в поровых водах, в принципе также маркируют каналы активной миграции газа, что иллюстрирует рис. 5, где приведены концентрационные профили метана в осадках ПБ. Видно, что гидрат-содержащий керн, и керн, отобранный в районе залегания ГГ, характеризуются высоким газосодержанием, и уже на глубине 40 см концентрация метана в осадке достигает 120 мл/л. Газ в этом керне имеет термокаталитическое происхождение. При менее интенсивном восходящем потоке метана в соответствующих образцах газа зафиксирован метан смешанного генезиса.

Таким образом, метан из керна, содержащего ГГ, в принципе, отражает компонентный состав и изотопные характеристики термокаталитического газа, поступающего из нижних горизонтов осадка. Следует также отметить, что не весь термокаталитический метан консервируется в гидратах, часть газа прорывается вверх по многочисленным сбросам Посольского разлома, достигая

гребня ПБ и образуя там смешанный тип метана. Доказательством этому является и наличие пузырьковой разгрузки газа вне зоны стабильности ГГ на юго-восточном склоне ПБ на глубине 325 м. Это в некоторой степени корректирует предложенный механизм миграции газа в теле ПБ, предложенный в работе [Naudts et al., 2012] и исключающий этот путь миграции термокаталитического метана из зоны стабильности ГГ.

Выше было показано, что низкое содержание пропана и бутанов в термокаталитическом газе связано с их бактериальной переработкой. Однако является ли это единственной причиной формирования такого компонентного состава термокаталитического метана из осадков ПБ остается неясным. Вполне возможно, что газ в источнике исходно имеет низкие концентрации тяжелых гомологов и бактериальные процессы лишь дополнительно снижают их концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен компонентный состав и изотопный состав углерода углеводородных газов из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал).

На основании полученных данных установлено, что в осадках этого района Байкала присутствует метан микробного и термокаталитического происхождения. Ряд образцов представляет собой смесь газа термокаталитического и микробного происхождения. Такой газ содержит термо-

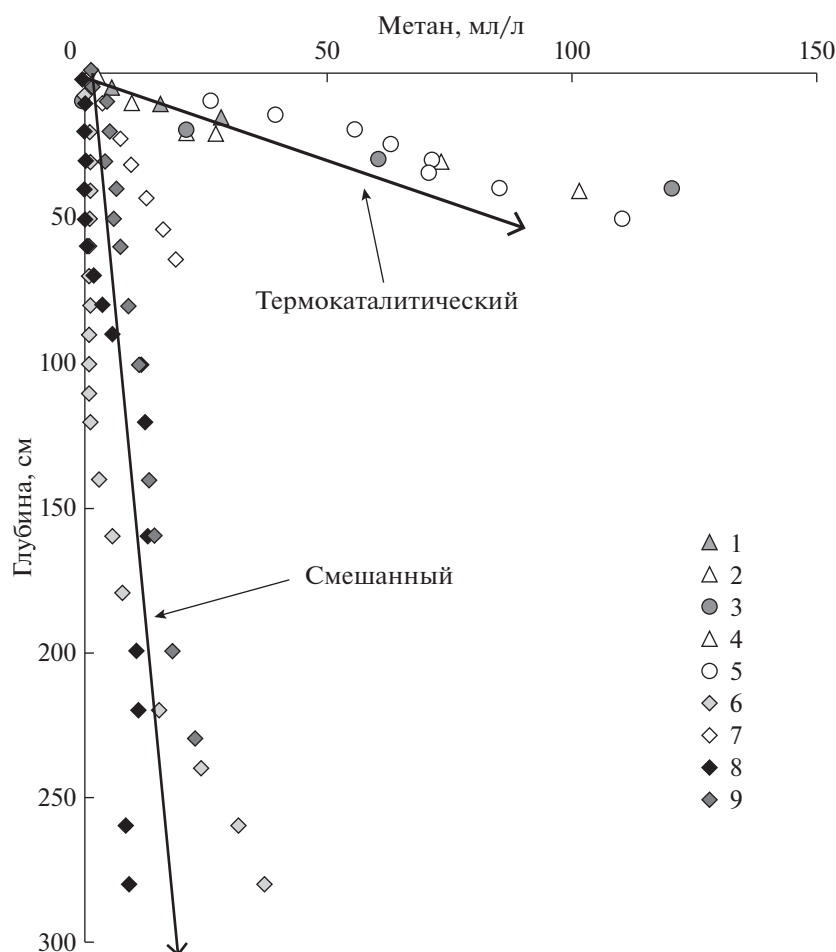


Рис. 5. Концентрационные профили метана в осадках ПБ.
1 – 2010 St 10 GC-1; 2 – 2010 St 10 GC-2; 3 – 2012 St5 BC-10; 4 – 2012 St5 GC-4; 5 – 2014 St1 GC-3; 6 – 2006 St 63 BC-1;
7 – 2009 St 15 GC-1; 8 – 2009 St 15 GC-2; 9 – 2012 St4 GC-3.

каталитический этан, причем в больших количествах и метан, характеризующийся типичными для микробного метана низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$.

В термогенном и смешанном газе гомологи метана представлены в основном этаном. Пропан и бутаны присутствуют в следовых количествах, что связано с процессом их биodeградации.

Работа выполнена в соответствии с госзаданиями ИГХ СО РАН № 0350-2014-0003, ЛИН СО РАН № 0345-2014-0009, ГИН РАН № 0135-2014-0035, при поддержке программы 4 фундаментальных исследований ОНЗ РАН и проектов № 24404026, № 26303021 Японского общества содействия развитию науки (JSPS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях в акваториях // *Океанология*. 1987. Т. 37. № 5. С. 861–862.

Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. Генетические типы метана озера Байкал // *ДАН*. 2006. Т. 411. № 5. С. 672–675.

Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В. и др. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // *ДАН*. 2003. Т. 393. № 6. С. 822–826.

Высокоразрешающая осадочная запись по керну глубоководного бурения на Посольской банке в озере Байкал (BDP-99) // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 2. С. 163–193.

Кузьмин М.И., Карabanов Е.П., Капай Т. и др. Глубоководное бурение на Байкале — основные результаты // *Геология и геофизика*. 2001 Т. 42. № 1–2. С. 8–34.

Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф. и др. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // *ДАН*. 1998. Т. 362. № 5. С. 141–143.

Манакон А.Ю., Хлыстов О.М., Хачикубо А., Огиенко А.Г. Физико-химическая модель образования газовых гидратов с различным структурным типом на грязевом вулкане К-2 (Кукуйский каньон, озеро Байкал) // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54. № 4. С. 615–625.

- Намиот Ю.А.* Растворимость газов в воде (справочное пособие). М.: Недра, 1991. 167 с.
- Намсареев Б.Б., Дулов Л.Е., Соколова Е.Н., Земская Т.И.* Бактериальное образование метана в донных осадках озера Байкал // Микробиология. 1995. Т. 64. № 3. С. 411–417.
- Bernard B.B., Brooks J.M., Sackett W.M.* Natural gas seepage in the Gulf of Mexico // *Earth Planet Sci. Lett.* 1976. V. 31. № 1. P. 48–54.
- BDP-99 Baikal Drilling Project Members. A new Quaternary record of regional tectonic, sedimentation and paleoclimate changes from drill core BDP-99 at Posolskaya Bank, Lake Baikal // *Quaternary International*. 2005. V. 136. P. 105–121.
- Granin N.G., Makarov M.M., Kucher K.M., Gnatovsky R.Y.* Gas seeps in Lake Baikal-detection, distribution, and implications for water column mixing // *Geo-Marine Letters*. 2010. V. 30. № 3–4. P. 399–409.
- Hachikubo A., Khlystov O., Manakov A. et al.* Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data // *Geophys. Res. Lett.* 2009. V. 36. L18504. doi 10.1029/2009GL039805
- Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A. et al.* Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // *Geo-Marine Letters*. 2010. V. 30. № 3–4. P. 321–329.
- Hachikubo A., Yanagawa K., Tomaru H. et al.* Molecular and Isotopic Composition of Volatiles in Gas Hydrates and in Sediment from the Joetsu Basin, Eastern Margin of the Japan Sea // *Energies*. 2015. V. 8. № 6. P. 4647–4666. doi 10.3390/en8064647
- James A.T., Burns, B.J.* Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 1984. V. 68. P. 957–960.
- Katz B. J., Narimanov A., Huseinzadeh R.* Significance of microbial processes in gases of the South Caspian basin // *Marine and Petroleum Geology*. 2002. V.19. № 6. P. 783–796.
- Khlystov O., De Batist M., Shoji H. et al.* Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2013. V. 62. P. 162–166.
- Kida M., Khlystov O., Zemskaya T. et al.* Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33. L24603. doi 10.1029/2006GL028296
- Milkov A.V.* Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings // *Org. Geochem*. 2005. V 36. № 5. P. 681–702.
- Naudts L., Khlystov O., Granin N. et al.* Stratigraphic and structural control on the distribution of gas hydrates and active gas seeps on the Posolsky Bank, Lake Baikal // *Geo-Marine Letters*. 2012. V. 32. № 5-6. P. 395–406.
- Pimenov N.V., Kalmychkov G.V., Veryasov M.B. et al.* Microbial Oxidation of Methane in the Sediments of Central and Southern Baikal // *Microbiology*. 2014. V. 83. № 6. P. 773–781.
- Sassen R., MacDonald I.R.* Hydrocarbons of experimental and natural gas hydrates, Gulf of Mexico continental slope // *Org. Geochem*. 1997. V. 26. № 3-4. P. 289 – 293.
- Scholz C.A., Hutchinson D.R.* Stratigraphic and structural evolution of the Selenga Delta Accommodation Zone, Lake Baikal Rift, Siberia // *Int. J. Earth Sci.* 2000. V. 89. № 2. P. 212–228.
- Vandrer C., Cramer B., Gerling P., Winsemann J.* Natural gas formation in the western Nile delta (Eastern Mediterranean): Thermogenic versus microbial // *Organic Geochemistry*. 2007. V. 38. № 4. P. 523–539
- Zemskaya T.I., Lomakina A.V., Mamaeva E.V. et al.* Bacterial communities in sediments of Lake Baikal from areas with oil and gas discharge // *Aquatic Microbial Ecology*. 2015. V. 76. № 2. P. 95–109.