

УДК 551

## ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ГРЯЗЕВОМ ВУЛКАНЕ КЕДР, ЮЖНАЯ КОТЛОВИНА ОЗЕРА БАЙКАЛ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2023 г. А. А. Крылов<sup>a, b, c, \*</sup>, О. М. Хлыстов<sup>b, \*\*</sup>, П. Б. Семёнов<sup>a, \*\*\*</sup>,  
А. К. Сагидуллин<sup>d</sup>, С. А. Малышев<sup>a</sup>, С. В. Букин<sup>b</sup>,  
О. Н. Видищева<sup>e</sup>, А. Ю. Манаков<sup>d</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>f, g</sup>

<sup>a</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов  
Мирового океана им. акад. И.С. Грамберга (ВНИИОкеангеология),  
Английский просп., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

<sup>b</sup>Лимнологический институт СО РАН,  
ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033 Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Наук о Земле,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>d</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>e</sup>Геологический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

<sup>f</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
просп. Советский, 18, Кемерово, 650000 Россия

<sup>g</sup>Институт катализа им. Борескова СО РАН,  
просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: akrylow@gmail.com

\*\*e-mail: khloleg45@yandex.ru

\*\*\*e-mail: petborsem@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

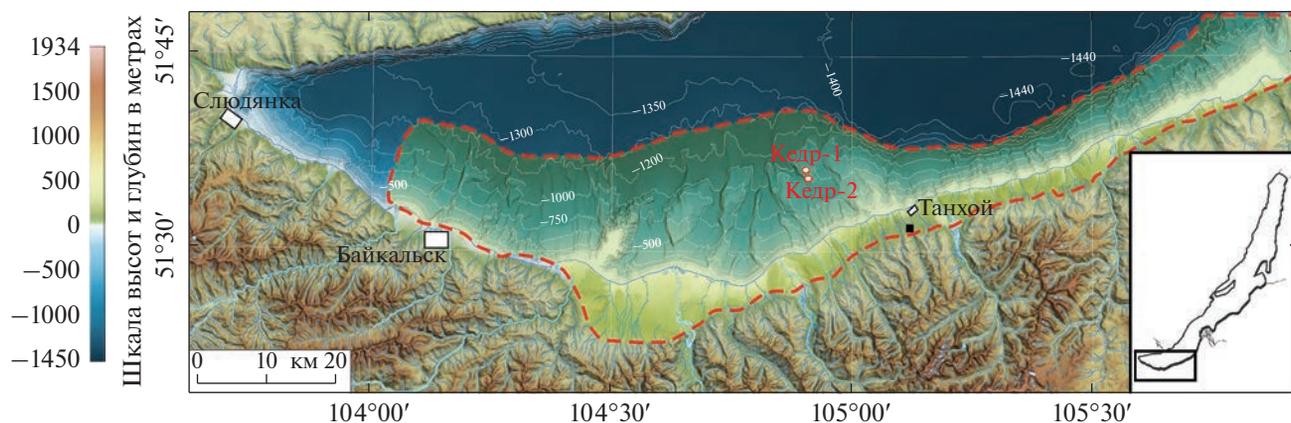
Выходы угленосной танхойской свиты олигоцен-плиоценового возраста прослеживаются вдоль южного берега озера Байкал и погружаются под его Южную котловину, в которой обнаружено несколько гидратоносных зон фокусированной разгрузки углеводородных флюидов. Для проверки гипотезы о том, что источниками углеводородных газов в указанных зонах могут быть угли танхойской свиты нами были собраны образцы углей из обнажения “Шахтерская горка”. Эксперимент по газогенерации из отобранных образцов производился в специальном автоклаве при температуре 90°C в течение восьми месяцев. В настоящей работе представлены результаты данного исследования, подтвердившие важную роль процессов газогенерации из углей в формировании флюидов грязевого вулкана Кедр. Дальнейшая миграция газов сопровождалась биодеградацией и формированием вторично-микробного метана за счет CO<sub>2</sub>-редукции. Это явилось одной из причин наблюдаемого изотопного облика углерода в метане (тяжелее –50‰ VPDB) и углекислом газе (положительные значения), отобранных из приповерхностных осадков и гидратов грязевого вулкана Кедр, а также значительного обогащения аутигенных сидеритов тяжелым изотопом <sup>13</sup>C.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, грязевые вулканы, углекислый газ, вторично-микробный метан, озеро Байкал, биодеградация, угли, танхойская свита, сидерит.

DOI: 10.31857/S0024497X23700283, EDN: MNOQDZ

Газогидратоносный грязевой вулкан Кедр-1 и гидратный холм Кедр-2 (в дальнейшем – структуры Кедр-1 и -2) были открыты в 2015 и 2016 гг. соответственно в результате геолого-геофизических исследований в Южной котловине озера Байкал

[Хлыстов и др., 2018; Khlystov et al., 2018, 2019; Minami et al., 2018]. Эти структуры находятся на водораздельной части одного из останцов древней поверхности дна озера на глубине 570–640 м в 9 км от берега [Хлыстов и др., 2018] (рис. 1).



**Рис. 1.** Положение грязевого вулкана Кедр-1 и гидратного холма Кедр-2 в Южной котловине озера Байкал, из работы [Хлыстов и др., 2018] с изменениями.

Красной пунктирной линией показана предполагаемая площадь распространения отложений танхойской свиты. Белые прямоугольники – населенные пункты. Черный прямоугольник место отбора проб углей на обнажении “Шахтерская горка”.

Уникальность структур Кедр-1 и -2 определяется комплексом факторов: сонахождением газовых гидратов кристаллических структур I и II [Манаков и др., 2021; Nachikubo et al., 2020], необычным молекулярным и изотопным составом газовой смеси [Nachikubo et al., 2020], а также чрезвычайно тяжелым значением  $\delta^{13}\text{C}$  аутигенных сидеритов из приповерхностных осадков [Krylov et al., 2018]. Метан из газовых гидратов ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-47.8$  до  $-44.0\text{‰}$  VPDB) и осадков ( $>-50\text{‰}$  VPDB в осадках глубже 50 см ниже поверхности дна – смнпд) структур Кедр-1 и -2 [Манаков и др., 2021; Nachikubo et al., 2020; Minami et al., 2018], отличается более высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  от большинства других гидратоносных областей фокусированной разгрузки углеводородных флюидов озера Байкал, в которых значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана легче  $-55\text{‰}$  VPDB [Nachikubo et al., 2010, 2020; Krylov et al., 2010]. Близкий изотопный состав метана обнаружен лишь в гидратоносном сипе “Посольская банка”, расположенном в зоне влияния дельты реки Селенга [Калмычков и др., 2017]. В пределах озера есть еще несколько сипов, связанных с зонами разгрузки нефти, либо гидротермальными источниками, в которых метан имеет значения  $\delta^{13}\text{C}$  тяжелее  $-50\text{‰}$  (например, Горевый Утес, бухта Фролиха, бухта Змеиная) [Калмычков и др., 2006, 2019, 2020; Nachikubo et al., 2023].

Ранее было установлено, что в гидратоносных сипах и грязевых вулканах озера Байкал углеводородные газы формируются в результате деятельности микроорганизмов в диагенезе, либо благодаря деструкции керогена на ранних стадиях катагенеза [Калмычков и др., 2006; Павлова и др., 2014; Nachikubo et al., 2010, 2020; Krylov et al., 2010; Lomakina et al., 2018; Zemskaya et al., 2010]. Однако, природа метана в структурах Кедр-1 и -2 до

конца не установлена. Предполагается, что он может иметь как катагенетический, так и биодиагенетический генезис [Nachikubo et al., 2020, 2023]. Также было высказано предположение, что источником газов в структурах Кедр-1 и -2 являются угленосные олигоцен-плиоценовые отложения танхойской свиты [Хлыстов и др., 2018; Minami et al., 2018] с угольными пластами мощностью от 0.6 до 8.8 м [Рассказов и др., 2014]. Ее выходы закартированы в ряде участков южного берега озера Байкал и прослеживаются на некоторое расстояние вглубь озера, однако, точная глубина залегания угленосных пластов в районе структур Кедр-1 и -2 не установлена [Рассказов и др., 2014; Хлыстов и др., 2018].

Газы в угольных пластах могут генерироваться либо микроорганизмами [Inagaki et al., 2015; Lloyd et al., 2021; Maayumi et al., 2016], либо за счет воздействия высоких температур в катагенезе [Rice, 1993; Tang et al., 1996; Payne, Ortoleva, 2001], либо благодаря обоим процессам [Golding et al., 2013; Milkov, 2021; Whiticar, 1996]. При этом масштабы газогенерации бывают настолько значительными, что, начиная с 1980-х годов прошлого века осуществляется промышленная добыча такого метана [Гресов и др., 2009; Coalbed methane ..., 1999; Golding et al., 2013]. Задача настоящего исследования заключается в экспериментальной проверке гипотезы о том, что важным источником метана для структур Кедр-1 и -2 являются угленосные пласты танхойской свиты.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы углей для эксперимента были отобраны на обнажении “Шахтерская горка”, расположенном на левом берегу р. Осиновка (см. рис. 1).



**Рис. 2.** Точки отбора углей из угленосных пластов танхойской свиты на обнажении “Шахтерская горка”. Номерами показаны угольные пласты и точки отбора образцов. На правом рисунке показана увеличенная точка отбора 2.

На склоне обнажаются три наклонных слоя угля (рис. 2), представленных, в основном, витринитом [Хлыстов и др., 2021]. Для эксперимента были использованы образцы из точек 2 и 3 (см. рис. 2). Кроме того, был проведен технический анализ состава углей из точки 2, а также из грунтовой колонки 56, отобранной в Южной котловине озера Байкал восточнее структур Кедр-1 и -2 на глубине 900 м [Хлыстов и др., 2021].

Образцы углей из точек 2 и 3 массой по 100 г каждый измельчили до фракции менее 10 мм и поместили в два автоклава объемом 0.2 л. Образцы заняли половину этого объема. После этого их четыре раза “промыли” гелием до остаточного давления 6–7 бар, нагрели и держали при постоянной температуре 90°C в течение 248 дней.

После окончания эксперимента полученная газовая смесь была перепущена через специальные клапаны в автоклавах в предварительно вакуумированные виалы объемом 10 мл с помощью криоконцентратора. Далее, пробы были направлены в лаборатории ВНИИОкеангеология и Казанского государственного университета для изучения их молекулярного и изотопного ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$ ) составов, соответственно. Также был определен изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  в образце углей из т. 3 до начала эксперимента и после его окончания.

Анализ молекулярного состава газовой смеси включал определение метана и углеводородных газов состава  $\text{C}_2\text{--C}_5$  (этан, этилен, пропан, пропилен, *i*-бутан, *n*-бутан, бутен-1 + *i*-бутилен, *i*-пентан, *n*-пентан). Пробу газа вводили в газовый хроматограф Shimadzu GC 2014 при помощи многоходового газового крана Valco с вакуумируемой дозирующей петлей. Разделение углеводородных компонентов осуществляли на капиллярной колонке Restek™ Rt-Alumina BOND/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (внутренний диаметр 0.53 мм, длина 50 м, тол-

щина неподвижной фазы 10  $\mu\text{m}$ ) при температуре 100°C. Разделенные компоненты регистрировали при помощи пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Неопределенность инструментальных измерений методом газовой хроматографии не превышала 5%. Для калибровки метода использовали сертифицированные газовые смеси (ГЭТ 154-2001, ГОСТ 8.578-2002). Для последующих изотопных измерений углеводородные компоненты газовой смеси концентрировали при помощи модифицированной системы криоконцентрирования в жидком азоте МКУБ.418311.058 ПС (“Криохром”), включающей систему дегидратации газовой смеси, на базе нафтионового осушителя (Perma Pure, MD-050-12S-1), согласно рекомендациям из работы [Popp et al., 1995].

Изотопные исследования углерода и водорода метана, углерода этана и углекислого газа в газовых смесях проведены на изотопном масс-спектрометре Delta V Plus (ThermoFisher Scientific, Германия). Разделение газовых смесей и подготовка осуществлялась с помощью приставки газового хромато-масс-спектрометра TRACE 1310 (ThermoFisher Scientific, Германия) сопряженно с квадрупольным масс-детектором ISQ (ThermoFisher Scientific, США), соединенном с изотопным масс-спектрометром посредством интерфейсного блока GC Isolink. Точность измерения составила 0.1‰ для изотопов углерода и 0.6‰ для изотопов водорода.

Для образцов углей из точки 2 и станции 56 определялась влага воздушно-сухого угля ( $W^a$ ) по ГОСТ 3350-2015, зольность без общей влаги ( $A^d$ ) — по ГОСТ Р 55661–2013, выход летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V^{dal}$ ) — по ГОСТ Р 55660–2013, определение серы — по ГОСТ 8606–2015 (метод Эшка), содержание углерода и водорода — по ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625Ж1996). Кроме

**Таблица 1.** Молекулярный состав газов, выделенных в результате эксперимента

Образец	Метан CH <sub>4</sub>	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Этилен C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Пропилен C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<i>i</i> -бутан <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -бутан <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -бутилен + + бутен-1 <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> -пентан <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -пентан <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> /(C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> )
т. 2	294.73	2.35	8.61	0.44	1.25	0.02	0.02	0.75	0.30	0.01	919.24	2.79	105.86
т. 3	331.48	8.28	13.68	2.56	1.63	0.03	0.07	0.51	0.52	0.10	1099.90	10.84	30.58

Примечание. Содержания в ppm.

**Таблица 2.** Изотопный состав газовой смеси

Образец	δ <sup>13</sup> C–CH <sub>4</sub> , ‰, VPDB	δD–CH <sub>4</sub> , ‰, VSMOW**	δ <sup>13</sup> C–C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ‰, VPDB*	δ <sup>13</sup> C–C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , ‰, VPDB*	δ <sup>13</sup> C–CO <sub>2</sub> , ‰, VPDB	Δ (δ <sup>13</sup> C– C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> –δ <sup>13</sup> C–CH <sub>4</sub> )
т. 2	–44.2	–247	–38.5	–43.2	–18.9	5.7
т. 3	–47.5	–312	–	–	–17.5	–

Примечание. \* – низкий сигнал, \*\* – очень низкий сигнал.

**Таблица 3.** Результаты технического анализа и элементного состава образцов углей, %

№ обр.	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	S <sub>общ</sub>	N + O
				на daf			
ст. 56	9.3	13.0	61.0	70.25	6.66	0.77	22.32
т. 2	8.3	13.8	55.3	71.30	5.59	0.75	22.36

того, определялся химический состав золы методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6500 DUO, Thermo Scientific, the UK) и лазерным пробоотбором (лазерный гравер UP 266 Macro, New Wave Research, the USA). Анализы проведены в Федеральном исследовательском центре угля и углехимии СО РАН (Кемерово).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования молекулярного и изотопного состава газов, полученных в эксперименте, приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Основными газами ожидаемо явились CO<sub>2</sub> (919.24 ppm в т. 2 и 1099 ppm в т. 3) и CH<sub>4</sub> (294.73 ppm в т. 2 и 331.48 ppm в т. 3). Были также обнаружены этан,

этилен, пропан, пропилен, *i*-бутан, *n*-бутан, *i*-пентан и *n*-пентан. Отношения C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>) достаточно низкие: 105.86 в т. 2 и 30.58 в т. 3 (см. табл. 1).

Результаты изотопных измерений газовой смеси, полученной в эксперименте (см. табл. 2), можно считать надежными только для углерода метана и CO<sub>2</sub>, значения δ<sup>13</sup>C которых составили –44.2‰ и –18.9‰ VPDB, соответственно, для точки 2, и –47.5‰ и –17.5‰ VPDB, соответственно, для точки 3. При определении величины δD–CH<sub>4</sub> был получен очень низкий сигнал, поэтому к изотопным значениям, составляющим –247‰ VSMOW для точки 2 и –312‰ VSMOW для точки 3, следует относиться с осторожностью.

Изотопный состав δ<sup>13</sup>C образца угля из т. 3 до начала эксперимента составил –26.2‰, а после завершения эксперимента –25.4‰ VPDB, то есть образец угля стал изотопно тяжелее на 0.8‰.

Результаты технического анализа и элементного состава образцов углей приведены в табл. 3, из которой следует, что угли являются малосернистыми и среднезольными. Значения выхода летучих веществ достаточно высокие, что типично для бурых углей. Химический состав золы образцов показан в табл. 4. Согласно этим данным, зола в угле из станции 56 является известковой, а из точки 2 – высокоглиноземной. В обоих случаях, отношение кремнезема к глинозему меньше двух,

что характерно для преобладания минералов каолиновой группы и органоминеральных соединений. Данный вывод подтверждается высокими содержаниями каолинита и диккита (до 80%) в породах танхойской свиты [Рассказов и др., 2014]. Отношение  $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  превышает 1, что свидетельствует о формировании материала в аэробных условиях, типичных для низинных болот.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Газы в условиях диа- и катагенеза.** В зонах фоксированной разгрузки углеводородных флюидов распределение значений стабильных изотопов ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$ ) в газах подчиняется определенной зональности, связанной с особенностями фракционирования при их генерации и окислении, что было подробно описано в ряде работ [Кулешов, 2001; Abrams, 2005; Galimov, 2006; Whiticar, 1999 и др.].

В условиях катагенеза величины  $\delta^{13}\text{C}$  в метане, как правило, тяжелее  $-55\text{‰}$ , а в углекислом газе составляют около  $-25\text{‰}$  VPDB. В диагенезе увеличение диапазона фракционирования изотопов объясняется активным участием микроорганизмов, утилизирующих преимущественно легкие изотопы  $^{12}\text{C}$ . Это приводит к более существенному различию значений  $\delta^{13}\text{C}$  для пары  $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ , особенно в зоне генерации метана, где  $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$  обычно легче  $-55\text{‰}$ , а  $\delta^{13}\text{C}\text{--DIC}$  (dissolved inorganic carbon – растворенный неорганический углерод) – тяжелее  $0\text{‰}$ . Когда мигрирующий метан достигает зоны анаэробного окисления, его легкие изотопы  $^{12}\text{C}$  переходят в бикарбонат-ион, смещая, тем самым, изотопный облик пула растворенного неорганического углерода к значениям легче  $-25\text{‰}$ , тогда как остаточный метан обогащается тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ . Поскольку продукты природных процессов могут смешиваться и/или иметь региональные особенности, приведенные выше “классические” граничные значения  $\delta^{13}\text{C}$  не всегда строго разделяют генетические типы газов, вследствие чего могут наблюдаться значительные наложения классификационных полей [Abrams, 2005; Milkov, Etiope, 2018].

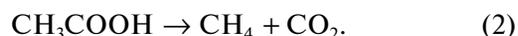
Считается, что в условиях диагенеза важнейшим источником водорода метана является вода [Balabane et al., 1987; Sugimoto, Wada, 1995; Whiticar, 1999]. Отсюда становится понятной причина различия величин  $\delta\text{D}$  в метане, генерируемом в морских и пресноводных условиях: если в морях значение  $\delta\text{D}\text{--H}_2\text{O}$  составляет около  $0\text{‰}$  SMOW, то в поровой воде структур Кедр-1 и -2 значения  $\delta\text{D}\text{--H}_2\text{O}$  варьируют между  $-110$  и  $-137\text{‰}$  SMOW [Minami et al., 2018]. В обстановках катагенеза, однако, углеводороды формируются за счет поступления водорода и углерода непосредственно

**Таблица 4.** Результаты анализа химического состава зольных продуктов, %

Элемент	Станция 5б	т. 2
TiO <sub>2</sub>	0.57 ± 0.03	1.53 ± 0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.9 ± 0.3	33.0 ± 0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0 ± 0.4	7.4 ± 0.3
MnO	1.47 ± 0.07	0.29 ± 0.03
CaO	19.9 ± 0.6	7.8 ± 0.7
MgO	3.28 ± 0.12	0.97 ± 0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17 ± 0.016	–
S	9.6 ± 0.4	6.5 ± 0.24
Na <sub>2</sub> O	0.36 ± 0.03	–
K <sub>2</sub> O	1.38 ± 0.08	1.29 ± 0.12
SiO <sub>2</sub>	28.7 ± 0.6	42.2 ± 2.4
Zn	–	–
CaO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53	1.05
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	1.28

из разрушающегося керогена. При этом количество водорода в керогене III типа (включая угли) относительно невелико, что лимитирует объем генерируемых продуктов. Присутствие воды, имеющей в условиях катагенеза разную природу (элизонная, глубинная, остатки поровой и т.д.), дает дополнительный источник водорода и позволяет значительно увеличивать потенциал генерации углеводородов и углекислого газа [Seewald, 2003]. При микробном окислении метана в верхней части разреза происходит его обогащение тяжелым изотопом D за счет кинетического изотопного эффекта.

**Газы структур Кедр-1 и -2.** Изотопный облик газов, отобранных из приповерхностных осадков структур Кедр-1 и -2 методом “хэдспейс”, был описан в работе [Nashikubo et al., 2020].  $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$  обедняются тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  в направлении поверхности дна озера. В большинстве случаев в разрезах ниже уровня 50 см ниже поверхности дна (смнпд) величины  $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$  тяжелее  $-50\text{‰}$  VPDB, а  $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$  тяжелее  $+2\text{‰}$  VPDB. Положительные значения  $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$ , как правило, являются следствием диагенетической метаногенерации, когда в результате  $\text{CO}_2$ -редукции (уравнение 1) либо диспропорционирования ацетата (уравнение 2) происходит существенное разделение изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  между метаном и углекислым газом:



В верхней части некоторых разрезов структур Кедр-1 и -2 (выше 50 смнпд) значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  легче  $-55\%$ , что может быть свидетельством его микробной генерации. Из-за низких концентраций акцепторов электронов в поровых водах Байкала, сульфат-, нитрат- и железо-редукторы совместно с окислителями метана, по-видимому, не могут в конкурентной борьбе полностью лишить доступа метаногенных микроорганизмов к водороду и ацетату, как это происходит в верхних слоях отложений морских экосистем. Поэтому в Байкале процессы анаэробного окисления метана и генерации метана в различных пропорциях могут протекать совместно в одних и тех же слоях, в том числе очень близко к поверхности дна [Zemskaya et al., 2010]. В ряде разрезов структур Кедр-1 и -2 наблюдается утяжеление величин  $\delta^{13}\text{C}$  в приповерхностных слоях ( $\sim 10-20$  смнпд), что является следствием потребления легких изотопов  $^{12}\text{C}$  при окислении метана, однако, не за счет процессов сульфат-редукции, а, скорее всего, благодаря восстановлению соединений железа, марганца или азота [Lomakina et al., 2020].

Таким образом, в структурах Кедр-1 и -2 грунтовыми трубками вскрыты разрезы, в которых ниже 50 смнпд наблюдается сонахождение метана с катагенетической изотопной “меткой” ( $\delta^{13}\text{C}$  тяжелее  $-50\%$  VPDB,  $\delta\text{D}$  достигает величины  $-273\%$  VSMOW [Nachikubo et al., 2020], что тяжелее, чем в других гидратоносных структурах озера [Nachikubo et al., 2023]) и углекислого газа с диагенетической изотопной “меткой” ( $\delta^{13}\text{C}$  – положительные). Такая ситуация может быть теоретически объяснена различными моделями, среди которых наиболее вероятны следующие две.

1) В смеси из миграционного катагенетического и “местного” диагенетического метана преобладает первый, однако, для углекислого газа ситуация обратная – доминирует его диагенетическая разность. “Вымывание” катагенетического  $\text{CO}_2$  может происходить за счет карбонатообразования в путях миграции, а формирование изотопного облика диагенетического  $\text{CO}_2$  – благодаря генерации метана *in situ*.

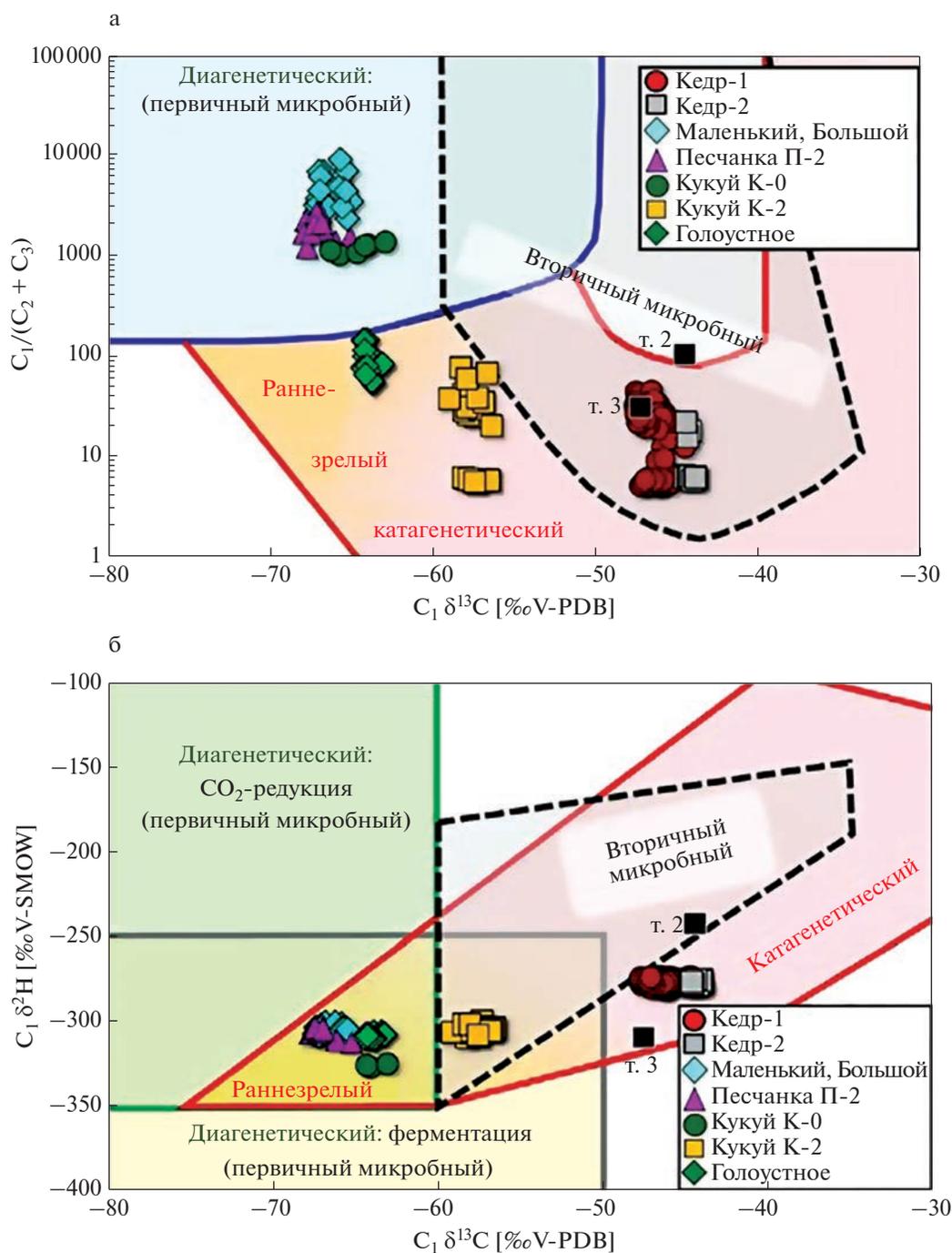
2) В газовой смеси преобладает вторичный метан, сформированный путем микробной  $\text{CO}_2$ -редукции в обстановках раннего катагенеза (при температурах менее  $80-90^\circ\text{C}$ ), что объясняет также тяжелый изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  углекислого газа, имеющего в таком случае, как и метан, миграционный генезис [Milkov, 2011; Nachikubo et al., 2020]. При этом важную роль может играть газогенерация из углей, предшествующая формированию вторичного метана. Вторая модель представляется нам более логичной, что было, в частности, показано в работе [Nachikubo et al., 2020].

**Эксперимент по газогенерации.** Для проверки второй модели мы провели эксперимент по газогенерации из углей. В молекулярном составе полученной газовой смеси преобладает углекислый газ (см. табл. 1), что является типичным случаем для бурых углей, катагенетическое преобразование которых сопровождается отщеплением значительного количества периферических функциональных карбоксильных групп.

Измеренный изотопный состав углерода метана, выделенного из углей в эксперименте ( $-44.2$  и  $-47.5\%$  VPDB, см. табл. 2), практически полностью совпадает с таковым в газах из структур Кедр-1 и -2 (тяжелее  $-50\%$  VPDB в пробах, полученных методом “хэд спэйс”, и от  $-47.8$  до  $-44.0\%$  VPDB в газовых гидратах [Nachikubo et al., 2020]). Значения  $\delta\text{D}-\text{CH}_4$  у образца т. 2 ( $-247\%$  VSMOW) изотопно-тяжелее, а у образца т. 3 ( $-312\%$  VSMOW) изотопно-легче чем в гидратном газе (между  $-272.8$  и  $-280.5\%$  VSMOW [Nachikubo et al., 2020]) и газе, отобранном методом “хэд спейс” (между  $-270$  и  $-300\%$  VSMOW [Nachikubo et al., 2020]), из структур Кедр-1 и -2. Возможно, это связано с очень низким сигналом для  $\delta\text{D}$ , полученным при выполнении изотопных измерений (см. табл. 2).

На рис. 3 хорошо видно, что изотопные составы ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$ ) метана, отобранного из осадков структур Кедр-1 и -2, и выделенного из углей в образцах т. 2 и т. 3, близки друг к другу и отличаются от метана из других гидратоносных сипов и грязевых вулканов озера Байкал. Таким образом, результаты эксперимента показали, что источником метана в структурах Кедр-1 и -2 действительно могли быть угли танхойской свиты.

Эксперимент был проведен при высокой температуре ( $90^\circ\text{C}$ ), что подразумевает отсутствие влияния микробов на газогенерацию. На рис. 3а видно, что точки 2 и 3 попали в зону пересечения полей вторичного микробного метана и катагенетического метана. На рис. 3б в зону наложения указанных полей попала лишь т. 2. Для уточнения генезиса в таком случае предлагается использовать пару  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  [Milkov, Etiope, 2018], которая однозначно указывает на катагенетическое происхождение для “угольных газов” точки 2 и 3. Известно, что максимальное количество газов, необходимое для функционирования зон фокусированной разгрузки УВ флюидов, производится углями именно в катагенезе [Milkov, 2021]. В тоже время газы структур Кедр-1 и -2 преимущественно классифицируются как вторично-микробные. Таким образом, “угольные газы” вероятнее всего являются предшественниками сформированных позже вторично-микробных. Поскольку генерация углеводородов в катагенезе представляет собой длительный геологический процесс, связанный с разрушением молекуляр-



**Рис. 3.** Положение газов, выделенных из углей танхойской свиты в результате эксперимента (т. 2 и т. 3 – черные квадраты), на диаграммах  $C_1/(C_2 + C_3) - \delta^{13}C - CH_4$  (а) и  $\delta D - CH_4 - \delta^{13}C - CH_4$  (б). Для сравнения на диаграмме приведены составы гидратных газов из структур Кедр-1 и -2, а также других типов и грязевых вулканов озера Байкал, из работы [Nashikubo et al., 2020] с изменениями. Поля генетических типов метана – из работы [Milkov, Etiope, 2018].

ных связей в керогене (в нашем случае, в основном, в углях), а эксперимент длился лишь чуть больше восьми месяцев, мы полагаем, что значительная доля выделившихся газов была десорбирована из углей. Однако газы, сорбированные уг-

лями танхойской свиты, изначально могли генерироваться из них же в условиях катагенеза, о чем свидетельствует изотопный “облик” полученных в эксперименте метана, этана и углекислого газа. С другой стороны, облегчение изотопного состава

ва  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$  образца точки 3 угля на 0.8‰ (с –26.2 до –25.40‰ VPDB) могло быть следствием его деструкции при термогенном формировании метана, его гомологов и углекислого газа во время эксперимента.

Важно отметить, что в качестве маркера типа керогена, из которого генерируются газы, часто используются изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  в метане и этане [Whiticar, 1996; Milkov, 2021]. Данный эмпирический подход считается наиболее перспективным [Milkov, 2021], однако, он не является в достаточной степени апробированным из-за разных точек зрения о величинах разделения значений  $\delta^{13}\text{C}$  между  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , произведенных керогеном I/II (преимущественно “морское” ОВ) и III (гумусовое ОВ, включая угли) типов. В качестве примера можно привести два мнения: 1) средняя величина  $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$  для керогена III типа (около 6‰) меньше, чем для керогена I/II типа (около 11‰) [Whiticar, 1996]; 2) средняя величина  $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$  для керогена III типа (около 22‰) больше, чем для керогена I/II типов (около 6‰) [Milkov, 2021]. В нашем эксперименте разница между значениями  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  в образце угля из т. 2 небольшая (5.7‰, см. табл. 2), однако, следует иметь в виду, что при измерениях был зафиксирован низкий уровень сигнала для  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$ , что может быть причиной погрешности, хотя и вряд ли существенной. Если результаты измерения изотопии угольных газов из т. 2 (см. табл. 2) поместить на известную генетическую диаграмму  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4-\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$ , используемую для разделения газов, продуцируемых керогеном I/II и III типов [Milkov, 2021], то наш образец попадает в поле, соответствующее керогену I/II типов. Это противоречит тому, что в реальности газы были выделены в эксперименте из углей. Ранее отмечалось [Milkov, 2021], что указанная генетическая диаграмма дает хорошее разделение источников для термогенных газов средней и высокой зрелости, тогда как изученные нами газы, продуцируемые из бурых углей, менее зрелые. По крайней мере, об этом свидетельствует значение  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  в нашем образце (см. табл. 2), поскольку подобные изотопно-легкие величины типичны именно для незрелых термогенных угольных газов [Milkov, 2021].

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  углекислого газа, выделенного из образцов углей в эксперименте (см. табл. 2), соответствуют типичным величинам  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  угольных пластов [Гресов и др., 2009; Golding et al., 2013], хотя и тяжелее средних значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ , формируемого из керогена в условиях катагенеза [Galimov, 2006]. Можно предположить, что с учетом газогенерации из рассеянного

органического вещества, значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ , генерируемого в катагенезе из угленосных отложений танхойской свиты, варьируют около величины –20‰ VPDB. В тоже время в приповерхностных осадках структур Кедр-1 и -2 изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  меняется в диапазоне от –20 до +30‰ VPDB, что в целом соответствует присутствию газов, сформированных в диагенезе и катагенезе, а также вторичных биодеградированных газов [Nachikubo et al., 2020; Milkov, 2011], причем последний тип преобладает.

#### Формирование вторично-микробного метана.

Важнейшим различием диагенетических и катагенетических процессов является высокая активность микроорганизмов в первом случае, и практически полное ее затухание во втором. Как правило, это происходит при температурах около 50°C и приводит к смене механизмов генерации углеводородов [Seewald, 2003]. Процессы биодегradации и формирования вторичного метана возможны в обстановках катагенеза при температурах, не превышающих 80°C [Head et al., 2003; Milkov, 2011, 2020]. Одна из гипотез, проясняющих наличие процессов биодегradации в одних резервуарах углеводородов, и отсутствие в других, связана с, так называемым, эффектом “палеопастеризации”. Если толща при погружении “пересекла” критическую температуру, составляющую 80°C [Head et al., 2003], а потом в результате тектонической инверсии оказалась в условиях с температурами ниже 80°C, то процессы биодегradации, как правило, отсутствуют. Если же критическая температура не была достигнута, то микроорганизмы могут восстанавливать свою активность. При определенных обстоятельствах, однако, данные граничные условия могут нарушаться, как, например, в зоне субдукции желоба Нанкай, где обнаружены гипертермофильные микроорганизмы, разлагающие ацетат при температурах до 120°C [Heuer et al., 2020]. Мы полагаем, что активная газогенерация из углей танхойской свиты, являющейся существенным источником флюидов для структур Кедр-1 и -2, могла происходить (и, вероятно, происходит сейчас) при температурах от 50°C и выше. В фоновых областях озера температура 50°C достигается примерно на глубинах около 850 мнпд [Poort et al., 2012]. В пределах грязевых вулканов тепловой поток выше [Golmshtok et al., 2000], поэтому положение изотермы 50°C должно располагаться ближе к поверхности дна, по сравнению с фоновыми районами.

В зоне биодегradации углекислый газ, обогащенный легким изотопом  $^{12}\text{C}$ , утилизируется микробами с формированием вторичного метана по реакции (1). Источниками водорода для восстановления углекислого газа могут быть как сами угли (включая содержащуюся в них влагу), так и катагенетические флюиды. Вследствие данного

процесса значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  в газовом флюиде, следующим в приповерхностные осадки структур Кедр-1 и -2 по ослабленным тектоническим зонам, становятся положительными.

Процессы биодеградациии в пределах зон фокусированной разгрузки углеводородных флюидов озера Байкал отмечались в ранее опубликованных работах [Калмычков и др., 2017; Nachikubo et al., 2020; Morgunova et al., 2022]. Помимо изотопных меток существование данного механизма подтверждается преобладанием метана и этана при минимальном количестве более тяжелых гомологов, поскольку алканотрофные микроорганизмы преимущественно утилизируют  $n$ -алканы  $\text{C}_{3-5}$  [Калмычков и др., 2017; Milkov, 2020]. Следует учитывать также, что в углях преобладает витринит (то есть кероген III типа), содержащий небольшое количество водорода (см. табл. 3), поэтому при газогенерации в условиях катагенеза может изначально формироваться минимальное количество гомологов метана, то есть преимущественно “сухой” газ. Смесь газов, выделенная из углей в результате эксперимента, содержит алкены (этилен, пропилен, *i*-бутилен (см. табл. 1)), наличие которых часто связывают с жизнедеятельностью микроорганизмов [Abrams, 2005]. Присутствие алкенов может косвенно указывать на активные процессы биодеградациии, ассоциированных с отложениями танхойской свиты. Очевидно, алкены могли быть только десорбированы из образцов т. 2 и т. 3, так как высокая температура проведения эксперимента является препятствием для активного функционирования микробов. Важно отметить обнаружение термофильных микроорганизмов в низкотемпературных осадках озера Байкал, ассоциированных с выходами газонасыщенных флюидов [Павлова и др., 2019; Bukin et al., 2016], что подтверждает возможность биодеградациии и формирования вторичного метана в областях распространения танхойской свиты.

Таким образом, изотопные данные свидетельствуют о том, что в приповерхностных осадках структур Кедр-1 и -2 присутствует смесь газов, имеющих разную генетическую природу. В самой верхней части разреза (выше 50 смнпд) зафиксированы диагенетические метан и углекислый газ, а также, в некоторых разрезах, заметны тренды их окисления, не связанные с сульфат-редукцией. В осадках ниже 50 смнпд преобладают миграционные метан и углекислый газ катагенетической и биодеградационной природы, с доминированием последнего типа. В меньшем количестве здесь присутствуют диагенетические  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ .

Вывод о важной роли процессов генерации вторичного метана в формировании изотопного облика  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  может быть использован для объяснения механизма кристаллизации аутиген-

ных сидеритов ( $\delta^{13}\text{C}$  тяжелее +30‰ VPDB), обнаруженных в приповерхностных осадках грязевого вулкана Кедр. Для других гидратоносных структур озера формирование сидеритов связывалось с раннедиагенетической генерацией метана в верхней части разреза [Крылов и др., 2008].

**Количество произведенного метана.** Полученные результаты позволяют дать самую приближительную оценку количества метана, произведенного углями танхойской свиты за время, равное нашему эксперименту (без учета вторично-микробного метана). Если использовать допущение о том, что мощность угольных пластов составляет 8.8 м [Рассказов и др., 2014], площадь распространения танхойского поля в южной котловине — 2380 км<sup>2</sup>, а средняя плотность бурых углей равна 1250 кг/м<sup>3</sup>, то, исходя из содержаний метана в автоклавах т. 2 и т. 3 (см. табл. 1), количество сгенерированного метана в танхойском поле может варьировать от 772 193 м<sup>3</sup> до 868 478 м<sup>3</sup>. Это эквивалентно величине 515–580 т  $\text{CH}_4$  за 248 дней. Погрешность данной оценки в значительной мере определяется тем, что мы не знаем точную мощность угольных пластов под Южной котловиной озера, их положение в разрезе и, соответственно, температурный режим газогенерации, а также не учитываем вторично-микробный метан. Тем не менее, наша оценка не противоречит сделанным ранее расчетам генерации метана для Южной и Центральной котловин озера — от 2600 до 14000 т  $\text{CH}_4$  в год [Granin et al., 2012].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопный состав метана и углекислого газа осадков и газовых гидратов в пределах структур Кедр-1 и -2 позволил предположить преобладание здесь смеси миграционных газов, имеющих катагенетическую и вторично-микробную природу, причем в качестве их возможного первичного источника указывались угленосные породы танхойской свиты.

Результаты эксперимента по газогенерации из углей показали, что выделенный метан имеет схожий изотопный состав с метаном структур Кедр-1 и -2. Таким образом, угли танхойской свиты действительно могут быть источником флюидов в указанных структурах. Обогащение  $\text{CO}_2$  тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  вероятнее всего происходило в результате формирования вторично-микробного метана при температурах ниже 80°C. Данный механизм является наиболее логичным объяснением кристаллизации сидеритов в приповерхностных осадках грязевого вулкана Кедр, аномально обогащенных тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  (> +30‰ VPDB).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензента за конструктивные замечания, улучшившие работу. Дискуссии с к.б.н. А.В. Ломакиной и д.б.н. Т.И. Земской (ЛИН СО РАН) были очень полезны для понимания процессов генерации и окисления метана в условиях раннего диаге-неза озера Байкал.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках проектов ЛИН № 0279-2021-0006, ФИЦ УУХ СО РАН № 121031500512-7 и ИНХ СО РАН № 121031700321-3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гресов А.И., Обжиров А.И., Шакиров Р.Б.* Метаноресурсная база угольных бассейнов Дальнего Востока и перспективы ее промышленного освоения. Т. 1. Владивосток: Дальнаука, 2009. 247 с.
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М.* Генетические типы метана озера Байкал // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 672–675.
- Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Хачикубо А., Хлыстов О.М.* Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал) // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 2. С. 121–129.  
<https://doi.org/10.7868/S0024497X17020057>
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Хачикубо А., Хлыстов О.М.* Углеводородные газы подводного нефтегазового проявления Горевой Утес (оз. Байкал, Россия) // Геология и Геофизика. 2019. Т. 60. № 10. С. 1488–1495.  
<https://doi.org/10.15372/GiG2019110>
- Калмычков Г.В., Hachikubo A., Покровский Б.Г. и др.* Метан с аномально высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$  из прибрежных термальных источников озера Байкал // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 515–521.  
<https://doi.org/10.31857/S0024497X20040035>
- Крылов А.А., Хлыстов О.М., Земская Т.И. и др.* Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // Геохимия. 2008. № 10. С. 1051–1062.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 2. Катагенез // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 6. С. 610–630.
- Манаков А.Ю., Хлыстов О.М., Сагидуллин А.К. и др.* Структура, морфология и состав природных газовых гидратов, отобранных на грязевом вулкане Кедр-1 (оз. Байкал) // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 6. С. 958–965.  
[https://doi.org/10.26902/JSC\\_id74424](https://doi.org/10.26902/JSC_id74424)
- Павлова О.Н., Букин С.В., Ломакина А.В. и др.* Образование углеводородных газов микробным сообществом донных осадков оз. Байкал // Микробиология. 2014. Т. 83. № 6. С. 694–702.
- Павлова О.Н., Ломакина А.В., Новикова А.С. и др.* Термофильные бактерии в донных осадках озера Байкал, ассоциированных с разгрузкой углеводородов // Микробиология. 2019. Т. 88. № 3. С. 358–366.
- Рассказов С.В., Лямина Н.А., Лузина И.В., Черняева Г.П., Чувашова И.С., Усольцева М.В.* Отложения Танхойского третичного поля, Южнобайкальская впадина: стратиграфия, корреляции и структурные перестройки в Байкальском регионе // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2014. Т. 5. № 4. С. 993–1032.  
<https://doi.org/10.5800/GT-2014-5-4-0165>
- Хлыстов О.М., Кононов Е.Е., Минами Х. и др.* Новые данные о рельефе подводного южного склона Южно-Байкальской котловины // География и природные ресурсы. 2018. № 1. С. 59–65.  
[https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-1\(59-65\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-1(59-65))
- Хлыстов О.М., Вайнер-Кротов А.В., Кутаев А.В., Погодаева Т.В.* Находки углей Танхойского поля в донных отложениях Южного Байкала // Науки о Земле и недропользование. 2021. Т. 44. № 3. С. 285–292.  
<https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-3-285-292>
- Abrams M.A.* Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment // *Mar. Petrol. Geol.* 2005. V. 22. P. 457–477.
- Balabane M., Galimov E., Hermann M., Letolle R.* Hydrogen and carbon isotope fractionation during experimental production of bacterial methane // *Org. Geochem.* 1987. V. 11. P. 115–119.
- Bukin S.V., Pavlova O.N., Manakov A.Y. et al.* The ability of microbial community of Lake Baikal bottom sediments associated with gas discharge to carry out the transformation of organic matter under thermobaric conditions // *Front. Microbiol.* 2016. V. 7. P. 1–12.
- Galimov E.M.* Isotope organic geochemistry // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 1200–1262.
- Golding S.D., Boreham C.J., Esterle J.S.* Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: a review // *Intern. J. Coal Geology*. 2013. V. 120. P. 24–40.
- Golmshtok A.Y., Duchkov A.D., Hutchinson D.R. et al.* Heat flow and gas hydrates of the Baikal Rift Zone // *Int. J. Earth Sci.* 2000. V. 89. P. 193–211.
- Granin N.G., Muyakshin S.I., Makarov M.M. et al.* Estimation of methane flux from bottom sediments of Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32. P. 427–436.
- Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A. et al.* Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* V. 30. P. 321–329.  
<https://doi.org/10.1007/s00367-010-0203-1>
- Hachikubo A., Minami H., Yamashita S. et al.* Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal) // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71410-2>
- Hachikubo A., Minami H., Sakagami H. et al.* Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal // *Scientific Reports*. 2023. V. 13. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-31669-7>

- Head I.M., Jones D.M., Larter S.R.* Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil // *Nature*. 2003. V. 426. P. 344–352.
- Heuer V.B., Inagaki F., Morono Yu. et al.* Temperature limits to deep seafloor life in the Nankai Trough subduction zone // *Science*. 2020. V. 370. P. 1230–1234.
- Inagaki F., Hinrichs K.-U., Kubo Y. et al.* Exploring deep microbial life in coal-bearing sediment down to ~2.5 km below the ocean floor // *Science*. 2015. V. 349. Iss. 6246. P. 420–424.
- Khlystov O.M., Khabuev A.V., Minami H., Hachikubo A., Krylov A.A.* Gas hydrates in Lake Baikal // *Limnology Freshwater Biology*. 2018. V. 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-A-1-66>
- Khlystov O.M., Poort J., Mazzini A. et al.* Shallow-rooted mud volcanism in Lake Baikal // *Mar. Petr. Geol.* 2019. V. 102. P. 580–589.
- Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A. et al.* Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in subsurface sediments of gas hydrate-bearing mud volcanoes, Lake Baikal: implications for methane and carbonate origin // *Geo-Mar. Lett.* 2010. V. 30. P. 427–437. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0190-2>
- Krylov A.A., Hachikubo A., Minami H. et al.* Crystallization of siderites with an extremely heavy value of  $^{13}\text{C}$  in the mud volcano “Kedr”, Lake Baikal / Abstracts of Joint International Conference Mineral of the Ocean-9. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2018. P. 88–89.
- Lomakina A.V., Mamaeva E.V., Yuri P. Galachyants Yu.P. et al.* Diversity of Archaea in bottom sediments of the discharge areas with oil- and gas-bearing fluids in Lake Baikal // *Geomicrobiology Journal*. 2018. V. 35. Iss. 1. P. 50–63.
- Lomakina A., Pogodaeva T., Kalmychkov G. et al.* Diversity of NC10 Bacteria and ANME-2d Archaea in Sediments of Fault Zones at Lake Baikal // *Diversity*. 2020. V. 12. Iss. 1. P. 1–19.
- Lloyd M.K., Trembath-Reichert E., Dawson K.S., et al.* Methoxyl stable isotopic constraint on the origins and limits of coal-bed methane // *Science*. 2021. V. 374. P. 894–897.
- Coalbed Methane: Scientific, Environmental and Economic Evaluation / Eds M. Mastalerz, M. Glikson, S.D. Golding. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. 592 p.
- Mayumi D., Mochimaru H., Tamaki H. et al.* Methane production from coal by a single methanogen // *Science*. 2016. V. 354. P. 222–225.
- Milkov A.V.* Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 184–207.
- Milkov A.V.* Secondary Microbial Gas / Ed. H. Wilkes // *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020. P. 613–622.
- Milkov A.V.* New approaches to distinguish shale-sourced and coal-sourced gases in petroleum systems // *Organic Geochemistry*. 2021. V. 158. P. 1–14.
- Milkov A.V., Etiope G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20000 samples // *Organic Geochemistry*. 2018. V. 125. P. 109–120.
- Minami H., Hachikubo A., Yamashita S. et al.* Hydrogen and oxygen isotopic anomalies in pore waters suggesting clay mineral dehydration at gas hydrate-bearing Kedr mud volcano, southern Lake Baikal Russia // *Geo-Mar. Lett.* 2018. V. 38. P. 403–415. <https://doi.org/10.1007/s00367-018-0542-x>.
- Morgunova I., Semenov P., Kursheva A. et al.* Molecular Indicators of Sources and Biodegradation of Organic Matter in Sediments of Fluid Discharge Zones of Lake Baikal // *Geosciences*. 2022. V. 12. № 72. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/geosciences12020072>
- Payne D.F., Ortoleva P.J.* A model for lignin alteration – part I: a kinetic reaction-network model // *Organic Geochemistry*. 2001. V. 32. P. 1073–1085.
- Poort J., Khlystov O.M., Naudts L. et al.* Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32. P. 407–417.
- Popp B.N., Sansone F., Francis F.J., Rust T.M.* Determination of concentration and carbon isotopic composition of dissolved methane in sediments and nearshore waters // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 405–411.
- Rice D.D.* Composition and origins of coalbed gas / Eds B.E. Law, D.D. Rice // *Hydrocarbons from coal // AAPG Studies in Geology*. 1993. V. 38. P. 159–184.
- Seewald J.S.* Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins // *Nature*. 2003. V. 426. P. 327–333.
- Sugimoto A., Wada E.* Hydrogen isotopic composition of bacterial methane:  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  reduction and acetate fermentation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 1329–1337. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00047-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00047-4)
- Tang Y., Jenden P.D., Nigrini A., Teerman S.C.* Modeling Early Methane Generation in Coal // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 659–671.
- Whiticar M.J.* Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases // *Intern. J. Coal Geol.* 1996. V. 32. P. 191–215.
- Whiticar M. J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geol.* 1999. V. 161. P. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-541(99)00092-3)
- Zemskaya T.I., Pogodaeva T.V., Shubenkova O.V. et al.* Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3 // *Geo-Mar. Lett.* 2010. V. 30 (3/4). P. 411–425. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0199-6>

## Sources of Hydrocarbon Gases in the Mud Volcano Kedr, Southern Basin of Lake Baikal: Results of Experimental Investigations

A. A. Krylov<sup>1, 2, 3, \*</sup>, O. M. Khlystov<sup>2, \*\*</sup>, P. B. Semenov<sup>1, \*\*\*</sup>, A. K. Sagidullin<sup>4</sup>, S. A. Malyshev<sup>1</sup>, S. V. Bukin<sup>2</sup>, O. N. Vidischeva<sup>5</sup>, A. Yu. Manakov<sup>4</sup>, Z. R. Ismagilov<sup>6, 7</sup>

<sup>1</sup>Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean (VNIIOkeangeologia), Anglyisky prosp., 1, St. Petersburg, 190121 Russia

<sup>2</sup>Limnological Institute SB RAS, Ulan-Batorskaya str., 3, Irkutsk, 664033 Russia

<sup>3</sup>St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>4</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, prosp. akad. Lavrent'eva, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>5</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow, 119991 Russia

<sup>6</sup>The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, prosp. Sovetsky, 18, Kemerovo, 650000 Russia

<sup>7</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, prosp. akad. Lavrent'eva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: akrylow@gmail.com

\*\*e-mail: khloleg45@yandex.ru

\*\*\*e-mail: petborse@gmail.com

Outcrops of the Oligocene-Pliocene coal-bearing Tankhoi suite are traced along the southern shore of Lake Baikal and submerge under its Southern Basin, in which several hydrate-bearing zones of focused discharge of hydrocarbon fluids have been found. To test the hypothesis that coals of the Tankhoi Suite can be sources of hydrocarbon gases in these zones, we collected coal samples from the Shakhterskaya Gorka outcrop. The experiment on gas generation from the selected samples was carried out in a special autoclave at a temperature of 90°C for eight months. This paper presents the results of this study, which confirm the important role of gas generation processes from coals in the formation of fluids in the Kedr mud volcano. Further migration of gases was accompanied by biodegradation and the formation of secondary microbial methane due to CO<sub>2</sub> reduction. This was one of the reasons for the observed carbon isotopic pattern in methane (heavier than –50‰ VPDB) and carbon dioxide (positive values) taken from near-surface sediments and hydrates of the Kedr mud volcano, as well as for the significant enrichment of authigenic siderites in the heavy <sup>13</sup>C isotope.

**Keywords:** gas hydrates, mud volcanoes, carbon dioxide, secondary-microbial methane, Lake Baikal, biodegradation, coal, Tankhoi suite, siderite.