

УДК 550.40:553.061.2+551.24:551.21

ГИДРАТЫ МЕТАНА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

© 2003 г. Я. Клеркс, Т. И. Земская, Т. В. Матвеева, О. М. Хлыстов, Б. Б. Намсараев,
О. П. Дагурова, Л. П. Голобокова, С. С. Воробьева, Т. П. Погодаева, Н. Г. Гранин,
Г. В. Калмычков, В. А. Пономарчук, Х. Шоджи, Л. Л. Мазуренко, В. В. Каулио,
В. А. Соловьев, академик М. А. Грачев

Поступило 11.07.2003 г.

Газовые гидраты встречаются в донных осадках морей, океанов и в вечной мерзлоте высоких широт. Это похоже на лед, устойчивые при низких температурах и высоких давлениях соединения, в которых молекулы низкомолекулярных газов находятся в полостях полиэдрического каркаса, построенного из соединенных водородными связями молекул воды. Емкость газовых гидратов в отношении газов весьма велика – один объем гидрата метана может содержать до 160 объемов газа. Интерес к газовым гидратам обусловлен предполагаемыми огромными запасами природного газа, находящегося в земной коре в газогидратном состоянии, что в будущем, вероятно, сделает их важным источником энергии [1]. Кроме того, нужно иметь в виду, что газовые гидраты нередко залегают вблизи границ своей термодинамической устойчивости, а потому их дестабилизация, сопровождающаяся выбросом

метана, может приводить к катастрофическим последствиям при изменениях климата.

Косвенный признак присутствия газовых гидратов в осадках оз. Байкал – наличие параллельных дну особых рефлекторов (Bottom-Simulating Reflectors; BSR) – выявлен во время российско-американской геофизической экспедиции (руководитель А.Я. Гольмшток) методом многоканального сейсмопрофилирования [2]. Образцы газовых гидратов из осадков Байкала с глубин 121 и 161 м под их поверхностью были впервые подняты в 1997 г. во время глубоководного бурения в южной котловине озера [3]. Было установлено, что эти гидраты являются гидратами метана (ГМ). Высшие гомологи углеводородов в них практически отсутствовали. Судя по составу изотопов углерода, метан ГМ имел биогенное происхождение. Поровые воды осадков, вмещающих ГМ, имели повышенную соленость.

Летом 1999 г. области, в которых были обнаружены BSR, дополнительно исследовались методом высокоразрешающего сейсмопрофилирования [4]. Были найдены характерные структуры – пересекающие осадочную толщу “каналы”, которые соединяют нижнюю границу зоны стабильности газовых гидратов с поверхностью осадка. Можно было предположить, что по каналам происходит разгрузка метана в водную толщу. Над каналами найдены небольшие возвышенности. В ходе наших экспедиций – ледовой, состоявшейся в марте 2000 г., и летних, базировавшихся на нис “Верещагин” в 2000–2002 гг., – мы отобрали донными трубками керны приповерхностных осадков вблизи одного из найденных ранее “каналов”, в окрестности венчающей его структуры, условно названной кратер “Маленький” (рис. 1, координаты 51° 55.200' N, 105° 38.105' E; глубина водной толщи – 1380 м). В кернах были найдены газовые гидраты (рис. 2). Результаты исследования этих приповерхностных газовых гидратов и вмещающих их осадков являются предметом настоящего сообщения.

*Международное бюро по изучению
окружающей среды,
Брюссель, Бельгия*

*Лимнологический институт
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск*

*Всероссийский научно-исследовательский институт
геологии и минеральных ресурсов Мирового океана,
Санкт-Петербург*

*Институт общей и экспериментальной биологии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Улан-Удэ*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск*

*Институт геологии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*Энергетический исследовательский центр
Института технологий г. Китамы, Япония*

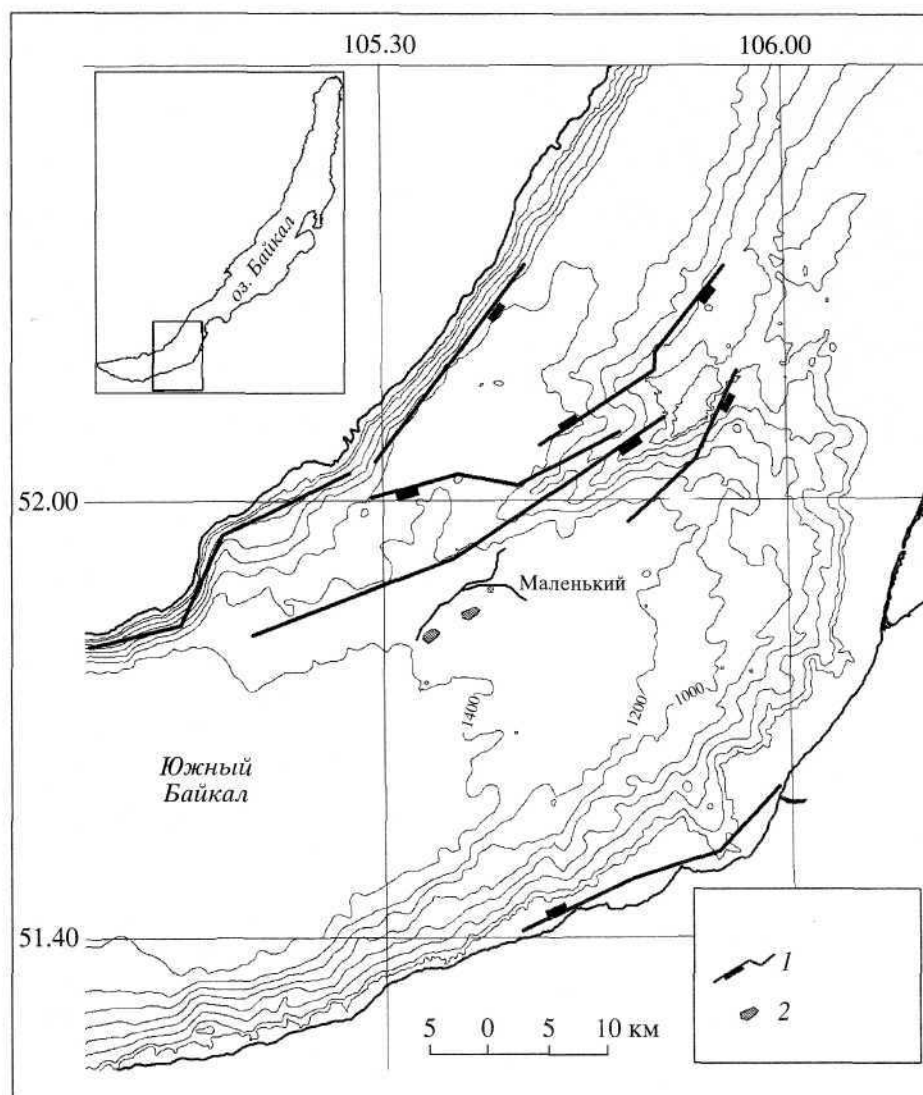


Рис. 1. Карта Южного Байкала. Расположение разломов и кратера "Маленький". 1 – разломы, 2 – грязевой вулкан.

Всего было отобрано 45 кернов. Во многих из них на глубинах 30–130 см были обнаружены белые непрозрачные твердые тела (рис. 2), которые быстро разлагались при атмосферном давлении с образованием горючего газа. Включения имели размеры от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и представляли собой либо массивные включения, пронизанные заполненными осадком микротрещинами, либо пластины неправильной формы толщиной до нескольких миллиметров. На расстоянии около 100 м от кратера "Маленький" трубка с грузом 400 кг легко проникла в грунт на глубину до 3 м. Однако в непосредственной близости от этой глубины она же не проникала в осадок глубже 130 см; вероятно, на этой глубине расположена кровля гидратсодержащих отложений.

Газовая хроматография (методика – см. [5]) показала, что выделяющийся из гидратов газ является чистым метаном (с содержанием CH_4 до 99%). Изотопное отношение $\delta^{13}\text{C} = -60\text{‰}$ указывает на то, что метан гидратов был образован бактериями. Исследования методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния показали [6], что в кристаллах приповерхностных гидратов на одну молекулу метана приходится шесть молекул воды.

Верхний слой осадка представлен диатомовым илом серого цвета с множеством черных включений. Под диатомитом находится вмещающая гидраты плотная оливково-серая алевролитистая глина с линзами крупнозернистого песка и отдельными зернами гравия, с вкраплениями кусочков более плотной темно-серой глины. На поверхности раздела диатомита и глины встречаются обломки аргил-

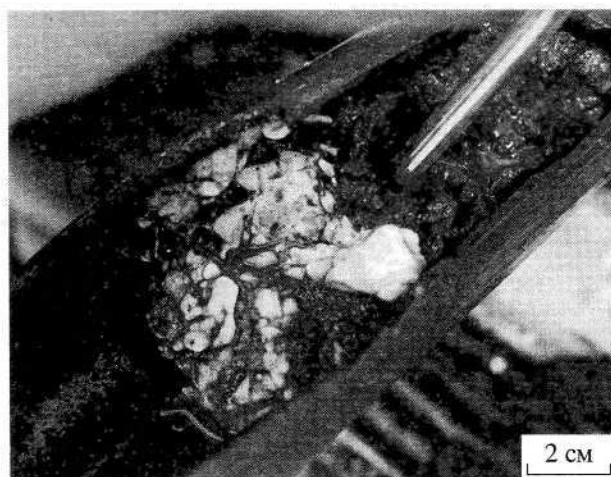


Рис. 2. Включения газового гидрата внутри бентосной трубки, разрушенной выделяющимся газом при подъеме пробы (кern 5A/14, 16–21 см). Фото Я. Клеркса.

лита. В некоторых кернх диатомовый ил частично замещен песчано-гравийно-галечным материалом с комочками глины. Эти литологические особенности могут объясняться либо тем, что в осадке присутствуют турбидиты, либо, что более вероятно, тем, что крупнозернистые фракции вынесены флюидом, разгружающимся в пределах кратера “Маленький”.

На возможность эпизодических излияний флюида указывает видовой состав диатомей осадка (рис. 3), взятого на расстоянии 100 м от кратера. Гидрата в этом керне обнаружено не было. Осадок имел обычное для Байкала четко выраженное двучленное строение [7]: на глубинах 220–180 см залегали не содержащие диатомей плейстоценовые глины, выше располагался голоценовый диатомит. Диатомей голоцена представлены современными видами – спорообразующей *Aulacoseira islandica*, *A. baicalensis*, *Cyclotella minuta*, *Synedra acus*, *Stephanodiscus binderanus*. На интервале 180–150 см найден диатомовый комплекс, включающий *Aulacoseira islandica* и *Stephanodiscus flabellatus*, который характерен исключительно для кратковременного потепления Беллинг, имевшего место 15–13 тыс. лет до н.в. [7]. Однако в отличие от субрецентных диатомитов из “фоновых” районов Байкала диатомит описываемого керна содержит многочисленные слойки с примесью давно вымерших древних видов (рис. 3). Максимум концентрации древних диатомей отмечен на рис. 3 звездочкой. Здесь многочисленны доминировавшие в плиоцене (2.8–2.7 млн. лет до н.в.) диатомей рода *Tertiarius*. Пик *Tertiarius* в осадках Академического хребта находится на глубине 110 м. В Южной котловине, где скорость осадконакопления выше [8], он должен располагаться на глубине около 300 м под поверхностью осадка. Мы предполагаем,

что древние диатомеи были вынесены в водную толщу излияниями метановых флюидов и откладывались поверх голоценовых осадков в окрестностях кратера “Маленький”. Если этот сценарий соответствует действительности, захват *Tertiarius* флюидом произошел на большой глубине.

Представляет интерес показанное на рис. 3 распределение активностей различных микроорганизмов (методика – см. [9]). Все активности приурочены к диатомиту, что неудивительно, поскольку этот материал имеет высокую пористость и не блокирует массообмен. Активность метаногенов, не способных развиваться в присутствии кислорода, максимальна в нижней части диатомита, а метаноокислительная – в верхнем слое. Измеренная методом ВЭЖХ (методика – см. [10]) концентрация сульфат-иона (рис. 3) в поровой воде диатомита сильно понижена по сравнению с концентрацией в воде Байкала. Вероятно, сульфат был израсходован сульфатредуцирующими бактериями, окислившими захороненную в голоцене органику. На горизонтах 100 и 82 см резко повышена и концентрация сульфата, и сульфатредуцирующая активность. Не исключено, что воды с высоким содержанием сульфата поступили при выбросе флюидов, а высокая активность сульфатредуцирующих микробов поддерживается тем, что они используют в качестве органического субстрата метан.

Наиболее неожиданные данные были получены при анализе главных ионов воды, образовавшейся при разложении байкальских газовых гидратов. В табл. 1 приведены данные по содержанию главных анионов, измеренных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, и главных катионов, измеренных методами атомно-адсорбционной и пламенной фотометрии (методика – см. [11]). Представлены данные для воды, полученной при разложении одного из очищенных от ила фрагментов газового гидрата, для поровой воды из двух кернов, взятых непосредственно у кратера “Маленький”, для поровой воды из керна, отобранного с борта Кукуйского каньона, прорезающего осадочную толщу Среднего Байкала от дельты Селенги на северо-запад, и воды из скважины глубиной 2885 м, пробуренной на суше в южной части дельты Селенги.

Вода, полученная при разложении гидрата, в 50 раз обогащена ионами хлора по сравнению с водой Байкала. Повышено содержание ионов хлора и в поровой воде осадков тех кернов, в которых были найдены гидраты. Подземные воды с повышенной соленостью и, в частности, с высокими концентрациями ионов натрия и хлора приписываются захороненным солонowodным озерам, существовавшим на ранней стадии формирования Байкала [12]. Поровые воды некоторых слоев осадков Южного Байкала также имеют по-

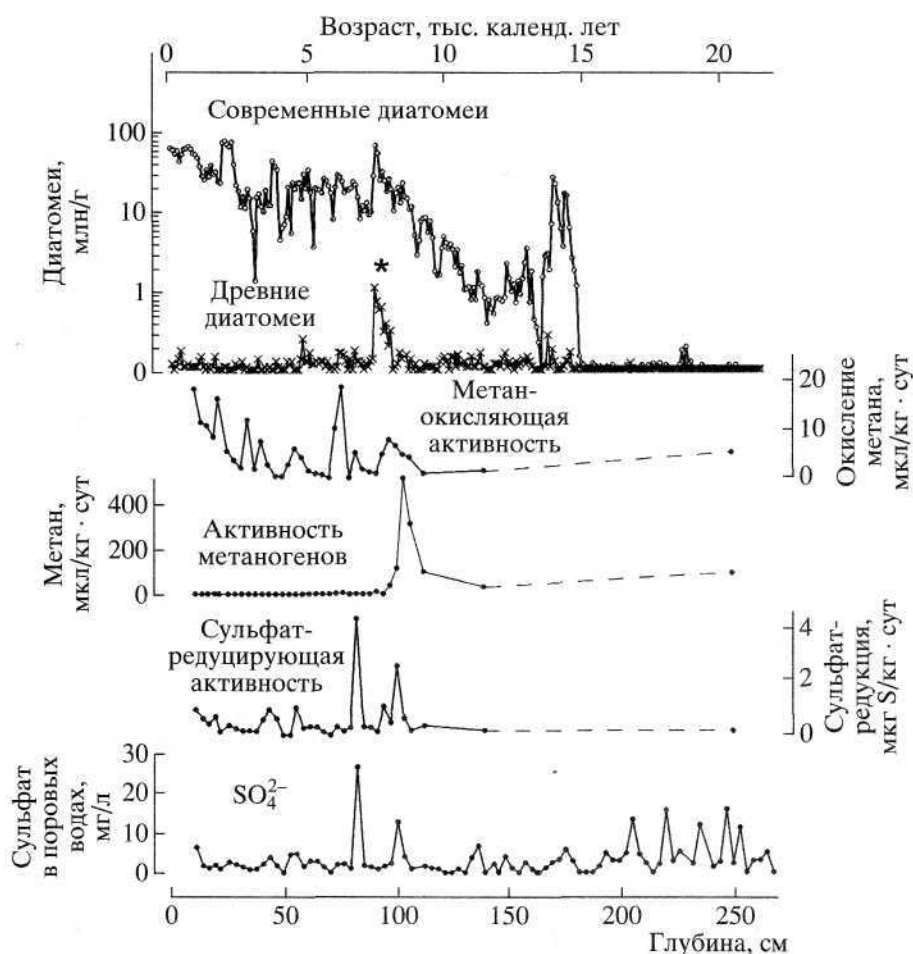


Рис. 3. Результаты анализа керн донных осадков, взятых на расстоянии 100 м от кратера "Маленький".

вышенную соленость [13], что подтверждается и нашими данными для осадков Кукуйского каньона (табл. 1). Известно, что вода, полученная при разложении газовых гидратов, извлеченных из морских осадков, сильно опреснена [14]. Это объясняется тем, что кристаллическая решетка формирующихся гидратов включает только молекулы воды, вытесняя соли в раствор. Судя по аномально высокой концентрации ионов хлора, гидраты, извлеченные нами из приповерхностных осадков Байкала, формировались в относительно минерализованной воде. Очевидно, что вода, образующаяся при их разложении, также сильно опреснена по сравнению с той, в которой они формировались. Интересно, что по сравнению с водой из буровой скважины вода гидратов одинаково в 75 раз "опреснена" по ионам натрия и хлора (табл. 1). Степень "опреснения" по ионам бикарбоната, кальция и магния существенно меньше, что может объясняться их способностью образовывать при высоких концентрациях нерастворимые твердые фазы. Таким образом, можно предположить, что найденные нами гидраты об-

разовались вблизи поверхности осадка из поступающей по каналу с больших глубин метано-флюидной смеси вследствие ее охлаждения.

Вода из осадков, вмещавших байкальские приповерхностные газовые гидраты, которые разложились при подъеме керн, отличается, как и вода морских ГМ, повышенным содержанием тяжелого кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ до -15.6‰ SMOW) и дейтерия (δD -30‰ SMOW).

Об отличии генезиса газонасыщенного флюида, разгружающегося в пределах кратера "Маленький", от "нормальных" поровых вод Южного Байкала свидетельствуют также и данные изотопного состава редких газов из образца разложившегося гидрата. Наличие в изученном образце изотопов радиогенных аргона и гелия позволяет заключить, что разгружающийся флюид поступает со значительных глубин, где происходило насыщение его газовой фазы коровым (около 90%) и мантийным (около 10%) гелием.

В районе кратера "Маленький" нами обнаружена повышенная концентрация бентосных организмов, пищевая цепь которых, по-видимому, ба-

Таблица 1. Главные ионы образцов воды

Ион	Концентрация, мкэкв/л					
	вода Байкала	поровая вода из диатомита (керна из района кратера "Маленький")		вода из поликристаллического ГМ	поровая вода из глины Кукуйского каньона (0.796 г/л)	вода с глубины 2885 м из скважины, дельта Селенги (3.1 г/л) [12]
		ст. 2	ст. 3			
HCO_3^-	1116	986.4	713	764	6574	7350
Cl^-	11.8	49.6	25.6	592	4282	44100
SO_4^{2-}	110	86.04	42.6	112.5	104	1050
Na^+	149	257	225	341.7	8781	26750
K^+	24.4	146	104.4	107.6	233	н.о.
Mg^{2+}	248	429.2	330	341.7	383	10500
Ca^{2+}	806	352.5	133	650	1110	15750
Сумма анионов	1224	1122	781	1469	10729	52500
Сумма катионов	1228	1185	792	1441	10507	53000
$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	0.11	0.56	0.6	5.3	41	42
Na^+/Cl^-	12.7	5.18	8.79	0.58	2.05	0.6

Примечание. М.И. Кузьмин и др. [3] исследовали водные вытяжки их породы, вмещающей газовые гидраты, найденные на глубинах 121 и 161 м; концентрации ионов в самих поровых водах не определены, но отношение моль-эквивалентных концентраций $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 3.3$, $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] = 1.1$.

зируется не на фото-, а на хемосинтетической первичной продукции (как и у сообщества глубоководного вента в бухте Фролиха [15]). Об этом свидетельствуют данные изотопного анализа углерода собранных здесь личинок хирономид: величина $\delta^{13}\text{C} = -52\text{--}62\text{‰}$ свидетельствует о том, что этот углерод унаследован от биогенного метана; авторы благодарят за изотопный анализ профессора Э.Вада.

Открытое в приповерхностных осадках Байкала легко доступное скопление газовых гидратов открывает новые возможности для междисциплинарных исследований.

Работа поддержана Сибирским отделением РАН (интеграционный проект № 76), молодежным проектом СО РАН, грантом INTAS 96–1915, грантами РФФИ 02–05–64346, 03–05–65289, правительственным проектом Российско-Бельгийского сотрудничества, интеграционной программой Президиума РАН (13.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимук А.А., Черский Н.В., Макагон Ю.Ф., Царев В.П. Заявка на открытие № ОТ-7195 // Офиц. бюл. 1970. № 9.
2. Hutchinson R.D., Golmshtok A.J., Scholz C.A. et al. // EOS. 1991. V. 72. P. 307.
3. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф. и др. // ДАН. 1998. Т. 362. № 4. С. 541–543.
4. De Batist M., Klerkx J., Van Rensbergen P. et al. // Terra Nova. 2002. V. 14. № 6. P. 436–442.
5. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 479 с.
6. Takeya S., Uchida T., Nagao J. et al. International Workshop on Gas Hydrate Studies and Related Topics. 1–2 March 2003. Kitami: Kitami Inst. Technol., 2003. P. 10.
7. Bradbury J.P., Bezrukova Ye.V., Chernyaeva G.P. et al. // J. Paleolimnol. 1994. V. 10. P. 213–252.
8. Edgington D.N., Robbins J.A., Colman S.M. et al. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1997. V. 148. P. 399–404.
9. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов: лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. 194 с.
10. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. // ЖАХ. 1999. Т. 54. № 9. С. 962–965.
11. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семёнова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 542 с.
12. Дзюба А.А., Кулагина Н.В., Богатырева Т.Ю. и др. // География и природ. ресурсы. 2001. № 3. С. 61–65.
13. Гранина Л.З., Каллендер Е., Ломоносов И.С. и др. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 1/2. С. 362–372.
14. Гинсбург Г.Г., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., 1994. 199 с.
15. Намсараев Б.Б., Дулов Л.Е., Дубинина Г.А. и др. // Микробиология. 1994. Т. 63. № 2. С. 345–351.