

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Видищева Олеся Николаевна**

**«ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ И МИГРАЦИИ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ В РИФТОВОМ  
БАССЕЙНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ»**

Специальность 1.6.11 – Геология, поиски, разведка и эксплуатация  
нефтяных и газовых месторождений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

кандидат геолого-минералогических наук

Ахманов Григорий Георгиевич

Москва, 2023 г.

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Характеристика района работ .....</b>	<b>9</b>
Физико-географический очерк .....	9
История изучения района работ .....	11
Стратиграфия.....	13
Тектоника.....	20
История геологического развития.....	25
<b>Глава 2 Геохимические исследования поверхностного слоя донных отложений .....</b>	<b>36</b>
История применения геохимических методов для поиска месторождений нефти и газа .....	37
Научная основа геохимических методов поиска месторождений нефти и газа.....	38
Генетические типы метана .....	40
Вторичные типы газов .....	44
Геохимические характеристики природных газов.....	45
Молекулярный состав природных газов .....	45
Изотопные свойства природного газа .....	46
Интерпретация данных поверхностных газогеохимических исследований .....	50
Особенности геохимических исследований в применении к УВ флюидам из донных отложений озера Байкал .....	50
Микробные сообщества в донных осадках озера Байкал.....	50
Фракционирование в процессе гидратообразования и разложения .....	53
<b>Глава 3. Методика изучения фактического материала.....</b>	<b>54</b>
Проведение полевых работ .....	54
Проведение камеральных работ .....	56
<b>Глава 4 Результаты исследований .....</b>	<b>61</b>
Молекулярные и изотопные характеристики газов донных отложений озера Байкал .....	61
Определение фоновых геохимических характеристик газов донных отложений озера Байкал .....	61

Определение аномальных геохимических характеристик газов донных отложений озера Байкал.....	61
Причины различия в молекулярном и изотопном составе газов.....	64
«Загрязнение» термогенных газов бактериальными углеводородными газами ....	65
Молекулярное и изотопное фракционирование при миграции .....	69
Геохимические характеристики и различная степень зрелости НГМТ .....	73
Результаты исследований пробы нефти и битума озера Байкал .....	84
Изучение процессов генерации углеводородов из нефтегазоматеринских пород .....	87
Нефтегазогенерационный потенциал углей танхойской свиты .....	88
Гидропиролиз (гидротермолиз) углей.....	90
История применения метода гидропиролиза.....	90
Условия эксперимента гидропиролиза образцов углей танхойской свиты.....	91
Результаты эксперимента .....	92
<b>Заключение .....</b>	<b>97</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>98</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Совершенствование методов поиска месторождений нефти и газа – важнейшая научно-прикладная задача комплекса наук о Земле. В обозримом будущем разведанные запасы углеводородов будут оставаться гарантом надежного обеспечения развития экономики страны. Сырьевая база многих нефтегазоносных регионов России имеет высокий показатель выработанности запасов. Ключевым направлением исследований для прироста запасов становится нефтегеологическое изучение сложнопостроенных осадочных бассейнов, таких как бассейны рифтовых впадин. Несмотря на то, что рифтогенез играет первостепенную роль в заложении, а рифтовые комплексы присутствуют в основании большинства осадочных бассейнов, геология рифтовых впадин еще мало изучена с позиций фундаментальной нефтяной геологии. Озеро Байкал занимает центральную часть современной Байкальской рифтовой зоны и является уникальным объектом для изучения. Наличие большого количества нефте- и газопроявлений на его дне, а также присутствие газовых гидратов предполагает генерацию углеводородных (УВ) флюидов в осадочном выполнении рифта и их миграцию к поверхности в настоящее время. *Выполненный научный анализ нефте-, газо- и битумопроявлений в этом регионе и его увязка с геологическим строением имеют важное значение для понимания процессов нефте- и газообразования во внутриконтинентальных рифтовых бассейнах.*

Геохимическая съемка – универсальный инструмент поиска месторождений углеводородов при работе на акваториях. Растущий уровень современной приборной и аналитической базы геохимии постоянно повышает достоверность прогноза нефтегазоносности территорий/акваторий при учете достижений фундаментальной науки. Среди важных фундаментально-научных проблем поисковой геохимии выделяются: необходимость уточнения механизмов миграции УВ соединений из залежей к поверхности; понимание процессов и оценка масштабов изменений УВ компонентов на путях миграции; выяснение, как эти процессы отражаются в поверхностных геохимических полях, и определение причин различий состава УВ в глубинных и поверхностных горизонтах разреза. Научная задача с важнейшими прикладными аспектами для нефтепоисковой геохимии - уверенное «опознание» термогенной и микробной составляющих в УВ смеси, разгружающейся на поверхности. *Представленные в работе результаты комплексных геологических и геохимических исследований процессов фокусированной и фоновой разгрузки флюидов на дне озера Байкал позволяют расширить научную базу поиска скоплений углеводородов при работах на акваториях.*

Вышеозначенные аспекты выполненных исследований определяют актуальность настоящей работы.

**Цели и задачи исследования.** Целью настоящей работы является выявление особенностей процессов генерации и миграции углеводородных флюидов рифтового бассейна озера Байкал.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- охарактеризовать УВ газы, разгружающиеся в пределах Байкальской впадины, определить их типовые составы;
- соотнести с определенными типами все выходы УВ газов на поверхность дна Байкала и проанализировать их пространственное распределение;
- выявить факторы, формирующие различия в составе УВ газов, разгружающихся со дна озера; оценить относительный вклад разных факторов;
- дать характеристику уровня преобразованности и положения в разрезе потенциальной нефтегазоматеринской толщи (НГМТ);
- определить нефтегазогенерационный потенциал предполагаемой НГМТ.

**Фактический материал и методы исследования.** Материал собран автором в ходе семи международных научно-исследовательских экспедиций Class@Baikal в рамках программы «Обучение через исследование» в 2014-2022 годах. Всего было изучено более 4000 образцов газов из донных осадков, отобранных в пределах структур активной газоразгрузки и за их пределами; 3 пробы капельно-жидкой нефти из отложений в районе структуры нефтевысачивания Горевой Утес, 1 проба битума из поверхностной битумной постройки на Горевом Утёсе, 2 образца угля из обнажений танхойской свиты на юго-восточном побережье. При комплексном анализе также использовались данные сейсмоакустических исследований.

Для всех образцов газа был исследован молекулярный состав, для 400 образцов был изучен изотопный состав углерода углеводородных и углекислого газов, для 6 образцов померен изотопный состав водорода метана. В комплексной интерпретации также учитывались результаты анализов молекулярного и изотопного состава газов, опубликованные коллегами в нескольких научных статьях. Для образцов нефти и битума было проведено исследование методом хроматомасс-спектрометрии и последующий биомаркерный анализ. Из образцов углей были изготовлены аншлифы и исследованы

петрографические свойства. Для оценки нефтегазогенерационного потенциала был проведен пиролитический анализ углей и последующее лабораторное моделирование процессов созревания органического вещества в автоклаве. Продукты гидротермолиза углей изучались молекулярными и изотопными методами.

**Личный вклад автора.** Автор лично принимал участие в экспедициях в акватории озера Байкал в 2014, 2015, 2018, 2019 и 2022 гг., а также проводил исследование всего имеющегося фактического материала, включая молекулярный и изотопный анализ проб газа, пробоподготовку и биомаркерный анализ проб нефти и битума, осуществил эксперимент с гидротермолизом углей и последующим сбором и анализом полученных компонентов, выполнил интерпретацию полученных результатов.

**Научная новизна.** Впервые на представительной коллекции образцов газов из донных илов показано различие в составе углеводородов, разгружающихся на дне Байкала на обширных прибортовых участках северо-западного и юго-восточного бортов рифтовой впадины, выявлены факторы, определяющие такое различие.

Рассчитан вклад термогенного и микробияльного газа в общую смесь разгружающихся газов для 20 структур флюидоразгрузки на дне озера Байкал.

Для осадочного выполнения котловины Байкала описаны и проанализированы особенности тектонического и литологического контроля миграции УВ газов.

Установлены различия зрелости потенциальной нефтегазоматеринской толщи в северо-восточной и юго-западной частях впадины Байкала.

Оценен нефтегазогенерационный потенциал углей олигоцен-плиоценового возраста, как потенциальной нефтегазоматеринской толщи озера Байкал.

**Теоретическая и практическая значимость.** Выводы и заключения, сделанные в работе, могут быть востребованы при:

- оценке нефтегазоносного потенциала рифтовых бассейнов различных регионов мира, в т.ч. погребенных и составляющих отдельный структурный этаж с собственной уникальной нефтяной системой, построении геологических моделей для подсчета ресурсов УВ;

- поисках, разведке и разработке месторождений полезных ископаемых, приуроченных к осадочному выполнению рифтовых бассейнов, уверенной интерпретации данных дистанционных методов изучения;

- разработке оптимального комплекса полевых и лабораторных исследований для геохимической съемки с целью поиска залежей углеводородов на акваториях.

#### **Защищаемые положения.**

(1) Преимущественно микробиальный газ с преобладанием в составе метана, изотопно легкого по углероду, разгружается вдоль северо-западного борта впадины Байкала. Вдоль юго-восточного борта характерно высачивание (сипы) термогенного газа с повышенным содержанием соединений C<sub>2</sub><sup>+</sup> и метаном, обогащенным тяжелым изотопом углерода.

(2) Различие в составе разгружающихся флюидов северо-западной и юго-восточной частей озера Байкал определяется тремя факторами:

- разные пропорции приповерхностного (микробиального) и более глубинного (термогенного) газов в разгружающейся смеси;

- различная интенсивность/степень молекулярного и изотопного фракционирования газов на путях миграции к поверхности;

- разные глубины залегания и уровни преобразованности нефтегазоматеринских отложений.

На участках рассеянной разгрузки флюидов проявляются все три фактора. Для зон фокусированной разгрузки определяющим является фактор, связанный с характеристиками нефтегазоматеринской толщи.

(3) Геохимические характеристики разгружающихся флюидов свидетельствуют о различной степени катагенетической преобразованности исходного органического вещества потенциальной нефтегазоматеринской толщи. Продемонстрирована генетическая связь нефти и газов с погребенной угленосной толщей, аналогом которой может являться танхойская свита (олигоцен-плиоцен), обнажающаяся на восточном побережье озера.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Работа отвечает высокому научно-методическому уровню. Примененные методы соответствуют поставленным задачам. Контроль за качеством осуществлялся по государственным, межлабораторным, и внутрилабораторным стандартам. Достоверность полученных в ходе исследования результатов подтверждена большой выборкой образцов. Основные результаты исследований доложены на научных семинарах и представлены на 35 конференциях в период с 2014 по 2022 гг. Среди них следует отметить ежегодные выступления на

международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование» MARESEDU, г. Москва (2014-2022), European Geosciences Union General Assembly, Австрия (2016, 2020, 2022), на 30th International Meeting on Organic Geochemistry (ИМОГ 2021), Франция (2021), на Международной научной конференции, посвящённой 150-летию Севастопольской биологической станции — Института биологии южных морей имени А.О. Ковалевского и 45-летию НИС «Профессор Водяницкий», Севастополь, (2021), на VII-th Vereshchagin Baikal Conference (Веб-конференция с онлайн трансляцией докладов), Россия (2020), на Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования мирового океана» («КИМО-2020»), г. Калининград (2020), на Международной научно-практической конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа», г. Москва (2019), на международной научно-практической конференции и выставке «ГеоЕвразия-2019», г. Москва (2019).

**Публикации.** Результаты исследований опубликованы в 6 работах: 3 статьи опубликованы в журналах Scopus, Web of Science (WoS), RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности; 3 – в других сборниках и журналах.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, заключения, 4 глав, списка литературы из 290 наименований, иллюстрирована 44 рисунками и включает 5 таблиц, содержит 122 страницы текста.

**Благодарности.** Диссертационная работа подготовлена на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Глубокую признательность автор выражает своему научному руководителю доценту Ахманову Григорию Георгиевичу за постоянное внимание, поддержку и содействие в подготовке данной работы.

Автор выражает особую благодарность Полудеткиной Елене Николаевне, Калмыкову Георгию Александровичу и Калмыкову Антону Георгиевичу за помощь и консультации по оформлению работы. За внимание к работе и рекомендации по оформлению доклада автор сердечно благодарен Жемчуговой Валентине Алексеевне.

За помощь в работе с фактическим материалом, квалифицированные советы автор искренне признателен Э.А. Абле, С.В. Фролову, Е.А. Бакай, М.А. Большаковой. Отдельную благодарность автор выражает А.Ю. Мальцевой (Юрченко) и И.Э. Манько за помощь в анализе образцов газов, Н.В. Прониной за помощь в углепетрографическом анализе, Г.Г. Савостину за помощь в постановке эксперимента по гидротермолизу. Автор благодарит

всех сотрудников кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых за полученные знания и навыки, поддержку и советы.

Автор благодарит Хлыстова Олега Михайловича и всех участников экспедиций проекта Class@Baikal, так как только совместные работы на борту судна и обработка материала после экспедиции помогли получить качественные данные, на основании которых строилась работа.

## Глава 1. Характеристика района работ

### Физико-географический очерк

Озеро Байкал находится в центре Азиатского континента, на границе Иркутской области и Республики Бурятия, на юге Восточной Сибири (Рисунок 1). Расположен Байкал на высоте 456 метров над уровнем моря. Самое глубокое (1642 м) и самое большое по объему водных масс ( $23\,615\text{ км}^3$ ) озеро вытянулось с юго-запада на северо-восток между  $51^{\circ}28'$  и  $55^{\circ}47'$  северной широты и  $103^{\circ}43'$  и  $109^{\circ}58'$  восточной долготы. Протяженность озера Байкал составляет 636 км, при ширине от 27 км (напротив дельты р. Селенга) до 81 км (в средней части озера). Его площадь равна  $31500\text{ км}^2$  (Беркин, Макаров, 2009; Шапоренко, Шимараев, 2005).



Рисунок 1. Положение исследуемого региона (Google Maps)

Байкальская депрессия состоит из трех котловин: Южной, Средней и Северной, разделенных поднятиями, затрудняющими прямой водообмен ниже 400 м (Рисунок 2).

Глубина северного Байкала намного меньше Южного и Среднего, но его средняя глубина все равно больше, чем у других озёр мира. Озеро Байкал представляет собой асимметричную впадину: подводный склон западного побережья имеет крутизну в среднем 30-35°, восточного же - 7 - 10°. Множество каньонов, обеспечивающих транспорт прибрежных наносов, расчлениают склоны озера.

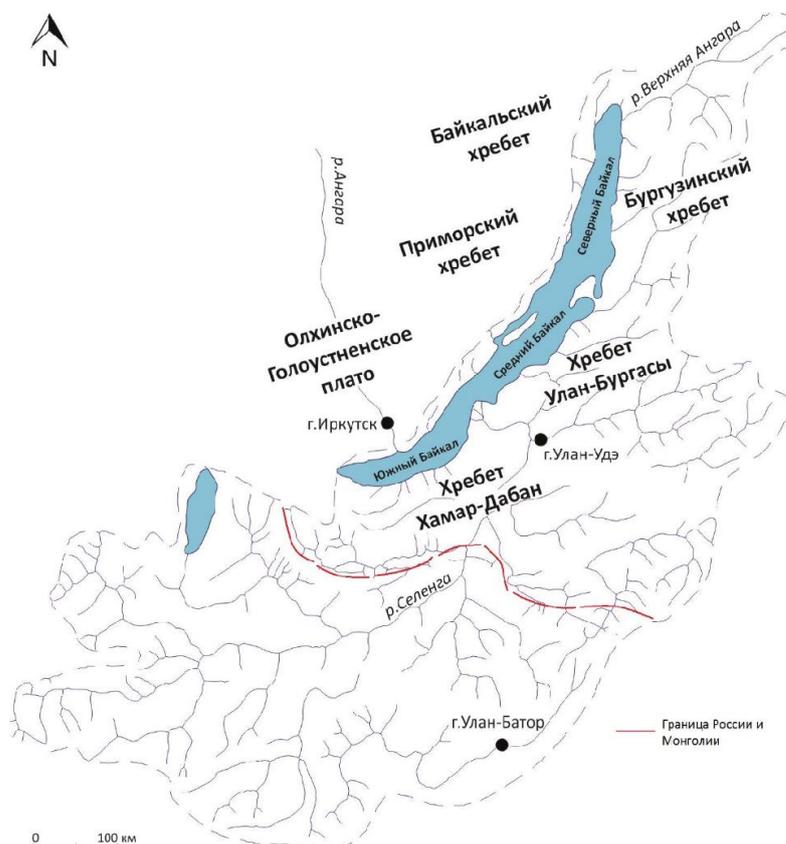


Рисунок 2. Водосборный бассейн озера Байкал (Русинек и др., 2012)

Впадина Байкала окружена горными хребтами. Западное побережье Байкала обрамлено Приморским и Байкальским хребтами, подступающими вплотную к озеру, восточное же напротив отделено от хребтов Хамар - Дабан, Улан - Бургасы и Баргузинским прибрежными равнинами и невысокими предгорьями (Рисунок 2). В целом наблюдается увеличение высот горных цепей с юга на север. Берега Байкала высокие и крутые. Низкие берега встречаются в устьях притоков, которые при впадении образуют обширные дельты (Мац и др., 2001).

Окружающие озеро Байкал хребты способствуют формированию продольных и поперечных к котловине ветровых потоков. В летние периоды господствуют неустойчивые ветры в зимние - северо-западный и северо-восточный ветры. Постоянные ветра имеют свои собственные названия: с запада и северо-запада – горная (и его разновидность сарма), с северо-востока – верховик и баргузин, с юга и юго-востока - шелонник, с юго - запада -

култук. Особенно сильны северо-западные ветры их скорость достигает ураганной, превышая 40 - 50 м/с (Русинек и др, 2012; Шапоренко, Шимараев, 2005).

Площадь водосборного бассейна озера составляет 588 092 км<sup>2</sup>, 52% из которых приходится на территорию Монголии. В Байкал впадает около 336 рек и ручьев, из которых самые крупные – р. Селенга и р. Баргузин. Сток из озера происходит в его южной части через р. Ангару. Осредненный химический состав воды большинства притоков озера, в целом, близок к составу байкальских вод. На протяжении 80 лет непрерывных наблюдений содержание главных ионов в Байкале было постоянно, как по площади, так и по глубине; временные аномалии наблюдались лишь вблизи крупнейших притоков (Русинек и др, 2012).

Действие ветров, перепады атмосферного давления и другие факторы, такие как: неоднородность плотности и температуры, влияние притоков и стока – вносят свой вклад в формирование горизонтальных и вертикальных течений на всех глубинах озера. В целом, движение водных масс вдоль восточного берега направлено на север, западного – на юг (Русинек и др, 2012).

Климат в Восточной Сибири резко континентальный, но огромная масса воды, содержащейся в Байкале, и её горное окружение создают необычный микроклимат. Вблизи берега летом температура воды достигает + 16 - 17° С, в мелководных заливах до + 22 - 23° С, зимой же озеро замерзает на 4 - 6 месяцев. Что касается воздуха над поверхностью озера, то он, как правило, на 6 - 8° С холоднее, а поздней осенью и в начале зимы на 10 - 15° С теплее, чем над поверхностью окружающей суши (Русинек и др, 2012).

Сегодня часть береговой линии Байкала находится под защитой государственных природоохранных организаций, а в 1996 году Байкал был внесён в Список объектов Всемирного наследия ЮНЕСКО.

### **История изучения района работ**

Просачивания нефти на восточном берегу Байкала были известны местному населению с древних времен. В 1833 году в ходе экспедиции члена Петербургской академии наук И.Г. Гмелина некоторые из них были впервые научно задокументированы. После этого формализовалась научная проблема нефтегазоносности озера и Байкальской рифтовой зоны. В XX веке проводились поиски нефти В.Д. Рязановым, К.П. Калицким, в предвоенные годы поисками занимались Г.Ю. Верещагин, Н.С. Шатский (Конторович и др., 2007). Первые нефтепоисковые буровые работы проводились с 1903 по 1909 гг. под руководством В.Д. Рязанова в районе Чивыркульского перешейка (5 скважин) и между

деревней Сухой и устьем р. Стволовая (2 скважины). В результате бурения найдена залежь озокерита. В 1931 г. под руководством Г.Е. Рябухина проводятся буровые работы от мыса Толстого до дельты р. Селенга (10 мелкозабойных ручных скважин). После этого было пробурено еще с десятков скважин, в которых было зафиксировано битумонасыщение пород. Всего, в период с 1931 по 1941 гг., в Байкальском нефтегазоносном регионе было пробурено 30 скважин.

Следующая стадия поисков нефти и газа была осуществлена уже в послевоенное время, в начале 50-х годов прошлого столетия, В.В. Самсоновым с коллегами. Были пробурены одна опорная и три структурно-поисковых скважины, нефтепроявления в которых обнаружить не удалось (Самсонов, 1963). В 1960 г. по результатам этих работ подготовлена кандидатская диссертация В.В. Самсонова «Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности неогеновых отложений юго-восточного побережья Байкала». В начале 60-х годов, после открытия Марковского месторождения в Иркутской области, нефтегазопроисследовательские работы на побережье Байкала были прекращены.

В 1989 году по инициативе геолога и океанолога, чл.-корр. РАН (с 1991 г.) Л.П. Зоненшайна была составлена программа «Глубоководная экология, палеолимнология и геодинамика Байкала». В рамках этой программы в начале 90-х годов прошлого столетия сотрудниками Южного отделения Института океанологии РАН проведены первые многоканальные сейсмические исследования, позволившие оценить строение и мощность осадочной толщи Байкала. Затем было запланировано бурение на озере. Перед началом бурения были проведены исследования дна Байкала на подводном Академическом хребте, Бугульдейской перемычке и Посольской банке с помощью подводных обитаемых аппаратов «Пайсис». Реализации проекта «Байкал-бурение» осуществлялась при поддержке США и Японии. Буровой комплекс базировался на барже, которая вместе с судном-буксиром вмораживалась в озеро при проведении буровых работ. Зимой 1993/94 г. пробурена первая скважина, вскрывшая 100-метровую толщу донных отложений, в 1996 г. пройдена 300-метровая, а в 1998 г. – 600-метровая скважины (Кузьмин и др., 2001). Во время выполнения проекта было пробурено пять кустов скважин в разных морфоструктурных зонах озера (Рисунок 3). Было доказано, что в глубоководных котловинах рифтового бассейна происходит лавинная седиментация, что приводит к большому поступлению растительных остатков, которые способствуют формированию метана в осадочной толще рифта (Кузьмин и др., 2001). Кроме того, в скважине BDP-97 на глубинах 121 и 161 м ниже поверхности дна были отобраны газогидраты, которые впервые были обнаружены в пресноводном водоеме. Сотрудниками ЛИИ СО РАН совместно с

зарубежными коллегами в рамках проекта «Байкал-бурение» были обнаружены новые районы скопления приповерхностных газовых гидратов в Южной и Средней котловине. Результаты работ позволили сделать первую прогнозную оценку запасов газа в гидратах озера в пределах от  $8,8 \times 10^{11}$  до  $9,0 \times 10^{12}$  м<sup>3</sup> (Хлыстов и др., 2007).

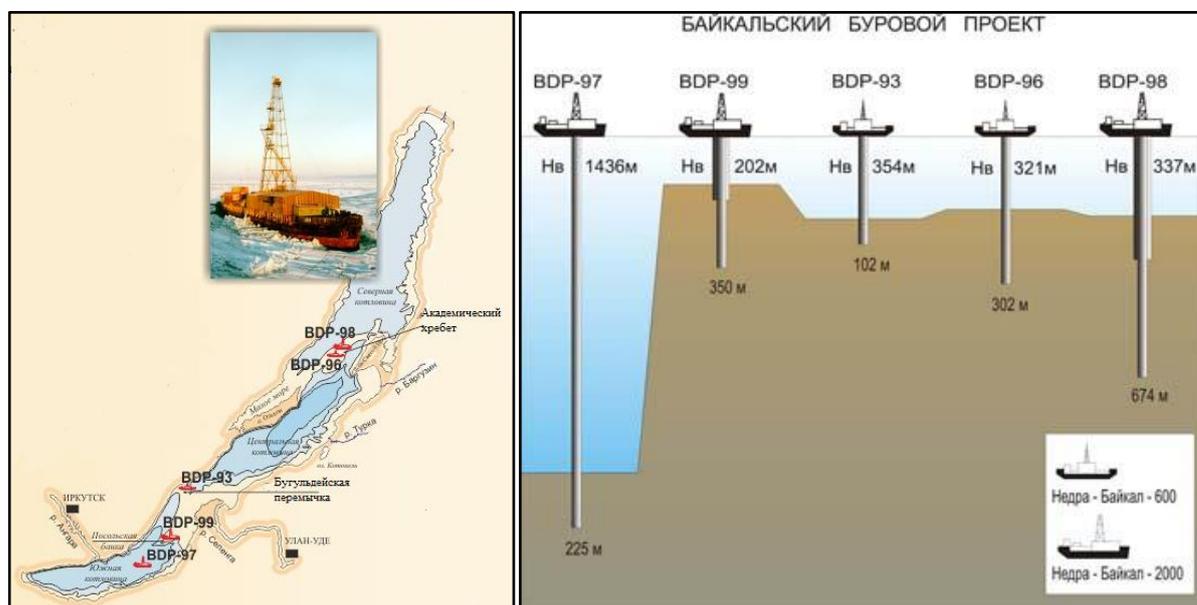


Рисунок 3. Схематическая карта оз. Байкал с расположением мест бурения скважин

В период с 2008 г. по 2010 г. проводилась широкомасштабная международная научно-исследовательская экспедиция «Миры на озере Байкал». В ходе экспедиции были изучены выходы подводных гидротерм, грязевые вулканы, обследованы места выходов углеводородов, в районе мыса Горевой Утёс были обнаружены битумные постройки на дне озера, образованные высачиванием нефти.

С 2014 года Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова совместно с Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской академии наук проводят научно-исследовательские экспедиции в акватории озера под названием Class@Baikal. За время существования проекта Class@Baikal были проведены обширные геолого-геофизические исследования, открыт и изучен глубоководный конус выноса, открыта новая гидратоносная структура, изучены грязевые вулканы и подводные оползни. Сегодня научные исследования озера Байкал не потеряли своей актуальности, ежегодно на акватории озера проводятся несколько экспедиций.

### Стратиграфия

Литолого-стратиграфическая характеристика разреза Байкальской впадины приводится на основании результатов сейсмостратиграфических работ (Levi et al., 1997; Хатчинсон и др., 1993; Зоненштайн и др., 1995; Казьмин и др., 1995; Мац, Ефимова, 2010),

подводных геологических исследований с использованием аппаратов «Пайсис» (Зоненштайн и др., 1995; Казьмин и др., 1995), а также глубоководного бурения донных отложений, вскрывшего на глубине 585 м ниже дна озера отложения с возрастом 8,9 млн. лет (поздний миоцен; Кашик, Ломоносова, 2006; Кузьмин и др., 2014; Kravchinsky, 2017). Более древние отложения фрагментарно представлены в обнажениях острова Ольхон и Танхойской тектонической ступени (Логачев, 1974; Мац и др., 2001; Мащук, Акулов, 2012; Рассказов и др., 2014). Для понимания строения осадочного разреза центральной части Байкальского рифта важное значение имеет сравнительное изучение разрезов осадочных отложений в дистальных структурах Байкальской рифтовой зоны – Баргузинской и Тункинской долинах (Хассан и др., 2017, 2019).

#### Фундамент

Фундамент Байкальского рифта представлен метаморфизованными породами архей-протерозойского возраста (Рисунок 4) и перекрывается мезозойско-кайнозойским (кайнозойским) осадочным чехлом.

#### *Архейская эонотема*

Самые древние породы на Байкале выходят на поверхность по побережью Байкала между п. Култук и истоком р. Ангара Преобладают породы гранулитовой фации метаморфизма: мигматиты, гнейсы и другие породы гранитоидного облика. Гранулиты сохранились на немногих участках. Среди них преобладают кристаллические породы основного состава с мелкими линзами пироксенитов. Карбонатные породы встречаются только в районе Белой Выемки и порта Байкал, где они представлены магнизиальными скарнами. Мощность отложений архейского возраста более 800 м. (Бухаров и др., 1993).

#### *Протерозойская эонотема*

Нижняя часть протерозоя залегает в виде узких шовных структур – грабенов (палеорифты) в архейских отложениях. Представлена песчаниками, гравелитами, сланцами, измененными метаморфизмом. А также кварцевыми и фельзитовыми порфирами, туфами, туффитами. По составу эффузивные породы этого комплекса соответствуют риолитам, трахилипаритам, кварцевым порфирам. Радиологический возраст колеблется от 1850 до 1650 млн. лет. Мощность отложений более 900 м. (Бухаров и др., 1993).

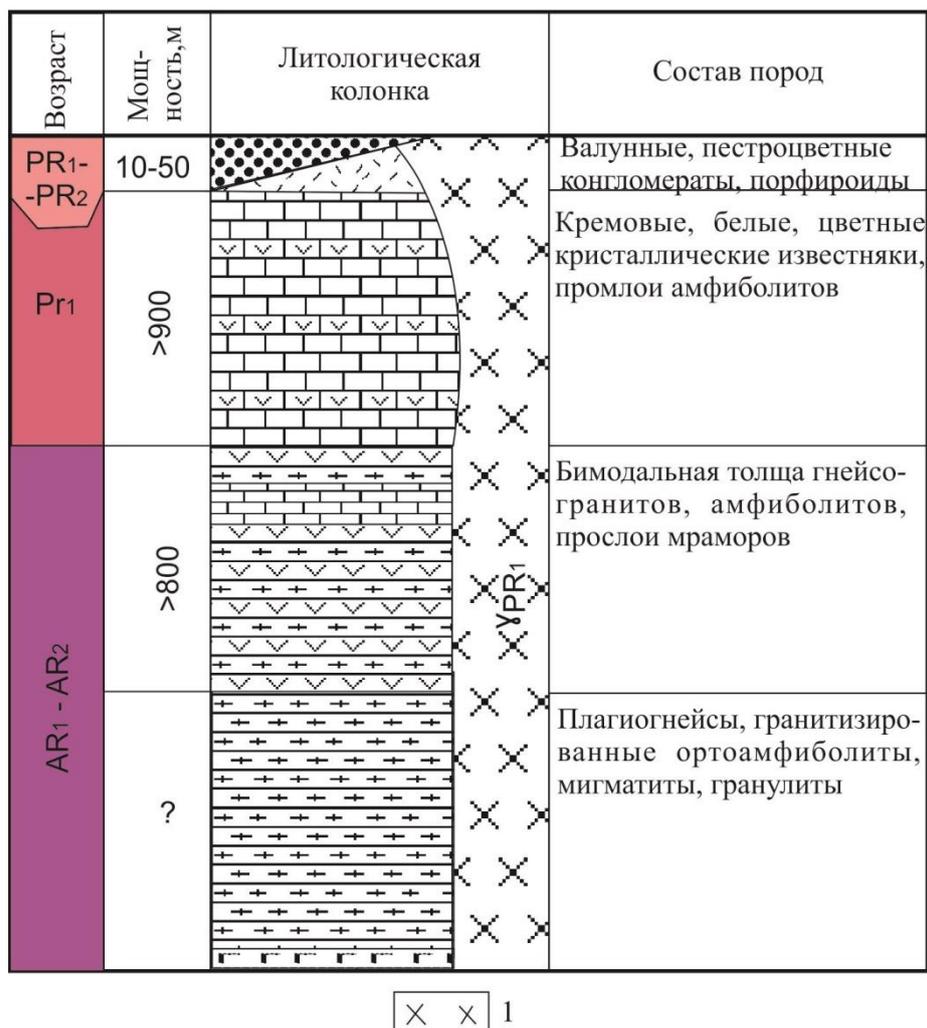


Рисунок 4. Литолого-стратиграфический разрез фундамента центральной части впадины оз. Байкал. 1 – гранитоиды нижнего и среднего протерозоя (Бухаров и др., 1993)

#### Осадочный чехол

Байкальская впадина вмещает мощную (до 7,5-8,0 км) осадочную толщу. Возраст самых древних отложений Байкальской впадины до сих пор является весьма дискуссионным вопросом. Первое стратиграфическое расчленение разреза во впадинах Байкальской рифтовой зоны было разработано в 1950-х годах при составлении государственной геологической карты масштаба 1:1 000000, листа М-48, и объяснительной записки к ней. Для впадин центральной части Байкальской рифтовой зоны были предположены единые условия накопления угленосной свиты миоцена–нижнего плиоцена, охристой свиты верхнего плиоцена–эоплейстоцена и вышележащих охристой, туфогенно-осадочной и песчаной свит. В 1960-х годах Н.А. Логачев и Н.А. Флоренсов выдвинули предположения, что образование Байкальской впадины началось примерно 30-35 млн. лет назад, а древнейшими синрифтовыми отложениями являются породы танхойской свиты (Логачев и др., 1964; Флоренсов, 1968). Позднее, Н.А. Логачев допускает присутствие более

древних, вплоть до меловых, отложений (Логачев, 1974). По данным сейсмических исследований древнейший сеймостратиграфический комплекс заполнения рифта коррелируется с танхойской свитой (Хатчинсон и др., 1993; Зоненштайн и др., 1995). Однако, в работах В.Д. Маца, самыми древними отложениями байкальской впадины определены породы каменского регионального корреляционного горизонта, охватывающего верхний мел - нижний олигоцен, залегающие непосредственно на фундаменте Байкальского рифта и коре выветривания (Мац, 1985; 1987; 2010; 2012). Возраст верхнемеловых-нижнеолигоценовых отложений В.Д. Мац обосновывает их литостратиграфической корреляцией с соответствующими осадками Предбайкальского предгорного прогиба (Mats et al., 2004). Такое разнообразие представлений о возрасте древнейших отложений Байкальской впадины связано с трудностями определения времени начала формирования впадины.

В целях исследований, которым посвящена данная работа, за основную принята версия строения Байкальской впадины согласно Н.А. Логачеву, как наиболее поддерживаемая в большинстве публикаций о Байкальском рифте. Схема стратиграфического расчленения отложений построена на основе интерпретации сейсмических данных и сравнительного литофациального анализа разрезов отложений на суше. В Байкальской впадине Н.А. Логачевым было выделено 3 комплекса синрифтовых отложений (Рисунок 5).

1 комплекс – проторифт (Hutchinson et al., 1992) или ранний рифт (Kashik and Masilov, 1994). На сейсмических профилях комплекс представлен толщей с невыраженными или весьма прерывистыми внутренними отражениями. Формирование толщи связывают с мелководными условиями (Moore et al., 1997). Комплекс участками смят в пологие складки и разбит серией разломов (Levi et al., 1997). Его стратиграфическим аналогом на суше являются отложения танхойской свиты, описанные на южном берегу Южно-Байкальской впадины, и осиновской свиты.

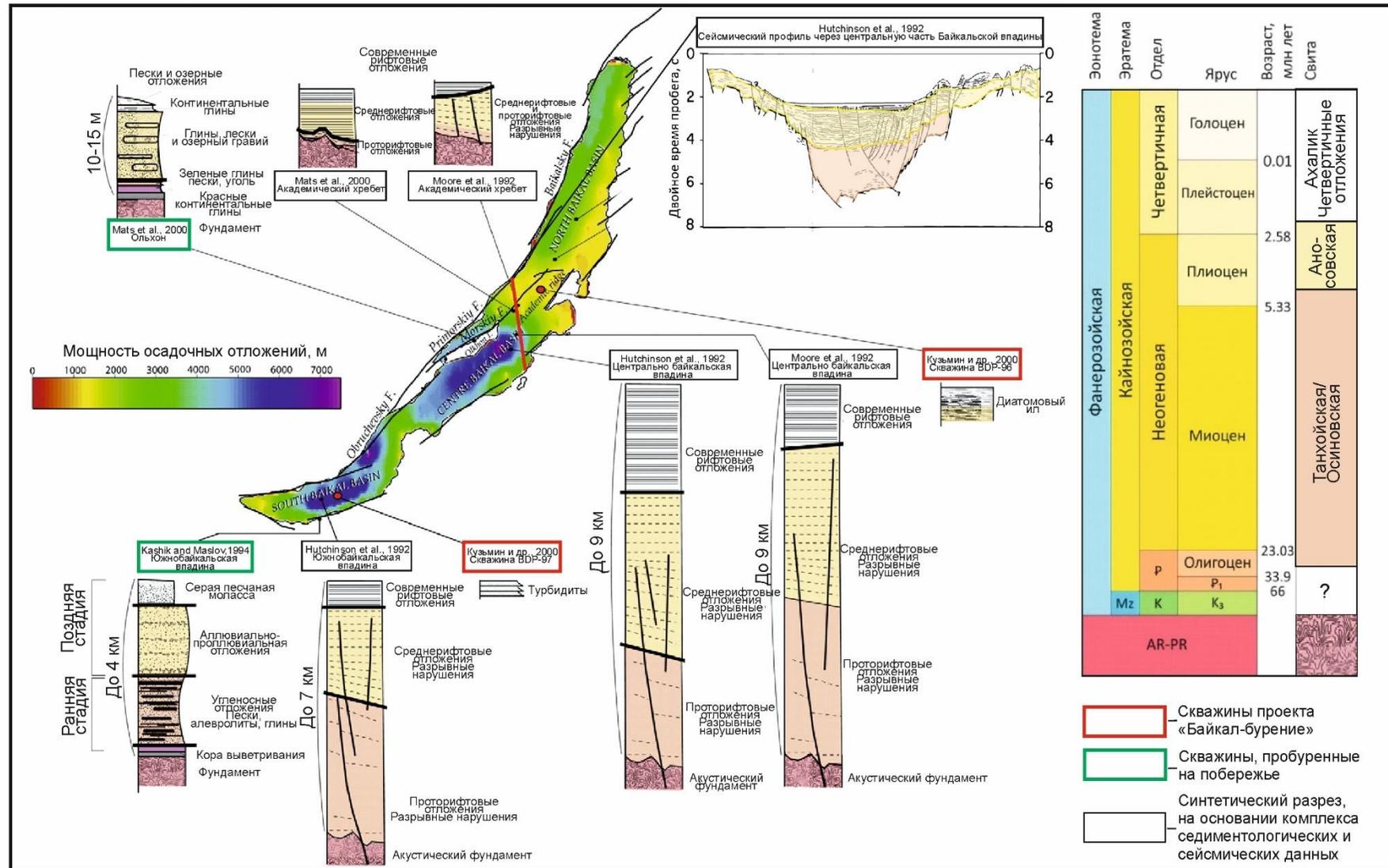


Рисунок 5. Комплекс седиментологических и сейсмических данных по строению Байкальского рифта (по Petit and Deverchere, 2006, с дополнениями)

### Танхойская свита

Угленосные отложения танхойской свиты, вероятно, представляют один из самых древних этапов формирования Байкальской рифтовой зоны. Стратотипом нижней половины танхойской свиты является разрез по р. Осиновка Танхойская. Верхняя половина описана по керну скважины на левом борту долины р. Половинка (Мац и др., 2001). Отложения Танхойского третичного поля прослеживаются на южном берегу Байкала вдоль подножия хребта Хамар-Дабан в междуречье р. Шанхайха и р. Мысовка непрерывной полосой шириной до 8 км (Logachev, 1972). Естественные обнажения свиты известны вдоль береговой линии Южного Байкала, а также подсечены скважинами до глубин 400 м и более (Rasskazov et al., 2014).

Свита залегает на каолининовой коре выветривания пород фундамента. Сложена чередующимися пластами (от 1-3 м, до нескольких сантиметров) аргиллитов, глинистых и песчаных алевролитов, песчаников, бурого угля. Самый мощный пласт угля (7 м) залегает вблизи основания разреза, а выше мощность углей уменьшается до первых сантиметров. Пласты наклонены в сторону озера. В основании разреза глины обогащены растительными остатками. Отложения смяты в пологие складки (Мац, 2013). Согласно последним исследованиям, показано, что свита имеет продолжение и в подводную часть озера (Хлыстов и др., 2021).

Возраст танхойской свиты олигоцен-раннеплиоценовый определен по малакофауне, спорово-пыльцевым спектрам растений (Климанова и др., 1972), листовой флоре, остаткам рыб. Мощность свиты 1000-1200 м.

### Осиновская свита

Стратотип осиновской свиты описан по прирусловым обнажениям в обоих бортах долины р. Осиновка Кедровская (Мац и др., 2001).

Свита перекрывает каолининовую кору выветривания гранитоидов. Представлена песчано-галечными отложениями: конгломератами, гравийниками, песками речных фаций, прибрежного озерного мелководья и конусов выноса. В нижней части разреза осиновской свиты ритмично чередуются конгломераты, песчаники, изредка встречаются тонкие прослои бурого угля. В кровле свиты залегает горизонт глинистых алевролитов, в которых был описан верхнетанхойский (верхний миоцен-нижний плиоцен) спорово-пыльцевой спектр и остатки диатомей. Мощность толщи до 1000–1500 м.

Отложения осиновской и танхойской свит на суше изменены предплиоценовым выветриванием (Мац и др., 2010).

2 комплекс – средний рифт залегает с небольшим угловым несогласием на «проторифтовой» толще. На сейсмопрофилях представлен толщей с внутренними прерывистыми рефлекторами, разбитыми многочисленными разломами. Комплекс коррелируется с ановской (шанхаихинской) свитой, распространенной на суше. Отложения на суше представлены крупнозернистыми песчаниками и плохо отсортированными конгломератами, датируются средним-, верхним плиоценом - эоплейстоценом (Николаев и др., 1985).

*Ановский горизонт: ановская и шанхаихинская свиты*

Ановский региональный стратиграфический горизонт объединяет плиоценовые песчано-галечные охристые озерно-аллювиальные отложения ановской и шанхаихинской свит. Стратотип охристой (ановской) свиты верхнего плиоцена-эоплейстоцена принят для отложений р. Ановка южного побережья Байкала (Мац и др., 2001). На настоящий момент ановская свита считается парастратотипом шанхаихинской свиты (стратотип свиты – разрез на правом склоне долины руч. Шанхаиха).

*Шанхаихинская свита* известна на Хамар-Дабанском побережье Байкала и в небольших впадинах, окружающих Байкальскую впадину с востока. Шанхаихинская свита несогласно залегает на осинонской или танхойской свитах, либо на коре выветривания фундамента. Сложена валунно-галечными, песчано-галечными аллювиально-пролювиальными, озерно-аллювиальными, прибрежно-озерными, дельтовыми отложениями с характерной бело-охристой окраской, сменяющимися вверх по разрезу песками.

Шанхаихинская свита и ее аналоги дислоцированы. Отложения горизонта в разных стратонах от конца раннего до среднего-позднего плиоцена датированы палинокомплексами, комплексами диатомовых водорослей, пресноводными губками, обломками костей мелких млекопитающих (корнезубыми, виланийными и мимомисными формами) (Адаменко и др., 1984). Видимая/вскрытая мощность свиты достигает нескольких сот метров, но ее полная мощность не определена.

3 комплекс – современный рифт. Сейсмокомплекс представлен толщей с параллельными, непрерывными внутренними рефлекторами. Хатчинсон и др. (1992) коррелируют его с плейстоценовой ахаликской свитой, сложенной флювиальными, ледниковыми и дельтовыми отложениями. Скважина ВDP-97 в Южно-Байкальской котловине выявила, что эта формация соответствует в глубоком озере мощной толще турбидитов (Кузьмин и др., 2000).

### Ахаликская свита

Стратотип свиты находится в районе Ахаликского месторождения бурого угля, а ее наиболее полные разрезы установлены по р. Хобок (Решения..., 1981). Отложения этой свиты развиты локально в Тункинской впадине и в сопредельной части Еловского отрога. Ахаликская свита перекрывает и сменяет по латерали аносовскую свиту и датируется неоплейстоценом. Свита сложена туфами и туффитами, содержащими остатки мелких млекопитающих и диатомовых водорослей. Спорово-пыльцевой комплекс характеризуется главным образом пылью хвойных растений – сосны, ели, лиственницы и пихты (Геология..., 1964).

### Четвертичные отложения, Голоцен

Главными типами голоценовых донных отложений в Байкале являются биогенно-терригенные илы и турбидиты. Биогенно-терригенные илы распространены как на водных возвышенностях, так и в пределах глубоководных частей во всех котловинах Байкала. Биогенная часть представлена в основном створками отмерших диатомовых водорослей, терригенная часть – глинистые пелитовые отложения, прослой алевритов и песков разной мощности (Вологина и др., 2003).

Непрерывный разрез донных неоген-четвертичных отложений вскрыт скважинами, пробуренными в акватории озера по проекту «Байкал-бурение». Осадочная толща представлена чередованием песчано-алеврито-глинистых, алеврито-глинистых (в том числе диатомово-глинистых) илов и диатомитов, ледниковых глин и турбидитов. Ее детальная характеристика приведена в многочисленных публикациях (Кузьмин и др., 2001).

## **Тектоника**

Байкальская рифтовая зона вызывает большой интерес как пример современной, активно развивающейся структуры континентальной земной коры. Описанию геологического строения и тектоники Байкала посвящено множество работ (Балуев и др., 2001; Зоненштайн и др., 1979; Зорин и др., 1995; Кузьмин и др., 2001; Логачев и др., 1974; Мац, 2012; Цеховский, Леонов, 2007 и многие другие). Распределение позднекайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны приведены на рисунке 6. Крупнейшая и наиболее глубокая из кайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны занята озером Байкал.

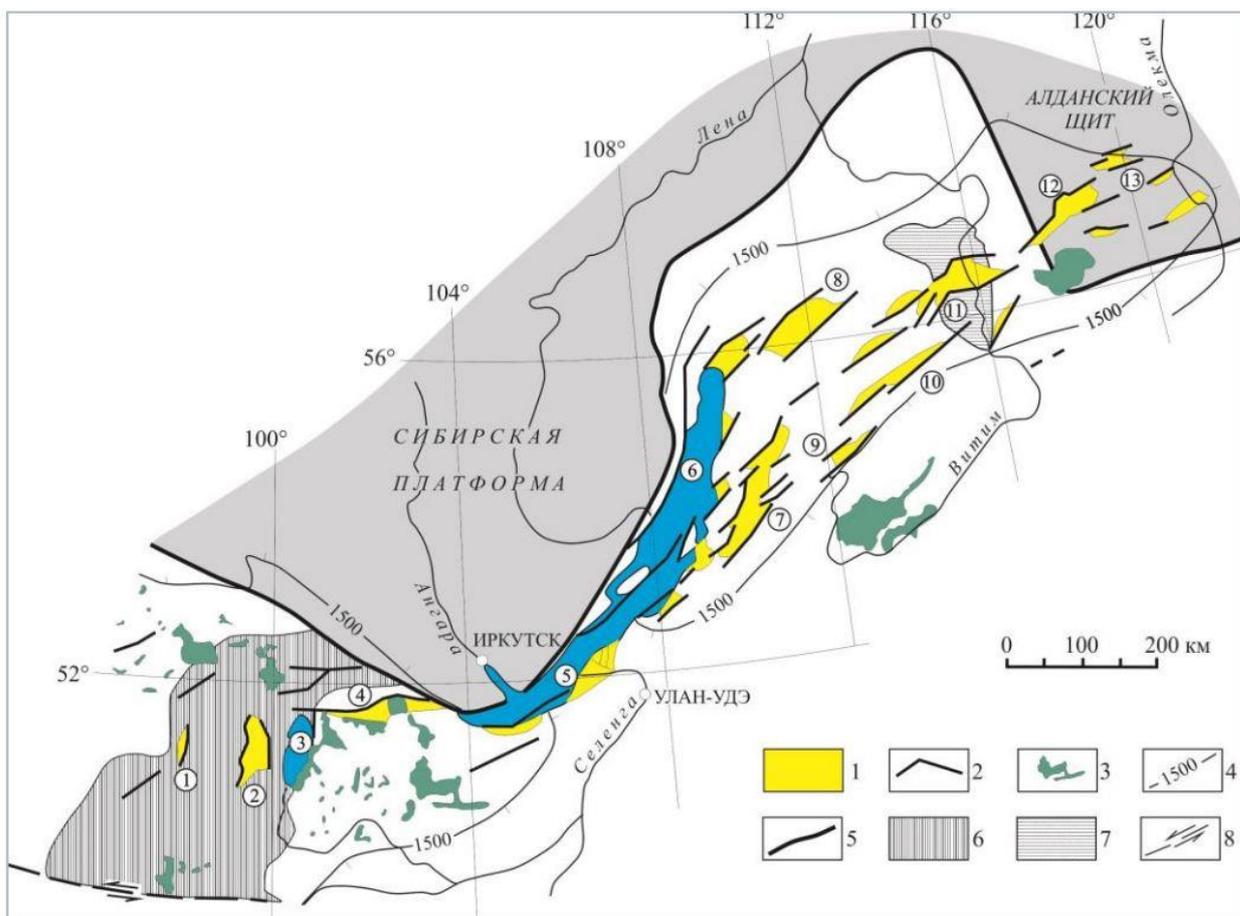


Рисунок 6. Структура и морфология Байкальского рифта (Логачев, 2003). 1 – рифтовые впадины: 1 – Бусингольская, 2 – Дархатская, 3 – Хубсугульская, 4 – Тункинская, 5 – Южно-Байкальская, 6 – Северо-Байкальская, 7 – Кичерская, 8 – Баргузинская, 9 – Верхнеангарская, 10 – Ципинская, 11 – Баунтовская, 12 – Муйская, 13 – Чарская, 14 – Токкинская; 2 – разломы разной кинематики; 3 – вулканические поля; 4 – 1500-метровая изогипса исходной поверхности выравнивания; 5 – граница Сибирской платформы и Саяно-Байкальского подвижного пояса; 6 – Тувино-Монгольский микроконтинент; 7 – Муйский террейн; 8 – восточная часть волнайского сдвига, обновленная землетрясением 1905 г

В тектоническом плане по данным многоканального сейсмического профилирования озера Байкал выявлены следующие особенности его строения (Зоненштайн и др., 1992):

- асимметричное строение – Байкальский рифт состоит из серии полуграбенов с крутыми северо-западными и пологими юго-восточными крыльями;
- существование сбросовой лестницы, погружающейся с северо-запада на юго-восток, с вращением и наклоном блоков;
- общее растяжение Байкальского рифта не превышает 15 км.

В пределах рифтовой зоны широко проявлены неотектонические движения, синрифтовое осадконакопление, базальтовый вулканизм и высокий тепловой поток.

### Структурно-тектоническое районирование

Байкальская впадина в тектоническом отношении подразделяется на две крупные структуры: Южно-Байкальскую и Северо-Байкальскую впадины, разграниченные между собой перемычкой острова Ольхон и подводным Академическим хребтом (Рисунок 7). Однако, морфологически внутри Байкальской впадины отчетливо выделяются три более мелких элемента — это Южно-, Средне- и Северо-Байкальская котловины. Они, в свою очередь, неоднородны по внутренней структуре и состоят из более мелких депрессий, отличающихся по своему тектоническому развитию и осадконакоплению (Леви и др., 1997).

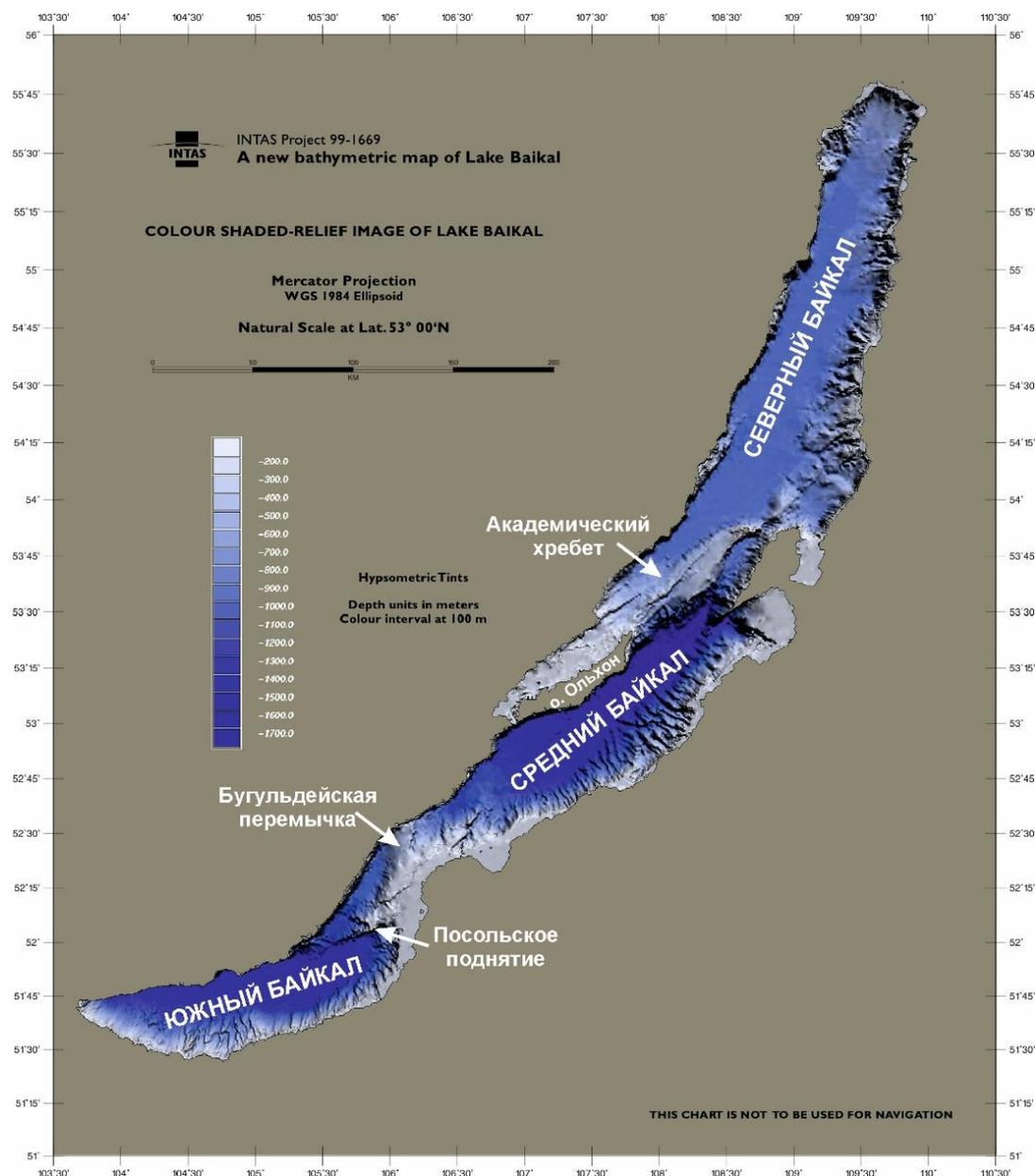


Рисунок 7. Основные структурные элементы Байкальской впадины (INTAS Project 99-1669)

## Тектоническое развитие

Местоположение, морфология и развитие Байкальской рифтовой зоны определяются в первую очередь связью с полосой сочленения двух крупных контрастных структур – Сибирского кратона и Центрально-Азиатского подвижного пояса (Рисунок 8) (Логачев, 2003).

Байкальская впадина расположена вдоль юго-восточного края Сибирской платформы и составляет приблизительно треть полной длины рифтовой зоны. Она нарушена множеством разломов, большинство из которых имеет северо-восточное простирание (45-60°).



Рисунок 8. Положение Байкальского рифта на тектонической схеме Центральной Азии (Иванов, 2004)

Формирование Байкальской рифтовой впадины происходило в несколько этапов, характеризующихся различными геодинамическими обстановками и отличающихся механизмом рифтогенеза.

На данный момент не существует однозначного ответа на вопрос «как образовался Байкальский рифт?». Известный американский исследователь Питер Молнар и француз Пол Таппонье (Tapponnier, Molnar, 1976) предположили пассивный механизм растяжения Байкальского рифта как отклик на столкновения Азиатской и Индийских плит. В.А. Рогожина и В.М. Кожевников (Рогожина, Кожевников, 1979) из Института земной коры по

сейсмическим данным зафиксировали под Байкальским рифтом аномальное разуплотнение в верхней мантии и предложили свою точку зрения о главенствующей роли глубинных термальных процессов – т.е. активном рифтогенезе Байкальской зоны. До сих пор многолетняя проблема о пассивном и активном механизме растяжения Байкальского рифта остается нерешенной. При этом все больше исследователей приходят к выводу, что процессы байкальского рифтогенеза не могут быть объяснены только одним механизмом, а происходили при одновременном действии как пассивного, так и активного (Беркин и др., 2009). Далее будут представлены две основные на данный момент модели развития Байкальского рифта.

Основные этапы развития Байкальского рифта по В.Д. Мацу представлены (Мац, 2012):

1. *Пассивный рифт* (поздний мел – эоцен). Результат пассивного отклика на глобальное растяжение, происходившее на территории современной Азии.
2. *Импактогенный рифт* (поздний олигоцен - ранний плиоцен). На этом этапе главным фактором развития рифта стало формирование фронта Индо-Евразийской коллизии, продвигавшегося на север и достигшего Байкальского региона около 30 млн. лет назад.
3. *Активный рифт* (плиоцен – четвертичный). Движущей силой данного рифтогенеза являются местные источники энергии, связанные с ростом выступа астеносферы, непосредственно под Байкальской рифтовой зоной.

По другой версии (Леонов, 2001), Байкальская рифтовая зона развивалась по следующему сценарию:

1. *Предрифтовая стадия* (поздний мел – палеоцен). В конце мела - начале палеогена происходило поднятие территории. Формировался пенепленизированный рельеф с корами выветривания, повысился тепловой поток, тектоническая активность, происходили локальные проявления базальтового вулканизма. Для данной стадии характерна относительно слабая интенсивность растяжения земной коры.

2. *Собственно стадия Байкальского рифтогенеза* (конец олигоцена – ныне). В это время рифтообразование охватывает большую площадь территории в Прибайкалье, проявляется в прилегающих областях Монголии. В этой стадии выделяется 2 подэтапа: (1) поздний олигоцен-ранний плиоцен и (2) поздний плиоцен – ныне, которые нашли своё отражение в различном заполнении прогибающегося рифта осадочными отложениями (например, по (Hutchinson et al., 1992)).

## История геологического развития

По мнению разных ученых формирование Байкальского рифта началось либо 70 млн. лет назад (Мац, 2011), либо 30 млн. лет назад (Логачев, 2003).

*Древнейший этап (70—30 млн. лет)* выделяется В.Д. Мацом (Мац, 2011). По его мнению, в это время климат в регионе был субтропическим и тропическим. На слабоприподнятом плато происходило формирование латерит-каолининовой коры выветривания. Среднегодовые температуры составляли +23°C, а среднее количество осадков составляло около 1300 мм год. Самый жаркий период приходился на эоцен. Широко распространены хвойно-широколиственные леса (Беркин и др., 2009). 53 млн. лет назад Индия присоединилась к Азии и началась коллизия, которая достигла Байкальского региона только 30 млн. лет назад (Мац и др., 2011).

Во время *протобайкальского этапа (30.0—3,5 млн лет)* происходит медленное прогибание ложа палеобайкала (танхойское время). Климат протобайкальского этапа на ранних стадиях был влажным субтропическим, близким к Средиземному. Среднегодовые температуры, по данным С.М. Поповой, постепенно уменьшались. По малакологическим данным, в позднем олигоцене они составляли +15°C - +20° С (Попова и др., 1982). Для климата второй половины миоцена – раннего плиоцена были свойственны чередование аридных и гумидных условий (Русинек и др., 2012). Смену периодов засухи и избыточной влажности подтверждают литологические особенности отложений. Территория представляла собой озерно-болотный ландшафт. В это время формируются отложения мелководных озер.

*С началом среднебайкальского этапа (3,5-0,7 млн. лет назад)* связано общее воздымание Центрально-Азиатского региона. Происходит ускорение опускания дна Палео-Байкала (аносовское время). Активный рост хребтов вокруг озера привел к огромному сносу терригенного гравийно-песчаного материала в котловину озера (Мац и др., 2001). Климат был более прохладным и сухим, чем в танхойское время, на что указывает снижение значений спор *Osmunda*. Накапливающиеся осадки были лишены карбонатов.

*Современный рифт (0,7 млн лет – ныне)* выразился в преобразовании природного комплекса Байкальского рифта. Происходит изменение климата, формирование и рост Байкальского свода и перестройка речной сети. Климат менялся от сухого субтропического (средиземноморского типа) в начале этапа к умеренному и нивальному ледниковому в финале (Мац, 2012).

На протяжении квартера происходит смена оледенений и межледниковий. С этим связана важная особенность разреза внутренней зоны бассейна, сложенного

ритмически чередующимися диатомовыми илами (продукт межледниковых обстановок) и плотными глинисто-алевритовыми осадками (продукт ледниковый), практически лишенными остатков диатомей. В ледниковые эпохи резко уменьшалась биопродуктивность ландшафтов, менялись все характеристики физико-химического состояния среды. Это обуславливало резкое сокращение поступления в бассейн биогенных элементов, в частности, кремнезема. Определенную роль играло и сокращение стока вод во впадину при оледенениях. Это приводило к почти полному вымиранию диатомовых водорослей. В составе осадков исчезали органогенные илы. Их место занимали плотные глинисто-алевритовые осадки. В межледниковье приток биогенов возобновлялся и вновь бурно разрастался диатомовый планктон и, соответственно, возобновлялось накопление биогенных илов (Мац, Ефимова, 2011).

### **Нефтегазононость**

#### *Предпосылки нефтегазоносности.*

Благоприятными для нефтегазообразования являются все геологические, геохимические и термодинамические параметры впадины Байкальской рифтовой зоны (Исаев, 2013):

- высокие скорости погружения, способствующие быстрой седиментации и накоплению рассеянного органического вещества (РОВ);
- повышенный эндогенный тепловой поток, формирующий устойчивое тепловое поле и высокий геотермический градиент;
- терригенный состав осадочных пород, в котором глины являются потенциальными нефтегазоматеринскими толщами, а песчаники обладают прекрасными коллекторскими свойствами и могут вмещать колоссальные запасы УВ;
- формирование углистых пород вплоть до образования угольных пластов.

В результате реализации вышеперечисленных термических и геологических факторов во впадине Байкальского рифта может формироваться большое количество газообразных и жидких УВ, которое проявляется у дна Байкала в разных формах: газы газовых сипов и извержений грязевых вулканов, газовые кристаллогидраты, нефтяные сипы, байкериты и др.

Проявления выходов свободных газов наиболее многочисленны. Они сосредоточены в основном в дельтах и авандельтах крупных рек, впадающих в озеро: Селенги, Баргузина, Верхней Ангары, Кичеры, Бугульдейки, Голоустной. В выделяющихся газах присутствуют УВ и не-УВ газы.

Газовые гидраты (Рисунок 9) обнаружены на Байкале. В статье «О газах в осадках Байкала» авторы делают вывод: «Высокая газонасыщенность осадков Байкала при давлении 50-150 кг/см<sup>2</sup> при температуре 4°C позволяет предполагать, что метан захороняется в глубоководных газопроводящих осадках Байкала не только в растворенном виде, но и в газогидратном состоянии» (Ефремова и др., 1980).



Рисунок 9. Газовые гидраты озера Байкал (полевой отчет экспедиции Class@Baikal-2015)

Грязевые вулканы широко распространены на дне Байкала (Рисунок 10). Они приурочены к зонам разломов и пространственно и генетически связаны со скоплениями газовых гидратов (Khlystov et al., 2019).

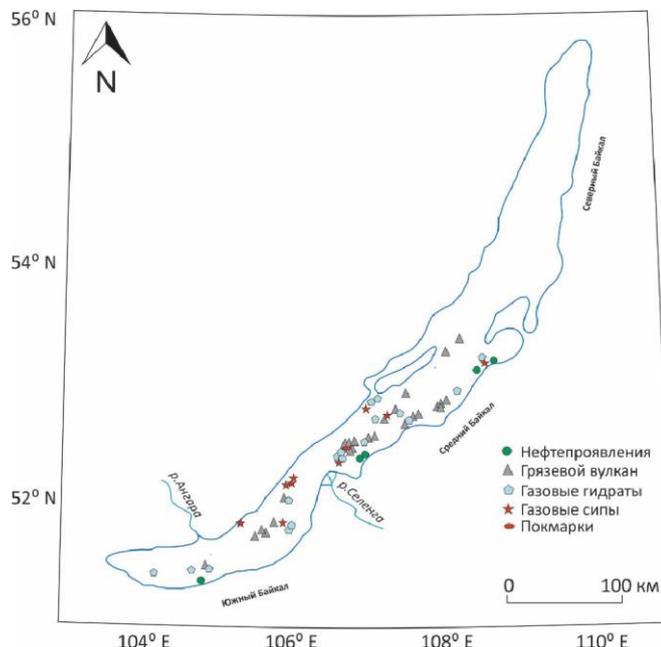


Рисунок 10. Гидратоносные структуры, грязевые вулканы, газовые сипы, нефтепроявления и покмарки в акватории озера Байкал (по Khlystov et al., 2018 с дополнениями)

Выходы нефти известны в акватории Байкала и у его берегов. Наиболее изученные из них располагаются в прибрежной акватории озера севернее залива Провал, напротив

устьев рек Стволовая, Большой и Малой Зеленовских. Нефть, как правило, черная, тяжелая, вязкая, содержащая повышенное количество ароматических и нафтеновых УВ, асфальтенов и смол (Исаев, 2013). Совершенно другая нефть обнаружена в 7 км к северо-западу от мыса Горевой Утес (Рисунок 11, Рисунок 12, Рисунок 13). Нефть здесь светло-коричневая, желтовато-коричневая, с сильным запахом бензина (Исаев, 2013).



Рисунок 11. Фотоснимок природных нефтяных slickов с высоты 150 м, сделанный с помощью квадрокоптера Phantom 4 Pro (полевой отчет экспедиции Class@Baikal-2018)



Рисунок 12. Битумный вулкан (Хлыстов и др., 2007)

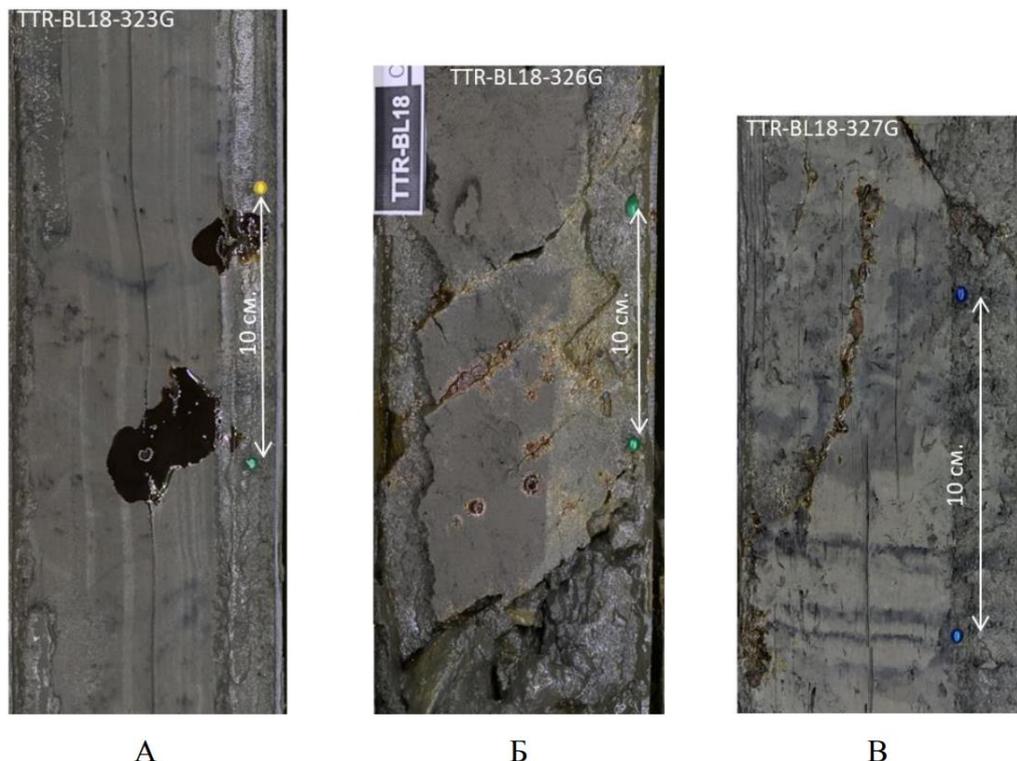


Рисунок 13. Морфологические типы нефтепроявлений в керне донных осадков. А – связанные с газовыми каналами; Б, В – нефть, приуроченная к микробросам (полевой отчет экспедиции Class@Baikal-2018)

Битумы, обнаруженные в начале XX столетия на Байкале, названы байкеритами (байкальскими керитами) и имеют генетическое родство с байкальской нефтью. Нефтяные битумы чаще всего представлены озокеритом. Битумы найдены на мысе Облом (северная часть залива Провал), вблизи пос. Ключи-Стволовая, в бухте Песчаной, у станции Танхой. Анализы битума показали его нефтяную природу (Исаев, 2013).

#### *Перспективные (потенциально нефтегазоносные) комплексы*

Результаты интерпретации геолого-геофизических данных указывают на наличие благоприятных предпосылок нефтегазоносности кайнозойских осадочных бассейнов озера Байкал. Слоистая структура среднерифтового комплекса позволяет предполагать наличие в его составе крупных структур, сложенных породами с хорошими коллекторскими свойствами, а также региональных флюидоупоров. В качестве нефте- и газопродуцирующих отложений могли выступать глинистые породы проторифтового и среднерифтового комплексов. В рифтовой зоне имеет место повышенный тепловой поток, который приводил к их значительному прогреву (Конторович и др., 2007).

На настоящий момент предполагается, что исходным органическим веществом для байкальской нефти служили остатки высшей растительности и озерного планктона. Возраст

нефтематеринских отложений не может быть древнее времени появления ангиспермовых растений, т.е. мелового периода. Об этом свидетельствует наличие олеанана в байкальских нефтях. Это также указывает на озерно-дельтовое происхождение нефтематеринских свит. Все вышеперечисленное существенно отличает байкальские нефти от верхнепротерозойских и кембрийских нефтей Сибирской платформы (Конторович и др., 2007).

Значения биомаркерных показателей катагенеза нефтей, собранных в устье р. Стволовая и в устьях рек Бол. и Мал. Зеленая, соответствуют градации МК<sub>2</sub> и глубине погружения нефтепроизводящих отложений не менее, чем на 3 км.

Вдоль восточного берега озера осадочный чехол рассечен до фундамента активными в настоящее время сбросами. Очевидно, что нефть, обнаруженная на поверхности оз. Байкал, разгружается в водную толщу именно вдоль проницаемых зон этих тектонических нарушений. Вполне вероятно, что она формируется не непосредственно в осадках района нефтепроявления, а в отложениях средней части озера, относящихся к нижнему прозрачному сейсмокомплексу, где термобарические условия наиболее благоприятны для нефтегазообразования. Здесь при глубине озера более 1,5 км мощность нижнего сейсмокомплекса превышает 4 км, а перекрывающих его осадков доходит до 3 км. Соответственно давление в осадках нижнего сейсмокомплекса превышает 700 атм, а расчетная температура – более 200 °С. Нефть и газ, образованные из рассеянного органического вещества, вероятно, мигрируют в направлении восточного борта впадины по коллекторам нижнего сейсмокомплекса до проницаемой зоны разломов, где в результате вертикальной миграции поступают на поверхность дна. Насыщение осадков нижнего сейсмокомплекса нефтью и газом, вероятно, может определять его акустическую прозрачность (Хлыстов и др., 2007).

В дельте Селенги и в пропаринах близлежащей части озера был изучен состав свободных, растворенных газов донных отложений. Доминирующим их компонентом является метан. Главным источником газа в байкальских осадочных бассейнах являются миоцен-плиоценовые комплексы (Исаев и др., 2002).

Для кайнозойских осадочных бассейнов имеет место стохастическая зависимость между начальными геологическими ресурсами углеводородов ( $Q$ , млн т) бассейна и  $V_{эф}$ . Под эффективным понимается объем осадочного выполнения бассейнов без верхних комплексов пород толщиной 2,6 км, не достигших главной зоны нефтеобразования. Зависимость имеет вид  $\ln Q = 4,60 + 0,69 \ln V_{эф}$ . Согласно оценке, суммарный объем осадочного выполнения байкальских бассейнов равен 75 тыс. км<sup>3</sup>, эффективный – 15 тыс.

км<sup>3</sup>. С доверительной вероятностью 0,75 можно утверждать, что начальные геологические ресурсы УУВ в осадочных бассейнах акватории Байкала находятся в интервале от 250 до 2100 млн т УУВ, наиболее вероятное значение 500 млн т (Конторович и др., 2007).

Значение байкальской нефти состоит в том, что природа дает нам великолепный шанс проводить научные исследования современных процессов нефтеобразования и разрушения залежей во внутриконтинентальных рифтовых структурах (Конторович и др., 2007).

#### *История изучения байкальской нефти*

Самые известные выходы нефти в акватории озера приурочены к восточному берегу озера и расположены (с юга на север) (Пуцилло В.Г. и др., 1958; Шиманский, 1960; Конторович и др., 2007; Исаев, 2003):

- в области Танхойского поля;
- у мыса Толстого (напротив р. Стволовая, р. Зеленовская, р. Загза, р. Сухая);
- у мыса Горевой Утес, южнее Баргузинского залива.

Первые попытки исследования состава байкальской нефти можно отнести к концу 19-началу 20 века. В 1874 г. в Известиях Сибирского отделения Русского географического общества А.А. Шмарин привел анализ «морского воска» озера Байкал. Он установил, что байкерит начинает кипеть при 140 °С. Продукт перегонки был разделен на жидкую и твердую при обычных условиях фракции. Выход жидкого дистиллята составил 8,44 %, твердого — 61,17 % исходной массы. В 1904 г. выдающийся русский физикохимик, академик Н.С. Курнаков, установил плотность байкальской нефти равной 0,91 г/см<sup>3</sup>. В 1917— 1918 гг. внимание к проблеме байкальской нефти в ряде работ привлек К.П. Калицкий, с середины 20-х годов нефтеносность Байкала начали изучать Г.Ю. Верещагин, Г.Е. Рябухин, позднее С.П. Ситников, Л.С. Петров, а в послевоенное время - Е.В. Кравченко, В.Г. Васильев, С.Г. Саркисян, А.И. Левин, В.В. Самсонов и Г.П. Пономарева. В результате проведенных исследований было предложено три гипотезы происхождения байкальских битумов.

1. В 1940 г. В.А. Успенский и А.И. Горская высказали предположение о кембрийской природе байкальских битумов. С. П. Ситников по аналогии с нефтеносностью Алданской антеклизы также полагал, что ее источником являются морские нефтепроизводящие толщи кембрия, наличие которых он обосновывал в поднадвиговой зоне восточного берега озера. Генетическую связь байкальской нефти с кембрийскими

нефтепроизводящими толщами предположил и Г.Г. Мартинсон. Допускался даже докембрийский возраст этих толщ (Б.В. Тимофеев).

2. Большинство исследователей связывали образование байкальской нефти с генерацией ее пресноводными континентальными меловыми (Е.А. Пресняков, Е. В. Кравченко, В. Г. Васильев и др.) или кайнозойскими (Г.Е. Рябухин, В. В. Самсонов и др.) отложениями, допуская их наличие во впадине.

3. Н.А. Кудрявцев, В.В. Ломакин обосновывали абиогенный мантийный генезис байкальской нефти. Доводами в пользу такого предположения считаются нахождение битума в кристаллических породах, налегание непосредственно на кристаллические породы нефтенасыщенного песка и тот факт, что породы, которые можно было бы достоверно считать нефтематеринскими, не установлены.

В итоге исследователи пришли к обоснованному выводу, что достоверными материалами для решения вопроса о генезисе байкальской нефти они не располагают, и указали на необходимость более углубленного изучения химии байкальской нефти новейшими методами. В последующие три десятилетия эта программа не была реализована, а интерес к проблеме байкальской нефти упал.

В 70 – 80-е годы осадочно-миграционная теория нафтидогенеза, геохимия нефти, методы исследований нефтей шагнули далеко вперед и претерпели коренные изменения. Одновременно фундаментальные открытия были сделаны в непосредственной близости от Байкала, на Сибирской платформе. Здесь впервые в мировой практике доказана региональная нефтегазоносность верхнепротерозойских и кембрийских отложений. Залежи конденсатного газа и нефтепроявления установлены также в перми, триасе и юре. Значительно углубились представления о строении Байкальской рифтовой зоны. Все это позволяло на новом уровне изучить байкальскую нефть, проверить справедливость выдвигавшихся в 40-50-е годы гипотез. Основная задача исследований была не в возобновлении нефтепоисковых работ на Байкале, а в исследовании современными аналитическими и геохимическими методами уникального феномена байкальской нефти (Конторович и др., 1989; Каширцев и др., 2006; Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2007; Каширцев, 2009; Горшков и др., 2010).

Новейшие исследования нефти из нефтепроявления Горевой Утес показали низкое содержание серы (0,1%). Ряд нормальных алканов (н-алканы) идентифицируется от C9 до C29, величина соотношения пристан/фитан равна 6,7 (Горшков и др., 2010). Встречаются образцы неизмененных и биодegradированных нефтей (Рисунок 14) (Каширцев и др., 2006).

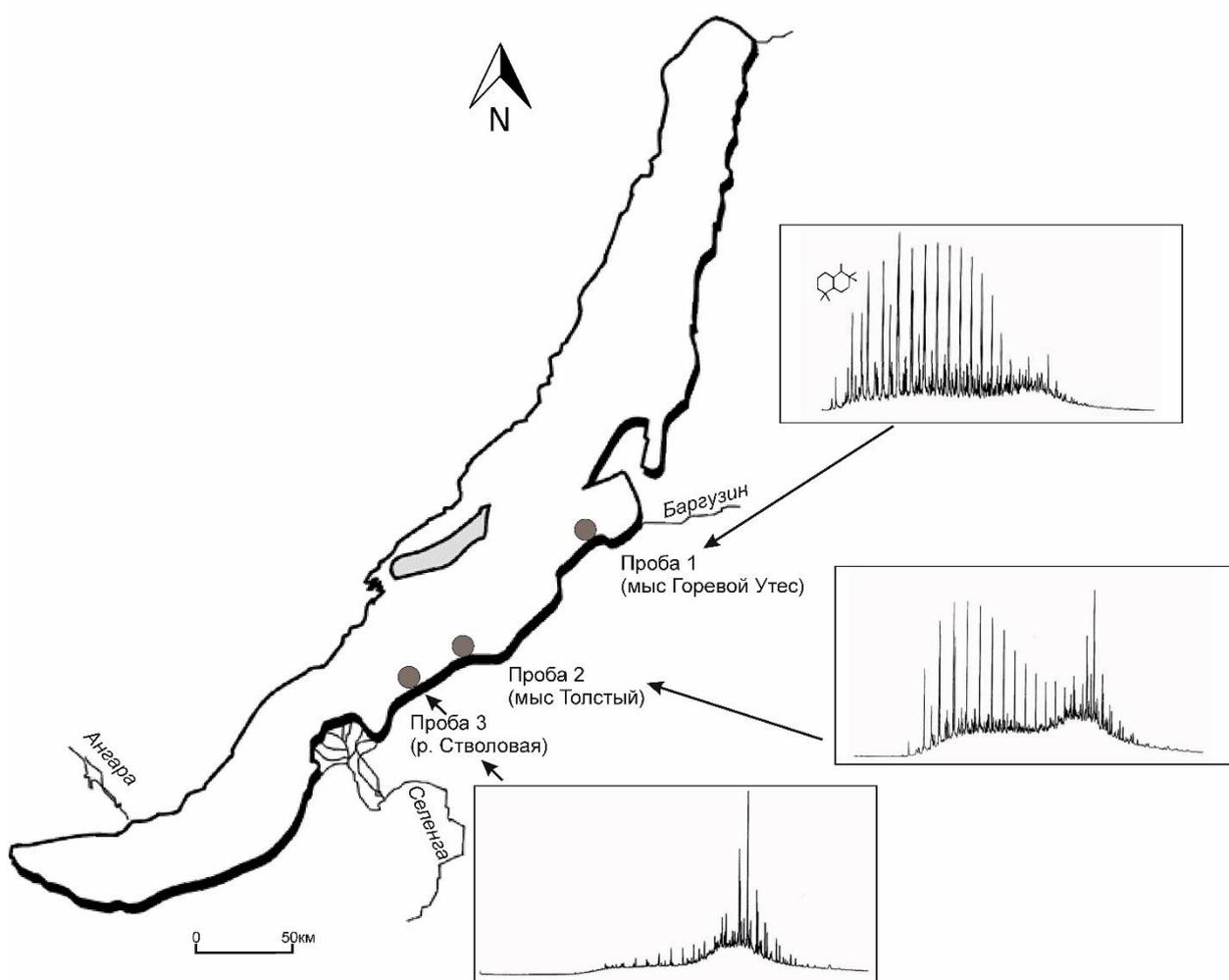


Рисунок 14. Хроматограммы по общему ионному току нефтей озера Байкал (Каширцев и др., 2006)

Исследователи называют «байкальские» нефти уникальными по целому комплексу хемофоссилий (Рисунок 15, Рисунок 16). Среди них выделяют дриман и гомодриман, указывающие на связь с терпенами высшей растительности. Трициклические УВ гомологического ряда хейлантанов (C19 и C20) типичны для нефтей «континентального» происхождения. Наличие олеанана подтверждает участие в образовании нефтей остатков высших ангиоспермовых растений. А также подтверждает озерно-дельтовое происхождение нефтематеринских свит мелового и более позднего возраста. Выявленный диагопан, связывают с исходным ОВ терригенных, зачастую угленосных отложений, накопившихся в окислительных условиях (Конторович и др., 2007).

По А.Э. Конторовичу, В.А. Каширцеву и др. (2007) источником байкальской нефти является органическое вещество (ОВ), захоронившееся в пресноводных водоемах. В нем наряду с остатками живого вещества озерных организмов значительную роль играло органическое вещество, источником которого были заносимые в водоем остатки высшей наземной растительности.

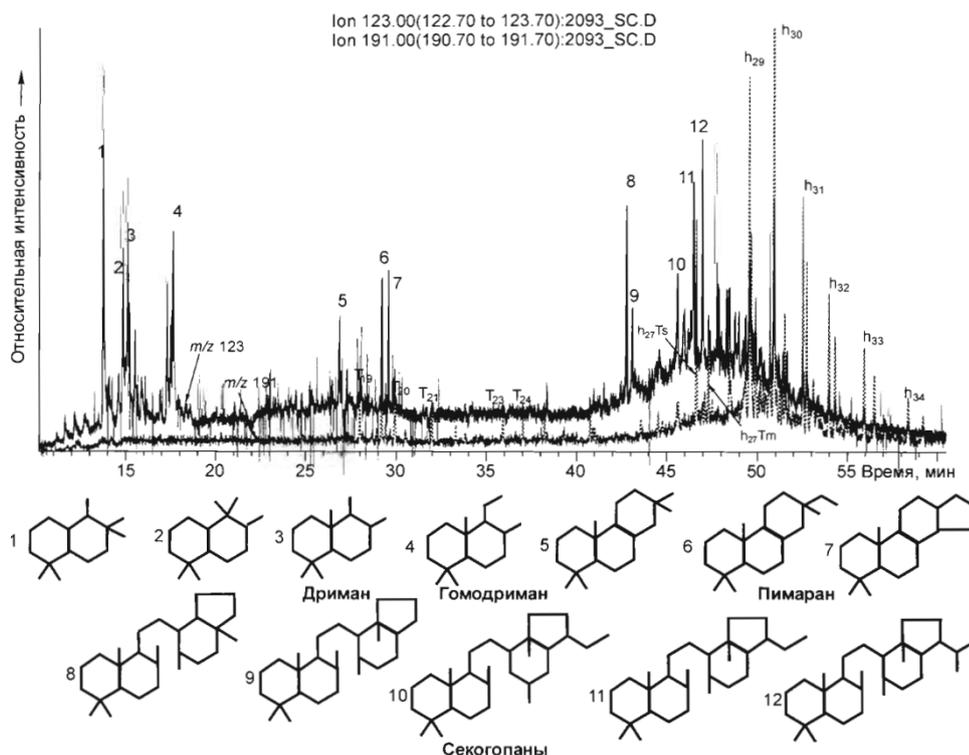


Рисунок 15. Масс-фрагментогаммы ( $m/z$  123 и  $m/z$  191) распределения молекул – биометок терпанового ряда (сескитерпанов, ди- и тритерпанов) (Конторович и др, 2007)

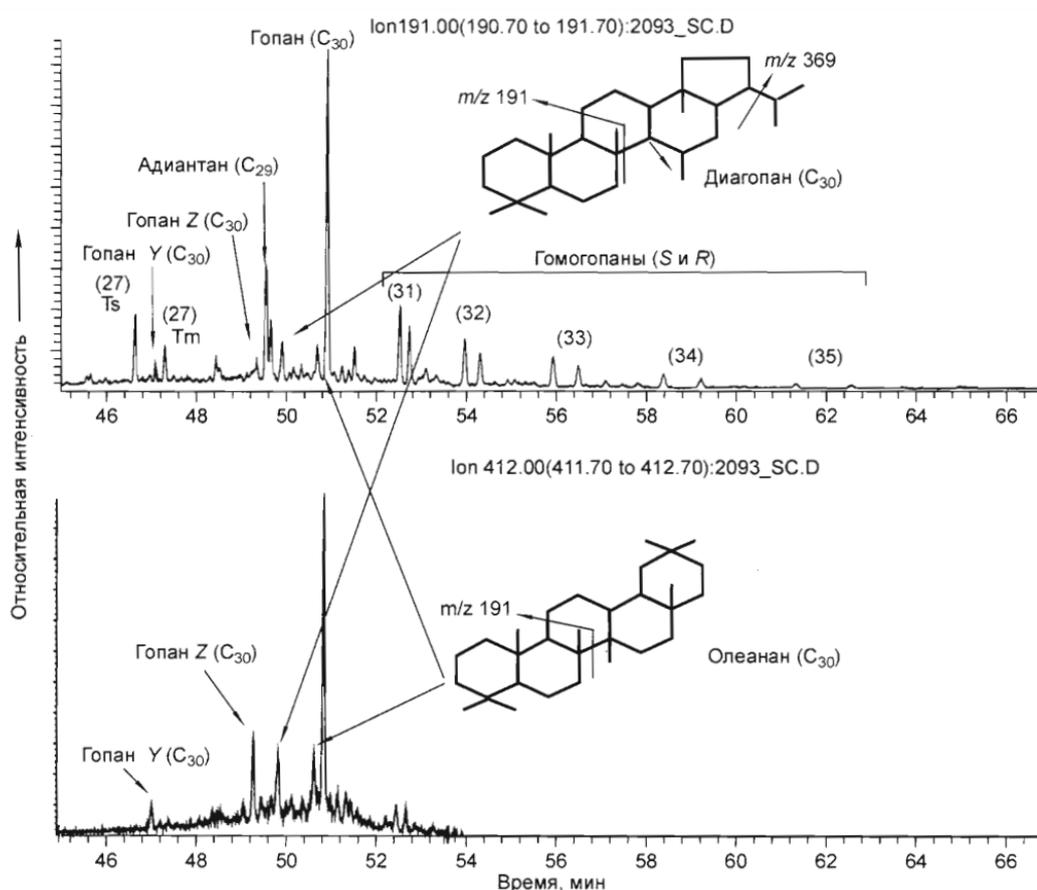


Рисунок 16. Масс-фрагментогаммы ( $m/z$  191 и  $m/z$  412) распределения гопановых углеводородов и олеанана в поверхностной пробе нефти мыса Горевой Утес (Конторович и др, 2007)

### *Исследование байкальских газов*

Газы донных отложений озера Байкал изучались разными учеными (Ефремова и др., 1980; Лебедь и др., 1984; Носов и др., 1987; Исаев, 2001; Коллектив..., 1998). Первые детальные исследования проводились сотрудниками ВНИИГаз А.Г. Ефремовой, М.В. Андреевой при участии сотрудников ЛИИ СО РАН в 1978 г. В 80-х годах выполнен большой объем геохимических работ в районе Селенгинского мелководья под руководством Г.Г. Лебеда (фондовый отчет 1984 г), в ходе которых установлена высокая газонасыщенность верхнего слоя осадков метаном (до 10-25 см<sup>3</sup>/кг), особенно в заливе Провал. Авторы отметили прямую зависимость концентраций водорода и метана и невысокие концентрации тяжелых УВ газов.

Более поздние исследования газов донных осадков (Коллектив..., 1998; Исаев и др., 2002) показали присутствие азотных и метановых типов газа, а также их промежуточных типов. При этом отмечались значительное колебание содержания СО<sub>2</sub> (от долей процента до 21,6 %об.), незначительные концентрации водорода и гелия. Из тяжелых УВ отмечено присутствие этана, пропана, этилена и пропилена.

Широкие исследования молекулярного и изотопного состава газообразных УВ были выполнены Г.В. Калмычковым (Калмычков и др., 2006; 2017; 2019; 2020). В его работах дана характеристика состава газов большого количества подводных Байкальских структур-сипов, включая структуры Посольская банка и Горевого утес. Обширные исследования газов и природных газовых гидратов Байкала выполнены группой японских ученых (Nashikubo et al., 2010; 2020).

Большой вклад в изучение байкальских газов был сделан в результате комплексных геолого-геофизических экспедиций проекта Class@Baikal, организованных совместно МГУ имени М.В. Ломоносова и ЛИИ Со РАН. Одна из главных задач проекта - геохимические исследования поверхностного слоя донных отложений. За 6 экспедиций было исследовано более 4000 проб газов из донных отложений в пределах 20 крупных структур в Центральной и Южной котловине озера (Ахманов и др., 2018; Видищева и др., 2020, Видищева и др., 2022).

Несмотря на столь обширные исследования газов и нефти байкальской впадины, до сих пор вопрос о НГМТ остается открытым. На настоящий момент только 600 м из более чем семикилометровой осадочной толщи Байкальского рифта охарактеризовано бурением, и только в одной точке (Кузьмин и др., 2001). Предположения о НГМТ Байкала могут базироваться лишь на результатах исследований УВ флюидов, разгружающихся на дне озера. Современные методики, лабораторная и аналитическая базы открывают новые возможности существенно расширить и детализировать сложившиеся представления.

## **Глава 2 Геохимические исследования поверхностного слоя донных отложений**

Для изучения нефтегазоносности озера Байкал в работе использовались геохимические исследования поверхностного слоя донных отложений.

Геохимические поверхностные исследования используются на различных этапах и стадиях геологоразведочных работ на нефть и газ с целью их оптимизации, прогноза и оценки перспектив нефтегазоносности площадей и геологических разрезов на основе изучения закономерностей пространственной изменчивости и природы геохимических полей (Кругляков, 1974).

Геохимические поиски нефти и газа проводятся совместно с геологическими и геофизическими работами. Единый геологоразведочный процесс включает в себя региональные, поисковые и разведочные работы. Геохимические методы поисков проводятся как на суше, так и на воде. Однако, месторождения УВ на шельфе зачастую располагаются в сложных геологических и инженерно-геологических обстановках, определяемые опасными геологическими процессами экзогенной и эндогенной природы. Несомненными преимуществами геохимической съемки является ее низкая себестоимость, простота выполнения в любых природно-климатических условиях. При этом применение геохимических методов поиска приводит к уменьшению геологических рисков при поисково-разведочном бурении.

Нефтегазопроисковая геохимия включает:

- выявление прямых признаков наличия нефтяных залежей в недрах по составу углеводородов приповерхностных отложений;
- характеристика нефтегазопродуцирующих толщ методами геохимического исследования составов органического вещества (ОВ) УВ соединений;
- реконструкция условий вертикальной и латеральной миграции УВ систем и формирования промышленных залежей;
- прогноз фазовых состояний УВ в залежах;
- распознавание типов вскрываемых залежей и УВ флюидов (нефтяных или газоконденсатных).

Кроме того, геохимические методы могут предоставить ключевую информацию о нефтяных системах (Abrams et al, 2001):

- 1) тип источника (тип ОБ),
- 2) возраст источника,
- 3) уровень органической зрелости и
- 4) пути миграции.

В этой связи использование геохимических методов исследования донных осадков на настоящее время является единственным возможным для изучения нефтегазоносности Байкальской впадины ввиду полного отсутствия здесь глубоких скважин. Извлечение и изучение УВ флюидов из донных отложений позволит получить ключевую информацию о нефтяной системе Байкальской впадины.

### **История применения геохимических методов для поиска месторождений нефти и газа**

Основоположником геохимических методов поисков нефти и газа в России является исследователь В.А. Соколов. В 1929 году он впервые предложил провести газовую съемку для определения в подпочвенных отложениях микроконцентраций углеводородных газов и жидких углеводородов, мигрирующих из находящихся в более глубоких горизонтах залежей нефти и газа. А в 1947 году была выпущена книга В.А. Соколова «Прямые геохимические методы поисков нефти и газа». Наряду с собственно газовой съемкой были разработаны и некоторые другие геохимические методы поисков нефти и газа, в том числе люминесцентно-битумный (В.Н. Флоровская и В.Г. Мелков), бактериологический (Г.А. Могилевский), газовый каротаж, битумный каротаж, почвенно-геохимический метод (В.А. Ковда и П.С. Славин) и другие. Опыт поисков нефти и газа обобщен в коллективном труде А.А. Карцева, З.А. Табасаранского, М.И. Суббота, Г.А. Могилевского «Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений», опубликованном в 1954 г. Большая работа, посвященная основам теории геохимических полей углеводородных скоплений, отражена в книге А.В. Петухова и И.С. Старобинца (1993), в которой присутствует раздел, посвященный поисковым критериям в нефтегазоносных районах, а также описаны особенности формирования геохимических полей в шельфовых зонах морей и океанов. Применение геохимических методов поисков позволило открыть значительное число новых объектов в пределах уже известных газоносных районов на суше.

Изучения нефтегазоносности на акваториях имеет ряд сложностей, связанных с труднодоступностью, ледовой обстановкой в северных широтах, а также со сложностью установления долгосрочного мониторинга. Однако совершенствование аналитических методов, а также стратегическое направление расширения новых территорий приводит к

исследованию все больше в условиях акваторий. Комплекс геохимических исследований для поиска месторождений нефти и газа в настоящий момент включает в себя: извлечение и исследование газовой фазы донных отложений и придонной воды (дегазация “Head-space”, термовакuumная дегазация, дегазация с использованием кислотной и щелочной обработки); изучения органического вещества осадков; изучение бактериальной активности продуцирования и деструкции газов; использование литолого-минералогических исследований для поисковых задач. Современный комплекс методов изучения углеводородов в осадках включает метод суммарной сканируемой флюоресценции (TSF), газовую хроматографию (ГХ) и газовую хроматографию - масс-спектрометрию (ГХ-МС), метод Rock Eval, изотопную масс-спектрометрию.

В нашей стране газогеохимические исследования в море проводились НИИМоргеофизика НПО "Союзморгео" (бывшее НПО "Южморгео", г. Краснодар), где с 1973 года под руководством Ю.В. Коноплева, затем Ю.М. Григоренко разработан аппаратно-методический комплекс непрерывного газового профилирования по воде (гидрогазосъемка) "Прогноз". Успешно газогеохимические нефтепоисковые работы на акваториях проводятся в Тихоокеанском океанологическом институте ДО РАН (Владивосток) под руководством А.И. Обжирова на акваториях Дальневосточных морей - Охотском, Японском, Южно-Китайском, Филиппинском, Сахалинском заливе (Кулинич, Обжиров, 1985; Обжиров, 1993). Большая работа по изучению происхождения и распределения газогеохимических полей в морях Восточной Арктики была проделана Р.Б. Шакировым и Н.С. Сырбу (Шакиров и Сырбу, 2012, 2016; Шакиров и Обжиров, 2009). Исследованием выбросов метана в Арктической зоне посвящены работы И.П. Семилетова (Semiletov, 2004; Семилетов и др., 1996). Значительная исследовательская работа в области природных газов проводится в РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина, Томском политехническом университете, ВНИИОкеангеологии и других. В последние десятилетия активные геохимические нефтепоисковые и научные исследования в акваториях Средиземного, Каспийского, Черного, Белого, Восточно-Сибирского, Лаптевых, Баренцева, Карского морей, а также на Онежском озере и озере Байкал выполняет МГУ имени М.В. Ломоносова.

### **Научная основа геохимических методов поиска месторождений нефти и газа**

Научной основой поверхностных геохимических методов является учение о миграции, рассеянии и концентрации химических элементов в земной коре, заложенное трудами В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмидта и А.Е. Ферсмана. Геохимические методы поисков месторождений нефти и газа основываются на существовании непрерывного

процесса массопереноса углеводородов от глубинных углеводородных скоплений к поверхности, в результате чего у поверхности формируются поля с аномальными концентрациями углеводородов.

Среди геохимических методов основным является газогеохимическая съемка, цель которой – комплексный гидрохимический способ выявления на поверхности морского дна аномалий газообразных углеводородов, мигрирующих из залежей нефти, газа и газоконденсата. Основными объектами исследования при использовании геохимических методов являются поверхностные донные осадки и придонная вода. Однако газовый метод должен проводиться в комплексе с микробиологическими, гидрогеохимическими, битуминологическими, литогеохимическими исследованиями на базе всесторонней геологической и геофизической информации (Петухов, Старобинец, 1993).

Газовый метод основан на изучении концентрации и состава газов, извлеченных из донных отложений. Углеводородные газы, находящиеся в донных осадках и придонно-пограничном слое водной толщи, поступают из различных источников. Некоторые из них, главным образом метан, образуются сингенетически, непосредственно в донных осадках и морской воде в результате деятельности микроорганизмов (Исидоров, 1979). Эпигенетическая составляющая газовой смеси представлена компонентами, мигрирующими из глубинных источников, в том числе месторождений полезных ископаемых – нефти, газа. По данным большинства исследователей миграция происходит двумя способами - посредством диффузии и фильтрации. При диффузии газ перемещается на молекулярном уровне по направлению уменьшения концентраций. При этом происходит относительно равномерное распределение углеводородных газов снизу-вверх по разрезу. Чем плотнее порода и чем ниже ее коллекторские свойства, тем медленнее происходит диффузия, т.е. меньше коэффициент диффузии. При прочих равных условиях, коэффициент диффузии снижается с ростом молекулярной массы, поэтому газы, прошедшие большее расстояние от источника, обогащаются низкомолекулярными компонентами.

Фильтрация газа через горные породы подчиняется закону Дарси, согласно которому количество газа, проходящее в единицу времени через породу, пропорционально газопроницаемости породы, площади ее поперечного сечения и разности давлений на входе и выходе пористой среды и обратно пропорционально длине пути и вязкости газа (Darcy, 1856). Вязкость газов меняется незначительно. Фильтрация происходит по микротрещинам (ослабленным зонам) и тектоническим нарушениям. Определенную роль здесь играет селективная сорбция углеводородов породами и селективное их растворение в флюидальной среде. В результате этого происходит обогащение мигрирующего газа

относительно легкими компонентами, так как сорбция возрастает с увеличением молекулярной массы.

Среди углеводородных газов метан обладает наиболее высокой миграционной способностью, которая обусловлена повышенным коэффициентом диффузии, низкой (по сравнению с другими УВ) сорбционной способностью по отношению к породам, сравнительно небольшой его растворимостью в воде. Вследствие всего вышеперечисленного этот газ диффундирует более интенсивно (Петухов, Старобинец, 1993). Метан обычно количественно преобладает в газовой фазе донных осадков, составляя около 90% от суммы углеводородных газов (Габриэлянц, 1972).

### Генетические типы метана

Метан относится к прямым показателям нефтегазоносности, однако следует учитывать, что существует три главных пути образования метана и соответственно три основных его генетических типа:

1) микробиальный (или бактериальный) метан, образующийся в результате жизнедеятельности микроорганизмов в верхней части толщи осадочного чехла;

2) термогенный (термокаталитический) метан, генерирующийся при термической деструкции органического вещества в глубоко погруженных осадочных слоях – в зоне катагенеза.

3) абиогенный метан, формирующийся в результате химических реакций неорганических соединений. Образуется в результате высокотемпературного синтеза ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) из водорода и СО (процесс Фишера-Тропша):  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Первичными биогенными (образованными из ОВ) углеводородными газами являются бактериальный метан и термогенный газ (Таблица 1).

Таблица 1. Типы природного газа (Whiticar, 1994)

Тип	Примечания
<b>Первичный</b>	
1) Бактериальный газ:	
- редукция $\text{CO}_2$	Морские среды
- микробная ферментация (брожение)	Пресноводные среды
2) Термогенный газ:	
- незрелый	
- зрелый	“Нефтяное окно”
- постзрелый	
<b>Вторичный</b>	
Смешанный газ	

Микробиально окисленный	Процесс биодegradации
Миграционно фракционированный	

### *Микробиальный метан*

Преобразование сложного органического вещества в метан является важным процессом в глобальном углеродном цикле. Органическое вещество либо аэробно окисляется до CO<sub>2</sub>, либо попадает в бескислородную среду, где оно разлагается консорциумом анаэробных микробов. В водных средах ферментативные и ацетогенные микроорганизмы в основном превращают органическое вещество в ацетат, водород и CO<sub>2</sub>, которые являются субстратами для метаногенеза. Газ CH<sub>4</sub> выходит в верхние аэробные зоны, где аэробные микробы окисляют его до CO<sub>2</sub>, завершая углеродный цикл (Kadnikov, 2011).

Генерация метана бактериям – широко распространенный процесс. Метаногенные микроорганизмы принадлежат к домену *Archaea* и ассоциируются с филогенетическими группами *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales* и *Methanopyrales*, относящимися к царству *Euryarchaeota* (Madigan et al., 2000). Микробиальное образование метана контролируется рядом физиологических и экологических факторов. Метаногенная архея является облигатным анаэробом, что означает интолерантность к наличию даже незначительного количества кислорода в системе. Метаногены встречаются повсеместно в анаэробных условиях, где деградация органического вещества осуществляется при восстановительном потенциале среды <-200 мВ (Madigan et al., 2000). Существует ограниченное число субстратов, из которых бактерии могут генерировать метан. Наиболее распространенными реакциями являются:

деструкция ацетата ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) и

восстановление CO<sub>2</sub> ( $\text{CO}_2 + 8(\text{H}) \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Самые многочисленные популяции метанобразующих бактерий встречаются в иловых отложениях пресноводных озер. Меньше их обнаружено в морских водах и осадках. Более 90% метана формируется путем восстановления CO<sub>2</sub> водородом. Ацетокластический метаногенез преобладает в пресноводных восстановительных условиях.

Таким образом, основными факторами, контролирующими образование метана, являются:

- восстановительные обстановки в осадках;
- малое количество в осадке сульфатов;
- оптимальные температурные условия;

- наличие органического вещества – основной фактор метаногенеза, без которого невозможно метанообразование.

#### *Микробиальный этан и более тяжелые УВ газы*

Помимо метана, более тяжелые УВ могут также быть связаны с микробиальными процессами. Данный факт необходимо учитывать, так как присутствие тяжелых УВ газов в поверхностных отложениях часто рассматривается как свидетельство миграции нефтяных УВ из глубинных зон к поверхности. Газообразные углеводороды тяжелее метана могут встречаться в современных отложениях в аэробных условиях. Они могут являться как продуктами биохимической деструкции растительного материала, так и микробного синтеза. Например, нормальные и изо-алканы (C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>), а также ненасыщенные углеводороды: этилен, пропилен и бутилены C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> были обнаружены на уровне микролитров на литр в Карском море и эстуарии Енисея (Галимов и др., 2003, Галимов и др., 2006).

Микробиальный этан, по-видимому, может образовываться даже в бóльших объемах, чем одна молекула этана на тысячу молекул метана (Oremland, 1981; Oremland et al, 1988; Claypool, 1999). Известны случаи экономического скопления микробиального газа с этаном, обогащенным <sup>12</sup>C (от -61,2 до -52,5 ‰) (Lillis, 2007), а также присутствие в некоторых глубоководных морских отложениях микробиального этана и даже пропана (Hinrichs et al., 2006).

Этан образуется микробным путем за счет деятельности преимущественно метаногенных микроорганизмов. Как правило, метаногенные археи могут производить этан из ацетата путем восстановления водородом по реакции (Hinrichs et al., 2006): CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + 3H<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Аналогичный процесс приводится в действие метаногенами, производящими метан, где углекислый газ восстанавливается водородом. Однако, производство этана не является массовым в анаэробных нишах, где в основном производится метан. Теоретически этан может быть получен косвенно из диоксида углерода (или карбонатов) путем восстановления водородом, однако известные микроорганизмы не проводят такой процесс, вероятно, из-за термодинамических или ферментативных ограничений. Снижение содержания CO<sub>2</sub> практически всегда приводит к образованию метана.

Другим источником этана является восстановление этилена (Xie et al., 2013). Этен могут продуцировать многие микроорганизмы (Oremland, 1981), однако неясна причина, по которой метаногенные археи могут продуцировать этан из этена. Некоторые авторы указывали, что этот процесс можно рассматривать как механизм детоксикации (Коене-

Cottaar et al., 1998), поскольку и этилен, и ацетилен являются известными ингибиторами метаногенеза (Belay and Daniels, 1987).

Другой источник этана может быть связан с восстановленными этилированными соединениями серы. Oremland и др. (1988) показали, что этантиол и диэтилсульфид могут играть важную роль в качестве вероятных субстратов для образования этана метаногенами.

Знание о возможности формирования тяжелых УВ газов в поверхностном слое *in situ* важно для правильной интерпретации данных газогеохимических исследований.

### Термогенные газы

Термогенные газы образуются путем термокаталитического разложения ОВ или в результате крекинга – расщепления высококипящих предельных УВ на молекулы низших УВ в условиях высоких температур. Профили генерации первичных УВ газов из гумусового ОВ отличаются от сапропелевого ОВ (Рисунок 17).

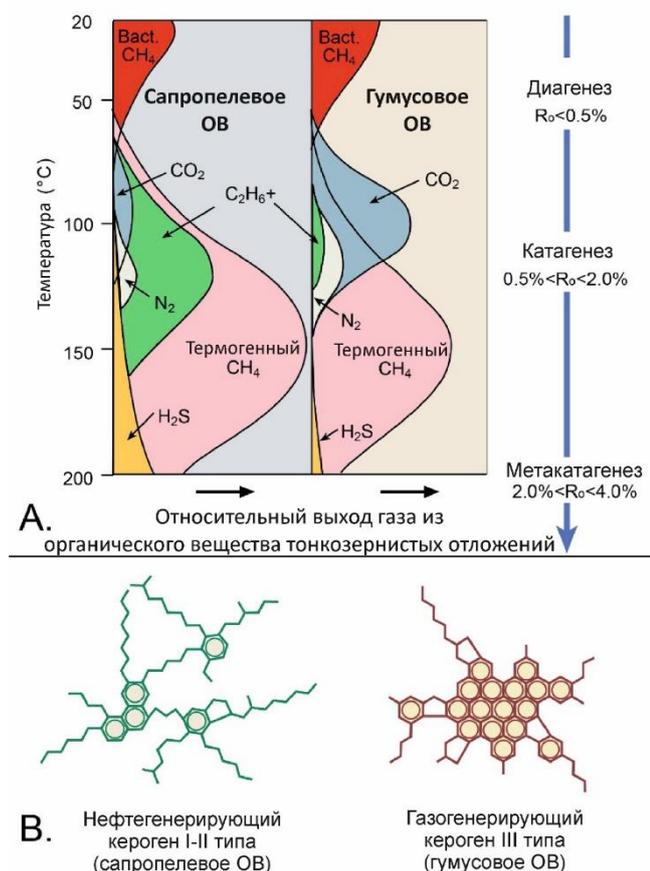


Рисунок 17. А) Кривые газов для сапропелевого и гумусового органического вещества в зависимости от глубины в осадочном разрезе. В) Молекулярная структура типичного нефтеобразующего (сапропелевого) и газообразующего (гумусового) органического вещества, демонстрирующая преобладание длинноцепочечных углеводородов в сапропелевом веществе (Хант, 1982)

На рисунке 17 показана самое общее представление об относительных объемах различных газов, генерируемых сапропелевым и гумусовым ОВ. При этом, на рисунке не отражено количество  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , которое образуются на стадии диагенеза, так как эти газы как правило вступают в различные биохимические реакции и почти не сохраняются в свободной форме.

На стадии катагенеза сапропелевое ОВ генерирует столько же УВ газа, сколько и гумусовое. При этом, во время своей истории созревания, сапропелевое ОВ генерирует значительный объем углеводородов  $\text{C}_{2+}$  и нефти, которая впоследствии также превращается в УВ газ (Harwood, 1977). Поэтому общий выход газа из сапропелевого ОВ может превышать в 1,5-2 раза выход газа из гумусового (Хант, 1982; Henry and Lewan, 2001). Из гумусового ОВ в больших количествах образуется термогенный метан, уступая в основном  $\text{CO}_2$ . Существует также мнение, что значительное газообразование из гумусового ОВ должно происходить на относительно ранней стадии преобразования (Galimov, 1988, 1989; 2006). Из этого также следует вывод, что на ранних стадиях зрелости гумусового ОВ жидкие УВ могут выноситься из материнской породы образованными метаном и  $\text{CO}_2$  в газоконденсатном состоянии и образовывать залежи до наступления основной стадии нефтеобразования. Такие конденсаты не обогащены тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ .

Помимо типа ОВ, на образование газов влияет температура. Этан, пропан и бутан формируются при температурах от 70 до 150 °С (зрелая стадия), с пиком генерации 120 °С (Hunt, 1996). Метан образуется из всех типов керогена, предшествуя, сопровождая и заканчивая процессы преобразования ОВ (Хант, 1982). При этом нефть формируется в интервалах температуры от 90 до 150 °С, при температурах свыше 150 °С образуется только газ.

Другие факторы, такие как время и давление, оказывают меньшее влияние на формирование углеводородов, в отличие от температуры и типа керогена. Однако, геотермический градиент сильно влияет на преобразование органического вещества и, таким образом, определяет глубину генерации газообразных углеводородов. Значение геотермического градиента в осадочных бассейнах находится в диапазоне от 15 °С/км до 50 °С/км. Среднее значение составляет 25 °С/км (Жарков, 1978).

### **Вторичные типы газов**

Газы, претерпевшие изменения после генерации путем смешивания, в результате микробного окисления или фракционирования при миграции называются вторичными.

## Геохимические характеристики природных газов

Эволюция природных газов может быть выяснена благодаря геохимическим параметрам, таким как концентрация, молекулярный состав и изотопный состав углерода. Несмотря на то, что природный газ обладает меньшим структурным разнообразием и содержит меньше соединений в сравнении с нефтью, молекулярные и изотопные исследования способны предоставить полезную информацию об их происхождении.

Первоочередной задачей интерпретации аналитических данных газо-геохимических исследований является определение происхождения УВ газов. Для решения этой задачи используются результаты молекулярных и изотопных свойств.

### Молекулярный состав природных газов

Основными компонентами природного (горючего газа) являются: метан ( $C_1$ ), этан ( $C_2$ ), пропан ( $C_3$ ), изобутан ( $i-C_4$ ), нормальный бутан ( $n-C_4$ ), изопентан ( $i-C_5$ ) и нормальный пентан ( $n-C_5$ ). Природные газы также содержат углекислый газ, азот, сероводород, инертные газы. Главным компонентом природных горючих газов является метан (Баженова и др., 2004). Для определения генетического типа газа используются следующие параметры:

1) жирность газа (об.%) - отношение концентрации метана к сумме концентраций его гомологов ( $[(C_1)/(C_1+C_2+C_3+i-C_4+n-C_4)] \cdot 100\%$ )

Примерные количественные границы по содержанию гомологов метана:

- 25% и более – жирный газ (менее 75% метана),
- 5-25% - полужирный газ (75-95 % метана),
- 1-5% - полусухой газ (95-99 % метана),
- 0-1% - сухой газ (99-100 % метана).

2) параметр Бернарда =  $C_1/(C_2+C_3)$  (Bernard et al., 1978) используется для генетических диаграмм

3) этиленовый коэффициент ( $C_2H_6/ C_2H_4$  – отношение концентрации этана к концентрации этилена) и пропиленовый коэффициент ( $C_3H_8/ C_3H_6$  – отношение концентрации пропана к концентрации пропилена)

Относительное содержание метана, этана, пропана, бутана и пентана является первым ключом к определению происхождения газа. Использование коэффициента сухости и параметра Бернарда основано на том факте, что метан может быть получен либо в результате термогенных, либо бактериальных процессов, а вот наличие этана, пропана,

бутана и пентана свидетельствуют о присутствии термогенных газов. Таким образом, коэффициент влажности газа и параметр Барнарда являются общими параметрами, помогающий определить микробиальный и термогенный источник газа.

Этен (этилен) и пропен (пропилен) принадлежат к классу углеводородов, известных как олефины. Они содержат одну двойную связь и почти всегда обнаруживаются в следовых количествах в поверхностных отложениях (Whelan et al., 1988) и не обнаруживаются в измеримых количествах в подавляющем большинстве газов-коллекторов. Эти соединения образуются главным образом в результате бактериальных процессов. Таким образом, отношение этана к этилену и пропана к пропилену дает информацию о происхождении газа.

Однако, как было показано в подглаве, посвященной микробиальному образованию газов, этан, пропан и ряд других легких углеводородов могут также образовываться микробиологически, а также в процессе миграции может происходить изменение генетических характеристик газов. Поэтому использовать только молекулярный состав газов для определения их природы нельзя. В газогеохимических исследованиях молекулярный состав газа используется в комплексе с изотопным.

#### Изотопные свойства природного газа

Масса атома сосредоточена в ядре, которое состоит из положительно заряженных протонов и нейтрально заряженных нейтронов. Протоны уравновешены отрицательно заряженными электронами, вращающихся по орбитам вокруг ядра. Число протонов называется атомным номером элемента, а сумма протонов и нейтронов составляет атомный вес. В случае, когда ядра атомов содержат одинаковое количество протонов, но разное количество нейтронов, их называют изотопами. Атомы углерода сложены шестью протонами, однако количество нейтронов может быть 6, 7 или 8. Соответственно атом углерода имеет три изотопа с атомной массой 12, 13 и 14. При этом  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  представляет собой первичные формы углерода на Земле, в то время как  $^{14}\text{C}$  радиоактивный и образуется в процессе бомбардировки атмосферного азота нейтронами.

Изотоп  $^{13}\text{C}$  присутствует в отложениях любого геологического возраста, в отличие от  $^{14}\text{C}$ . Количество изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в составе природного газа может меняться в результате разнообразных биологических и физико-химических процессов. Это явление называется изотопное фракционирование.

Под изотопным составом (R) понимают отношение концентраций изотопов в определенном образце. Для изотопов углерода:

$$R^{13}CA = [^{13}CA]/[^{12}CA], (1)$$

где  $[^{13}CA]$  и  $[^{12}CA]$  – концентрации изотопов  $^{13}C$  и  $^{12}C$  в образце А.

При этом в изотопной геохимии принято использовать не абсолютный, а относительный изотопный состав, то есть относительное отклонение изотопного состава данного образца от некоего стандартного изотопного состава. Для изотопов углерода относительный изотопный состав ( $\delta^{13}C$ ) записывается следующим образом:

$$\delta^{13}C = \left[ \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{обр}}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{ст}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

Где в качестве стандарта используется эталон PDB- углерод карбоната кальция белемнита позднемелового возраста из формации PD.

В верхней части осадочного разреза, где основную роль играют процессы бактериального разложения ОВ, образуется метан, максимально обедненный изотопом, с  $\delta^{13}C$  обычно в пределах от -85 до -60‰ (Rosenfeld and Silverman, 1959; Nakai, 1961). Микробиальный метан также обеднен дейтерием (Schoell, 1980; Valentine et al., 2004). Изотопный состав газа, образованного путем ферментации ( $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ ) будет тяжелее, чем изотопный состав метана, образованный путем восстановления диоксида углерода ( $CO_2 + 8(H) \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ ) (Whiticar et al., 1986; Whiticar, 1994, 1999; Strapov'c et al., 2011; Milkov and Etiore, 2018). Помимо метана, этан, образованный непосредственно в донных отложениях, будет также обогащен изотопом  $^{12}C$  (от -61,2 до -52,5‰ (Lillis, 2007)).

По мере погружения осадков и затухания микробиологической активности главную роль начинают играть процессы термокаталитического преобразования ОВ. В результате генерируются газы, метан которых обогащен тяжелым изотопом ( $\delta^{13}C$  от -55 до -25‰) относительно метана биохимического происхождения. Установлена зависимость изотопного состава углерода термогенного метана от степени метаморфизма ОВ, с ростом которого метан обогащается изотопом  $^{13}C$  (Stahl and Carey, 1975). Таким образом, существует определенная направленность в изменении изотопного состава углерода метана с глубиной. В общем случае с погружением осадков и увеличением температуры возрастает содержание тяжелого изотопа углерода.

Считается, что градиент изотопного состава метана с глубиной обусловлен градиентом температуры, поскольку кинетический изотопный эффект газообразования зависит от температуры. Различия скоростей реакций изотопных форм ( $^{12}C$  -связи рвутся быстрее, чем  $^{13}C$  -связи) и большая подвижность изотопно легких молекул являются причиной кинетических изотопных эффектов. Легкие УВ, формирующиеся в результате

насыщения алкильных групп, отколотых от молекулы керогена, будут обеднены тяжелым изотопом относительно остаточного керогена (Galimov et al., 1972). Это приводит к тому, что легкие УВ имеют более низкие  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  отношения, чем исходное ОВ. Подобный кинетический эффект применим к микробиальной утилизации метаногенного субстрата, согласно которому метан обедняется тяжелым изотопом относительно исходного материала (Whiticar, 1992). Магнитуа кинетического эффекта, связанная с образованием УВ газов бактериями, больше, чем для термokatалитических или крекингoвых процессов. В общем случае, термогенные УВ, образованные из керогена I и II, типа имеют больший кинетический эффект чем из керогена III типа (Galimov, 2006). Кинетический эффект уменьшается с увеличением зрелости органического вещества и с количеством атомов углерода.

Stahl (1974) установил эмпирическую, но количественную связь между значениями  $\delta^{13}\text{C}$  метана и коэффициентом отражения витринита ( $R_0$ ). Последний применяется при оценке степени преобразованности органического вещества в осадочных породах. Интересно, что эта взаимосвязь показала разные линии тренда  $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4\text{-}R_0$  с глубиной для метана, образовавшегося из гумусового и сапропелевого органического вещества. При образовании метана из сложной структуры органического вещества, такой как кероген, процесс характеризуется набором энергий активации. Гумусовое органическое вещество изначально образует УВ газы изотопно более тяжелые, чем органическое вещество сапропелевого типа (Таблица 2) (Kettel, 1995). Различия в изотопном составе могут достигать 20-25‰. Часто газы, образованные из сапропелевого органического вещества, называют «нефтяными» газами, а газы, образованные из гумусового органического вещества – «угольными» (Dai et al., 1992; Liu et al., 2019). Фактически, наиболее вероятным механизмом образования метана из сапропелевой органики, обогащенной алифатическими структурами, является разрыв связей C–C. Этот процесс требует относительно высокой энергии активации. Гумусовое органическое вещество характеризуется обилием ароматических колец и гетероатомов. Есть основания предполагать, что один из возможных механизмов образования метана из гумусового ОВ связан с процессом конденсации ароматических колец (Galimov, 1988), и этот процесс характеризуется меньшей энергией активации. Это будет означать, что значительное газообразование происходит уже на относительно ранней стадии преобразования гумусового органического вещества. Изотопный состав углерода этана и пропана, является эффективным маркером для различения газов угольного и нефтяного типа (Dai et al., 1992). Статистические анализы показали, что изотопный состав углерода этана (-27,5 ‰) и пропана (-25,5 ‰) в угольном газе обычно тяжелее, чем в нефтяном (-29,0 ‰ и -27,0 ‰, соответственно) (Dai, 1999).

Таблица 2. Изменение изотопного состава углерода в зависимости от типа  
исходного ОБ (Zou et al., 2007)

	Изотопный состав углерода	
	Нефтяные газы	Угольные газы
Газы		
Метан	от -55,0 до -30,0	от -43,0 до -10,0
Этан	<-29.0	>-27.5
Пропан	<27.0	>-25.5
Кероген	от -34.0 до -26.0	от -27,0 до -22,0
Уголь	от -35.0 до -28,0	от -25,5 до -22,5

Помимо того, что изотопный состав углерода метана зависит от генезиса газов, он также может преобразовываться в ходе физико-химических процессов, сопровождающих миграцию газа в осадочном разрезе. Коэффициент диффузии частиц с более легким изотопом больше, следовательно, соединение должно обедняться тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  во время диффузии (Prinzhofer and Нис, 1995).

На изотопный состав также влияют процессы окисления. Значительная часть метана может окисляться метанооксиляющими микроорганизмами. Метанотрофы используют метан как единственный источник энергии, окисляя его до формальдегида (Hanson and Hanson, 1996; Jahnke et al., 1999). Известно, что выделяющийся изотопно-легкий  $\text{CO}_2$  является источником аномально обедненных изотопом  $^{13}\text{C}$  карбонатных минералов (Coleman et al., 1981), встречающихся в донных отложениях вблизи фокусированной разгрузки газов. Кинетический изотопный эффект при окислении метана вызывает обогащение остаточного  $\text{CH}_4$   $^{13}\text{C}$  (Baker and Fritz, 1981; Coleman et al., 1981). Этот эффект позволяет распознать процесс окисления метана в осадках. Один из способов идентификации газов, подвергшихся частичному бактериальному окислению, является совместный анализ данных изотопного состава углерода и водорода метана.

## Интерпретация данных поверхностных газогеохимических исследований

Происхождение природных газов обычно интерпретируется с помощью бинарных генетических диаграмм  $\delta^{13}\text{C-C1} - \text{C1}/(\text{C2} + \text{C3})$ ,  $\delta^{13}\text{C-C1} - \delta^2\text{H-C1}$  и  $\delta^{13}\text{C-C1} - \delta^{13}\text{C-CO}_2$ . Эти диаграммы являются эмпирическими. Генетические поля для этих диаграмм были предложены на основе обширного набора данных (до нескольких десятков тысяч проб газа) (Milkov and Etiore, 2018). Таким образом, опираясь на молекулярные и изотопные характеристики УВ флюидов, можно определить генетический тип газа, а также можно определить признаки следующих процессов:

1. Преобразование/созревание нефтегазоматеринской породы. Материнские породы на стадии начального преобразования генерируют термогенные газы, обедненные  $\text{C2+}$ . По мере увеличения зрелости материнских пород образующиеся газы сначала обогащаются  $\text{C2+}$ , а затем вновь обедняются  $\text{C2+}$ . Созревание материнских пород приводит к обогащению тяжелыми изотопами  $^{13}\text{C}$  и  $^2\text{H}$ .

2. Биодеградация. При биодеградационных процессах микроорганизмы преимущественно потребляют  $\text{C2+}$ , поэтому УВ газы становятся более обогащенными метаном (James and Burns, 1984). Кроме того, конечным продуктом биодеградационных процессов является вторичный микробный метан (Zeikus, 1977; Head et al., 2003; Larter et al., 2005). При разложении нефти микроорганизмами,  $\text{CO}_2$  постепенно превращается во вторичный микробный метан, а остаточный  $\text{CO}_2$  становится более обогащенным  $^{13}\text{C}$  (Milkov, 2018).

3. Молекулярное фракционирование. За счет разных коэффициентов диффузии разных газов во время миграции смеси УВ газов в осадочной толще отношение  $\text{C1}/(\text{C2} + \text{C3})$  может повышаться, а метан может обогащаться легким изотопом  $^{12}\text{C}$ .

Часто природные газы представляют собой смеси газов различного происхождения, что затрудняет интерпретацию результатов.

### Особенности геохимических исследований в применении к УВ флюидам из донных отложений озера Байкал

#### Микробные сообщества в донных осадках озера Байкал

В донных илах озера Байкал микроорганизмами продуцируются следующие газы (Намсараев, 1995; Пименов и др., 2014; Pavlova et al., 2014; Ломакина и др., 2017):

1)  $\text{CO}_2$  - продуцируется группами микроорганизмов сбраживающих органическое вещество, а также окисляющих метан в отсутствие кислорода;

- 2)  $H_2$  - продуцируется группами микроорганизмов броодильщиков, однако почти сразу потребляется другими микробами;
- 3)  $CH_4$ , а также  $C_2H_6$  – продуцируется группами метаногенных архей;
- 4)  $H_2S$  – продуцируется сульфатредукторами;
- 5)  $N_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$  – продуцируется нитратредукторами, а также анаэробными окислителями аммония.

#### *Бактериальное образование метана и этана в донных осадках озера Байкал*

Деструкция органического вещества в осадках водоемов сопровождается бактериальными процессами сульфатредукции и, затем, метанообразования. Вода Байкала – пресная, с очень низкими концентрациями сульфатов. Поэтому в донных осадках Байкала сульфатредукция подавлена, и характерно превалирование процесса метанообразования (Намсараев, 1995).

К настоящему времени для донных отложений озера Байкал выполнен значительный объем исследований, направленных на изучение скоростей образования и окисления метана (Намсараев и др., 1995; Клеркс и др., 2003; Дагурова и др., 2004; Zemskaya et al., 2010; Pimenov et al., 2014), определения численности метаногенных и метанотрофных микроорганизмов (Намсараев и др., 1995; Намсараев, Земская, 2000; Дагурова и др., 2004). Установлено, что скорости образования метана в осадках озера варьируют от 0,0004 до 33,9 мкмоль  $CH_4/дм^3$  в сутки (Дагурова и др., 2004).

По данным радиоизотопного анализа, в донных отложениях глубоководных частей озера, а также вблизи горячих источников в бухтах Аяя и Хакусы и в районе грязевого вулкана «Маленький» 75–100 % метана образуется из  $H_2$  и  $CO_2$  (Намсараев и др., 1995; Zemskaya et al., 2010). В то же время в илах мелководных зон основным «предшественником» метана является ацетат (до 97,9 %) (Намсараев и др., 1995).

По результатам секвенирования генов 16S рРНК установлено присутствие метаногенных архей порядков Methanobacteriales, Methanosarcinales, Methanomicrobiales, а также потенциально метаногенных представителей MCG в донных отложениях озера в районах активной флюидоразгрузки (Zemskaya et al., 2010; Kadnikov et al., 2012, 2013; Ломакина и др., 2014).

Кроме того, были проведены исследования разных слоев донных осадков метанового сипа Посольская банка. Лабораторный эксперимент показал, что при инкубации в психрофильных условиях образуется не только метан, но и этан (Pavlova et al., 2014). В накопительных культурах доля этана в перерасчете на углеводородные газы

варьировала от 1,5 до 26,8 %. Наличие в смешанной культуре, образующей в процессе культивирования этан, представителей филумов *Bathyarchaeota* и *Euryarchaeota* может свидетельствовать об их возможном участии в данном процессе (Букин и др., 2018).

Образование в значительных количествах этана в накопительных культурах метаногенов указывает на то, что и в природных местообитаниях на дне озера Байкал присутствие в составе углеводородных газов гомологов метана может быть следствием микробных процессов.

#### *Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) озера Байкал*

Воды озера Байкал относятся к числу маломинерализованных, с суммарной концентрацией солей около 100 мг/л. По данным многочисленных исследований среднее содержание сульфата в водах разных районов Байкала составляет 5.5 мг/л. Несмотря на большие глубины, воды Байкала даже в придонных горизонтах содержат высокие концентрации кислорода. Поэтому активное развитие сообщества СРБ в глубоководной зоне возможно только в подповерхностных осадочных отложениях под слоем окисленных осадков, толщина которого в зависимости от района обычно составляет 3–15 см (Пименов и др., 2014).

Разброс значений скоростей СР составляет от 1.2 до 1641 нмоль/(дм<sup>3</sup>/сут), причем максимальные скорости этого процесса (более 600 нмоль/( м<sup>3</sup>/сут) обнаружены как на мелководных, так и на глубоководных станциях в подповерхностных (5–15 см) сероватых илах с прослоями гидротроилита (Пименов и др., 2014).

В донных отложениях озера Байкал метаногенез превалирует над сульфатредукцией. Это связано с пресноводным характером окружающей среды, для которого характерны низкие концентрации сульфата, что приводит к отсутствию как сульфатного восстановления (кроме района Посольская банка и в зонах сброса сточных вод), которое в противном случае могло бы вытеснить метаногенез, так и анаэробного окисления метана, которые, как известно, связаны с восстановлением сульфата.

#### *Бактериальное окисление метана в донных осадках*

В процессе окисления метана в озере Байкал большая часть углерода переходит в СО<sub>2</sub> (в некоторых пробах до 100%):  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Дагурова и др., 2004). Окисление метана может осуществляться сообществом архей и бактерий-денитрификаторов, восстанавливающих нитраты до нитритов (Raghoebarsing *et al.*, 2006); а также, бактериями-метаногенами, которые при определенных концентрациях метана «переворачивают» свой метаболизм, переключаясь на процесс его окисления (Wang *et al.*, 2014).

В осадках районов, где не регистрируется активная флюидоразгрузка, установлена скорость бактериального окисления метана от 15 до 85,5 мкл  $\text{CH}_4$   $\text{дм}^3/\text{сут}$ . В зонах интенсивной разгрузки метана, процесс окисления протекает более широко – 130-209 мкл  $\text{CH}_4$   $\text{дм}^3/\text{сут}$  (Дагурова и др., 2004). Наиболее интенсивно метан потребляется в слое осадков 0-5 см.

В большинстве исследованных проб осадков метанокисление преобладает над метанобразованием. Отсутствие баланса может свидетельствовать как о высокой потенциальной способности метанокисляющих бактерий на данных участках, так и о поступлении дополнительного метана из более глубоких горизонтов разреза.

#### Фракционирование в процессе гидратообразования и разложения

Уникальным феноменом озера Байкал является присутствие газовых гидратов в придонном разрезе отложений. На настоящий момент известно 54 структуры на дне озера, в которых были отобраны образцы газовых гидратов (Khlystov et al., 2018). Ввиду широкого распространения газовых гидратов на дне озера Байкал (Khlystov et al., 2022), важным вопросом является возможность фракционирования при образовании газового гидрата из свободного/растворенного газа и при разложении гидратов с выделением газа. В работе А. Хачикубо с соавторами (Hachikubo et al., 2007) рассматривалось изменение изотопного состава углерода и водорода метана и этана в процессе гидратообразования и разложения. В результате было выяснено, что фракционирование углерода не происходит. А вот величина  $\delta\text{D}$  гостевых молекул гидратов метана и этана была на несколько промилль меньше, чем у исходных молекул газа. При этом, полученная разница в значении изотопного состава водорода недостаточна, чтобы повлиять на интерпретацию генетических типов газов.

## Глава 3. Методика изучения фактического материала

### Проведение полевых работ

Соблюдение стандартных и последовательных процедур пробоотбора позволяет получать достоверные и сопоставимые материалы и данные, пригодные для различных видов лабораторных исследований и камеральной обработки вне зависимости от района работ.

В ходе экспедиций Class@Baikal на борту научно-исследовательского судна «Г.Ю. Верещагин» донный пробоотбор осуществлялся с помощью 3-х и 5-метровых гравитационных (ударных) стальных трубок (наружный диаметр 127 мм; вес 350 кг и 600 кг, соответственно) (Рисунок 18) с пластиковыми «вкладышами» диаметром 100 мм, способствующими сохранности керна и его свойств. Каждая из гравитационных труб была оборудована лепестковым кернорвателем и верхним клапаном, что препятствовало размыву и выпадению осадков и газовых гидратов при подъеме пробоотборника на борт.



*Рисунок 18. Пробоотборник - гравитационная труба*

После извлечения пластиковый вкладыш с керном распиливался на секции, длиной 100 см. Каждая секция, в свою очередь, вдоль, по размеченным линиям, делилась на две равные половины при помощи электролобзика и тонкой стальной проволоки. Таким образом, на каждой станции пробоотбора был получен геологический разрез донных отложений, готовый для дальнейшей документации и обработки.

### Литолого-седиментологический комплекс работ

Документация керна осуществлялась в седиментологической лаборатории. Каждая секция была сфотографирована и подробно описана. По результатам работ строились планшет-колонки.

При описании керна разделение на слои осуществлялось в соответствии с литологическими свойствами донных отложений. Слои выделялись, в том числе, по текстурным признакам (например, наличию кривой слоистости), отражающими характерные условия осадконакопления.

Описанный керн запаковывался в пластиковые вкладыши и коробка для более детального изучения, в том числе, методом компьютерной томографии, в лабораториях МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Геохимический комплекс работ

Пробоотбор из донных отложений, поступивших в судовую геохимическую лабораторию, осуществлялся для проведения в дальнейшем двух видов исследований:

- изучения состава и свойств газов осадков;
- анализа состава и свойств органического вещества.

Образцы для детальных геохимических исследований, во избежание возможного загрязнения, отбирались с использованием оборудования из чистой нержавеющей стали, без контакта с кожей или одеждой.

Образцы нефти отбирались из трещин и полостей в осадке с помощью чистой стеклянной пипетки, упаковывались в стеклянные флаконы и хранились в холодильной камере (при температуре 4°C) до проведения анализа в лабораториях МГУ имени М.В. Ломоносова.

Отбор проб для газо-геохимических исследований проводился объемным методом при помощи шприца со спилленным наконечником через каждые 30-50 см. Осадок, объемом 40 мл, помещался в банки с емкостью 120 мл, предварительно заполненные дистиллированной водой на 50 мл. Затем банка плотно закрывалась крышкой с резиновым вкладышем, переворачивалась и подвергалась механической тряске с целью дезинтеграции осадка и его максимальной дегазации. После отстаивания в течение 6-8 часов происходила дегазация отобранных проб методом «Head-Space» (Рисунок 19). Основой данной методики является установление состояния фазового равновесия в системе «раствор - осадок - свободное пространство», в соответствии с законом Генри. В дальнейшем выделенный газ помещался в ёмкости объемом 20 мл, предварительно заполненные солевым затвором NaCl,

с концентрацией 350 г/л. Сосуды с газовой смесью хранились в перевернутом состоянии, таким образом, что собранный газ находился в верхней части пузырька, в то время как снизу - соляной раствор и непроницаемая пробка препятствовали утечке газа.

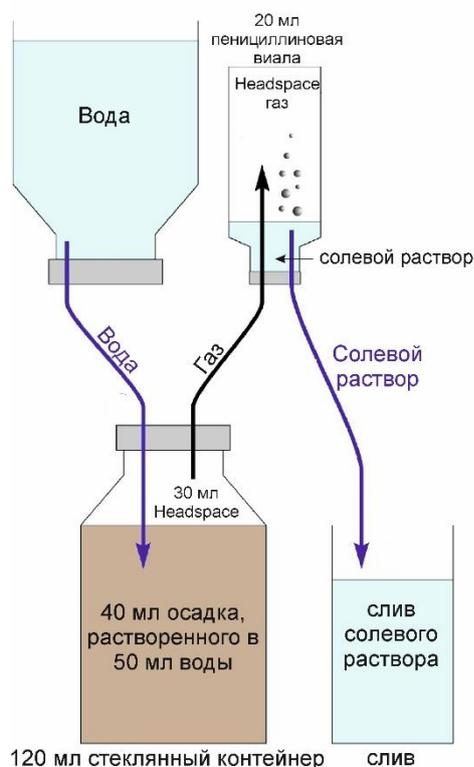


Рисунок 19. Схема дегазации и консервации газа методом «Head-Space» на борту НИС «Г.Ю. Верецагин»

Собранный таким образом газ из донных осадков отправлялся в Москву для его дальнейшего изучения в лабораториях МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Проведение камеральных работ

#### Методика изучения УВ газов

После окончания рейса проводился комплекс геохимических исследований. Анализ газовой фазы из осадков осуществлялся на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Исследование молекулярного состава осуществлялось методом газовой хроматографии. Данный метод основан на разделении смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. Компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком газа - носителя. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и нелетучей неподвижной жидкой фазой, нанесенной на инертный материал (твёрдый носитель),

которым заполнена колонка. Компоненты смеси селективно задерживаются твердой фазой, поскольку их растворимость в ней различна. Затем вещества выходят из колонки и регистрируются детектором, сигнал которого записывается в виде хроматограммы. Проба газа из пробоотборника вводится в хроматографическую колонку через испаритель с помощью хроматографического шприца.

Изучение образцов газов выполнялись на приборе Trace GC Ultra, на колонке Varian 50 м x 0,53 мм, df 10µм в потоке газоносителя гелия при температуре 120°C. Начиная с 2018 г. анализ молекулярного состава газов проводился на портативном газовом хроматографе «Хроматэк - газохром 2000», на колонке М 0,5м Carboxen 1000/Heysesep R+M 2m \* 1mm CaA + М 6m \* 2ММ 20% гептадекан на диатомитовом носителе 0,25 - 0,5; при температурном изотермическом режиме колонки - 50°C. На полученных хроматограммах проводилась идентификация пиков алкановых углеводородов (УВ) от C1 до C5, в том числе насыщенных углеводородов - CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> и ненасыщенных (непредельных) УВ - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Также определялось содержание N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Расчет концентраций газовых компонентов выполнялся по стандартным концентрациям в аттестованной газовой смеси (производство «Мониторинг», г. Санкт-Петербург, аттестация выполнена во ВГУП ВНИИМ им. Менделеева).

Процентное содержание компонента (C<sub>к</sub>[об. %]) рассчитывалось по формуле:

$$C_k[\text{об. \%}] = \frac{S_k}{S_{\text{ст}}} \times V_{\text{ст}}[\text{об. \%}]$$

где S<sub>к</sub> – площадь пика компонента, S<sub>с</sub> – площадь пика стандарта, V<sub>с</sub> – объемная доля стандарта.

Содержание компонента в осадке (мл/мл; мл/л) рассчитывается по формуле:

$$C_k \left[ \frac{\text{мл}}{\text{мл}} \right] = \frac{V_{\text{п}}[\text{мл}] \times S_k \times V_{\text{Г}}[\text{мл}]}{V_{\text{о}}[\text{мл}]} \times V_{\text{с}}[\text{мл}]$$

где V<sub>п</sub> - объем анализируемой пробы (мл), V<sub>Г</sub> - объем газа в пробе (мл), V<sub>о</sub> - объем осадка (мл).

Изучение изотопного состава углерода в полученных газах проводился на комплексе оборудования для исследования стабильных изотопов легких элементов Delta V Advantage с пробоподготовкой на линии GC Isolink.

Проба газа объемом 100 - 500 мкл, в зависимости от концентрации компонентов, закалывалась в газовый хроматограф Trace GC Ultra. Разделение осуществлялось на колонке CP-PoraPLOT (27,5м x 0,32мм, 10мкм) в потоке газа-носителя гелия. Проба вводилась в колонку при температуре термостата 35°C. Через 5 минут температура начинала увеличиваться до 70 °C со скоростью 7,5 °C/мин. Из колонки хроматографа проба попадала в реактор (никелевая трубка, заполненная медной никелевой проволокой), нагретый до 1030 °C, где компоненты газа окислялись до CO<sub>2</sub>. В камере масс-спектрометра анализировался δ<sup>13</sup>C образовавшегося углекислого газа. В результате был получен изотопный состав углерода метана, этана и углекислого газа образцов в ‰ VPDB. Точность измерений составляет 0,2 ‰ для метана и до 3 ‰ для этана, в связи с его низкими концентрациями.

#### Методика изучения проб битума и нефтей

Разделение на фракции производилось на стеклянных колонках, заполненных активированным силикагелем марки АСКГ с размером зерен 0,2 - 0,5 мм. После смачивания силикагеля гексаном, в колонку переносилась навеска нефти/битума. Далее было проведено элюирование гексаном фракции парафино - нафтеновых углеводородов. Фракцию ароматических углеводородов десорбировали и элюировали толуолом. Фракцию смол элюировали спирто-толуолом (1:1). После окончания разделения, фракции были перелиты в стеклянный флакон, а сами флаконы с фракциями были поставлены под вытяжной шкаф до полного испарения растворителя.

Индивидуальный состав насыщенных УВ был изучен методом газожидкостной хроматографии, которая позволила определить индивидуальный состав n-алканов и изопреноидов ациклического строения. Анализы проводились на газовом хроматографе PERKIN ELMER (США), предназначенном для экспрессного определения индивидуального состава смесей жидких УВ.

Изучение изотопного состава проводилось на комплексе оборудования для анализа стабильных изотопов легких элементов Delta V Advantage. Проба сжигалась в окислительно-восстановительном реакторе элементного анализатора при температуре 1000 °C. В качестве окислителя выступал оксид хрома, восстановителя - восстановленная медь, катализатора - посеребренный оксид кобальта. Измерялся изотопный состав углерода (δ<sup>13</sup>C), полученного в результате сжигания углекислого газа. Точность измерений контролировалась по международному стандарту NBS-22. Изотопные значения указаны в ‰ относительно VPDB. Каждый образец анализировался дважды.

Хромато-масс-спектрометрия является одним из самых информативных методов. С её помощью изучают структуры органических соединений: молекулярную массу, элементный состав молекул и их фрагментов; взаимосвязь этих фрагментов между собой и их взаимное расположение. В ходе анализа молекулу, находящуюся в газовой фазе, разрушают на осколки, специфические для данной молекулы. Наблюдая за тем, какие осколки получились, можно воссоздать структуру исходной молекулы - биомаркера. Насыщенная и ароматическая фракции вводились в газовый хроматограф Agilent 8890 с масс-селективным детектором 5977В с высокоэффективным источником ионизации Inert Plus и устройством для автоматического отбора жидких проб. Для хроматографического разделения компонентов использовали следующие условия: начальная температура колонки 60° С, изотерма в течение 2-х мин, далее повышение температуры от 60° С до 150° С со скоростью 15 град/мин, от 150° С до 310° С со скоростью подъема 3 град/мин, изотерма при 310° С 40 мин. Общее время анализа составляет 101 мин. Разделение компонентов обеих фракций проводили на капиллярной колонке HP-5MS (60 м×0.25 мм, 0.25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил (95%) - фенил (5%) - полисилоксана.

#### Исследования образцов углей

Пиролиз по методу Rock-Eval является экспрессным методом одновременного определения типа и степени зрелости ОБ (Лопатин, Емец, 1987). Он основан на том, что выделение свободных УВ, их десорбция с поверхности твердого тела, а также деструкция ОБ в результате крекинга протекают при разных температурах эксперимента.

Для исследования нефтегенерационного потенциала углей использовался метод пиролиза (пиролитическая установка Hawk). Образец подвергался программированному нагреву в микрореакторе, далее хроматографическим способом измерялось содержание УВ, выделяющихся при различных температурах, которые фиксировались в виде пиков. Количество и состав УВ дают представление о нефтегазоматеринском потенциале породы и ОБ.

В результате исследования был получен следующий набор показателей:

S1,-содержание свободных УВ (газ + нефть) в породе, в мг УВ/ г породы.

S2 - остаточный нефтяной потенциал или количество УВ соединений, образовавшихся в результате термолиза керогена в мг УВ/ г породы.

Tmax - температура печи в вершине пика S2, °С.

S3 - количество связанной двуокиси углерода, выделившейся при термолизе керогена, в мг CO<sub>2</sub>/ г породы.

S4 - количество двуокиси углерода, выделившееся при сжигании остаточного керогена, в мг CO<sub>2</sub>/г породы.

ТОС - общий органический углерод.

НІ - водородный индекс,  $НІ = (S2/ТОС) * 100$ , в мг УВ/ г ТОС.

ОІ - кислородный индекс,  $ОІ = S3/ТОС * 100$  в мг CO<sub>2</sub>/ г ТОС.

РІ - индекс продуктивности,  $РІ = S1/(S1 + S2)$ .

Для определения мацерального состава и отражательной способности витринита происходило изготовление образцов аншлифов угля. Подготовка аншлифов включает следующие этапы: шлифовка выбранной поверхности на шлифовальном станке с постепенным уменьшением зернистости шлифпорошка; полировка поверхности на вращающемся диске с применением алмазной пасты либо пасты ГОИ

Отражательная способность витринита позволяет оценить зрелость отложений. Анализ пород под люминесцентным микроскопом необходим для изучения распределения и состава мацералов в объеме пород.

Углететрографические исследования проводили на установке QD1302 (Craic Technologies) согласно ГОСТам: 9414.2-93 (Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Ч.2: метод подготовки образцов); 9414.3-93. Методы петрографического анализа углей. Ч.5: метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа; 12113-94 (Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества. Метод определения показателей отражения), соответствует международному стандарту ISO 7404-5).

Углететрографические исследования проводились на аншлифах в простом, белом свете, включающие стандартные описания и замеры показателя отражения витринита – RV%, а также наблюдения в ультрафиолетовом (УФ) свете.

## Глава 4 Результаты исследований

### Молекулярные и изотопные характеристики газов донных отложений озера Байкал

С позиции нефтегазопроисковой геохимии принципиальное значение при исследовании нефтегазоносности территорий имеют характеристики нормального (фонового) и аномального геохимических полей. Поэтому было проведено сравнение молекулярных и изотопных характеристик газов донных отложений озера Байкал в зонах фокусированной разгрузки флюидов и в зонах отсутствия разгрузки.

#### Определение фоновых геохимических характеристик газов донных отложений озера Байкал

Для определения фоновых концентраций газа на акватории озера Байкал проводился донный пробоотбор станций, располагающихся вне районов фокусированной разгрузки УВ газов. Одной из наиболее показательных характеристик фоновых газов является параметр концентрации. Фоновые значения концентрации метана для Байкала составляют 10 мл метана на литр осадка (далее мл/л) (Видищева и др., 2021).

В качестве фоновой для северо-западной части озера была выбрана станция BL17-244G, отобранная в центральной части осадочной системы Хурай. Отобранный газ в данной станции состоял главным образом из  $\text{CH}_4$  ( $C_1/(C_2+C_3) = 13000-90000$ ), содержания которого линейно возрастали с глубиной по колонке. Изотопный состав углерода метана и углекислого газа в пробе газа из интервала 312 см составил  $-72,5\%$  и  $-15,8\%$  соответственно, что отвечает микробиальному происхождению газа.

В качестве фоновой в юго-восточной части озера была выбрана станция BL18-315G. Газ в данной станции состоит из метана ( $C_1/(C_2+C_3)$  до 13000) с изотопным составом углерода метана и  $\text{CO}_2$   $-71,5\%$  и  $-19,5\%$  соответственно.

Таким образом, фоновые значения молекулярного и изотопного состава газов в северо-западной и юго-восточной частях озера схожи и характеризуют микробиальный газ, который образуется в донных отложениях.

#### Определение аномальных геохимических характеристик газов донных отложений озера Байкал

Газ, отобранный из зон фокусированной разгрузки, имеет высокие концентрации метана, которые в 7-15 раз превышают фоновые значения. Кроме того, были отмечены определенные закономерности в молекулярном и изотопном составе газа в зависимости от

расположения структур относительно бортов байкальской впадины (Видищева и др., 2022) (Рисунок 20).

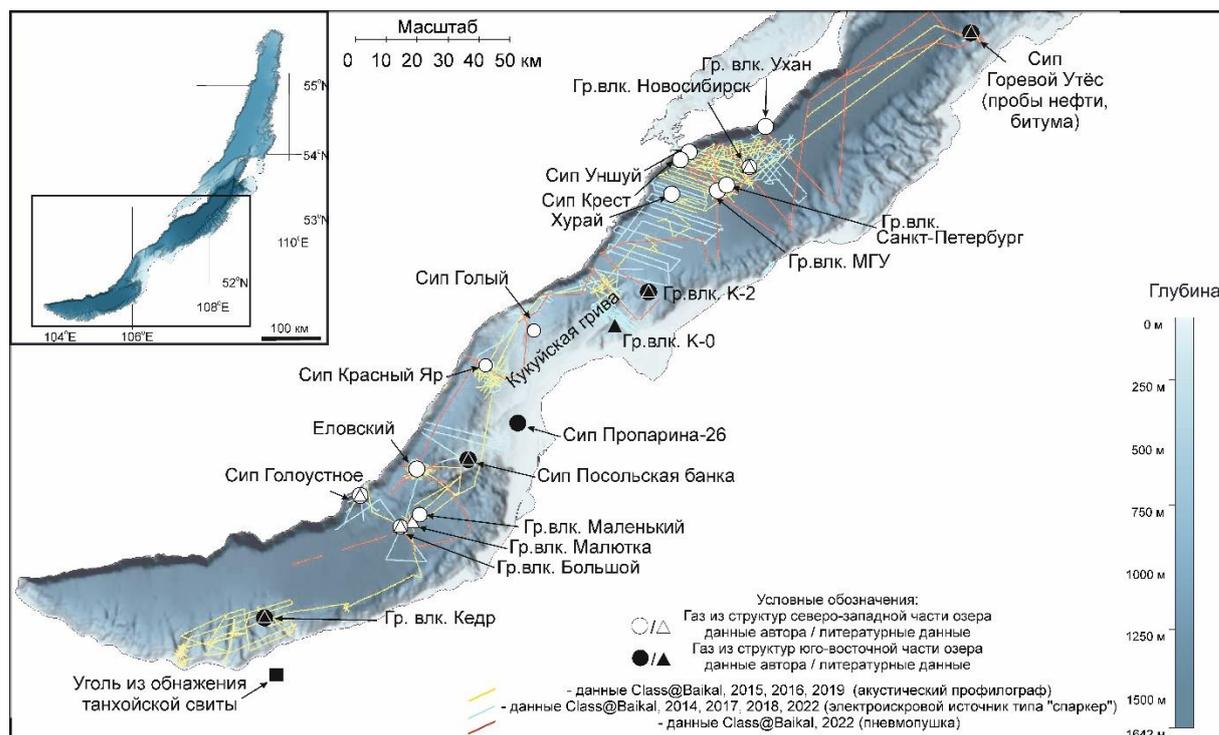


Рисунок 20. Карта фактического материала с положением структур опробования.  
Примечание: Гр. влк. – грязевой вулкан

В связи с этим, будет дана характеристика газов зон фокусированной разгрузки северо-западной части Байкальской впадины и юго-восточной раздельно (Рисунок 21).

В пределах северо-западной части отмечается большое количество фокусированных выходов газа на дно озера. Большая их часть приурочена к Гидратному разлому (Ахманов и др., 2018; Solovyeva et al., 2020; Видищева и др., 2021). Газ, отобранный из зон разгрузки северо-западной части, характеризуется высоким содержанием метана в составе УВ газов (Рисунок 23). Гомологи метана встречаются в небольшом количестве ( $C_1/(C_2+C_3) = 100-11155$ ). Главным образом гомологи были встречены в пределах структур сип Голоустное, грязевой вулкан Новосибирск, структура МГУ. Изотопный состав углерода метана варьирует от  $-55,44\text{‰}$  до  $-81,50\text{‰}$ , а изотопный состав углерода этана от  $-19,00\text{‰}$  до  $-65,90\text{‰}$ . В некоторых станциях был также измерен изотопный состав углерода  $CO_2$  (от  $-37,00\text{‰}$  до  $10,00\text{‰}$ ) и изотопный состав водорода метана (от  $-312,5\text{‰}$  до  $-300,0\text{‰}$ ).

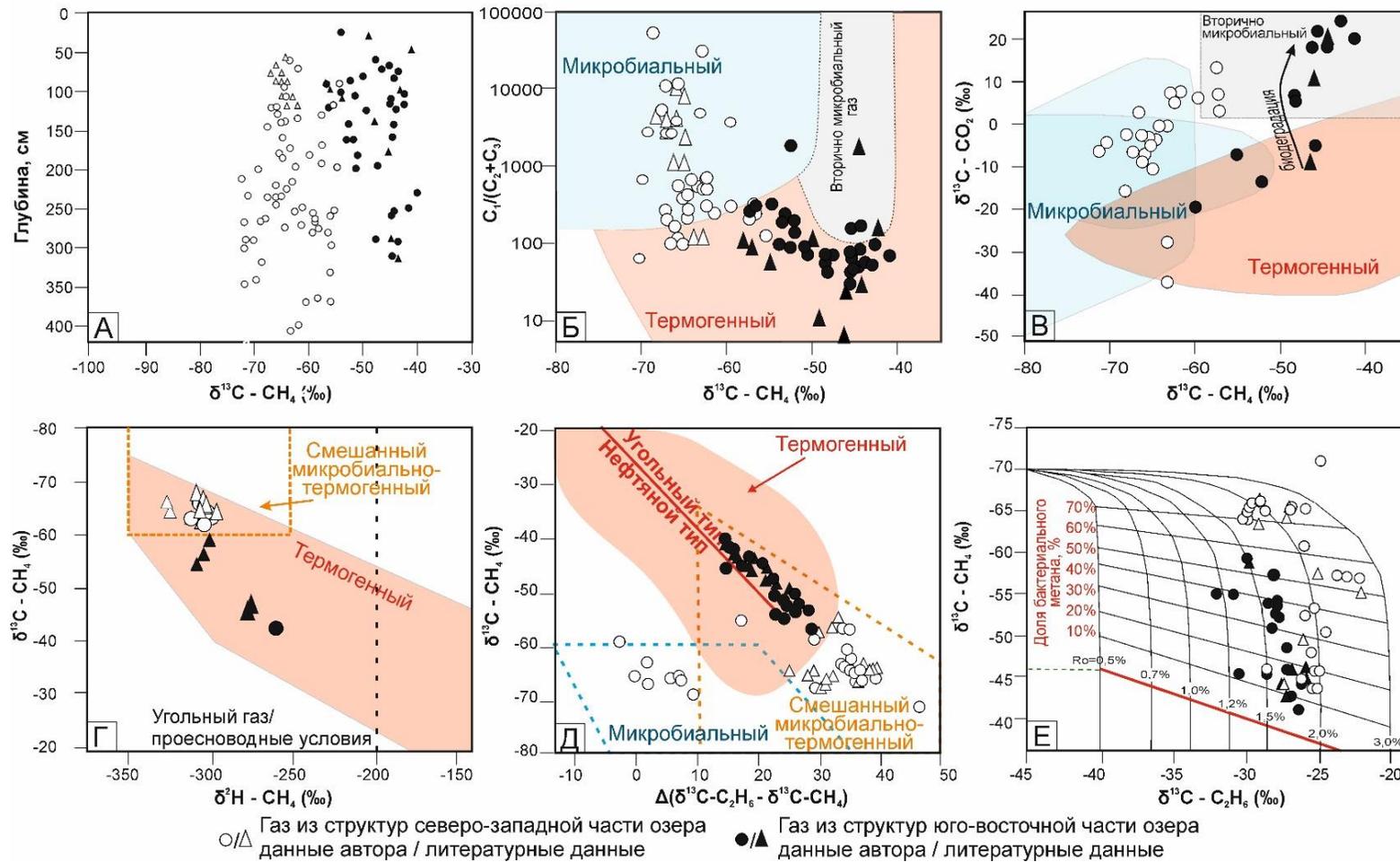


Рисунок 21. Молекулярный и изотопный составы природных газов донных отложений озера Байкал на генетических диаграммах разных авторов: А - распределение изотопного состава углерода метана с глубиной; Б - диаграмма соотношений молекулярного и изотопного состава газов (по Milkov, 2018); В - диаграмма зависимости  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  (Milkov, Etiore, 2005); Г - диаграмма зависимости  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от  $\delta^2\text{H}-\text{CH}_4$  (Milkov, Etiore, 2005); Д - диаграмма зависимости  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  (Milkov, Etiore, 2005); Е - диаграмма зависимости  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  от  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  (по Janiga, 2015 с изменениями) (литературные данные взяты из Nachikubo et al., 2010, 2020; Калмычков и др., 2017; 2019)

Для газов, отобранных из зон фокусированной разгрузки юго-восточной части озера весьма характерно присутствие большого количества гомологов в смеси УВ газов ( $C_1/(C_2+C_3)=6-1575$ ). Изотопный состав углерода метана изменяется от -41‰ до -66‰ а углерода этана от -32‰ до -22‰. В некоторых станциях был также измерен изотопный состав углерода  $CO_2$  (от -10‰ до 23,6‰) и изотопный состав водорода метана (от -326‰ до -260‰).

Для объяснения столь существенного различия в составе газов, отобранных из структур разгрузки, располагающихся вдоль северо-западного и юго-восточного бортов байкальской впадины, был проведён комплексный анализ, основанный на современных представлениях геохимии.

### **Причины различия в молекулярном и изотопном составе газов**

По современным представлениям на молекулярный и изотопный состав биогенных (образованных из органического вещества) природных газов главным образом влияет:

- 1) Происхождение газов и процессы образования газов (микробиальный, термогенный, вторично микробиальный) (Bernard et al., 1977; Schoell, 1988; Whiticar, 1994; Milkov and Etiope, 2018);
- 2) Тип и состав исходного органического вещества (Faber, 1987; Clayton, 1991; Rooney et al., 1995; Milkov, 2011);
- 3) Уровень термической зрелости исходного органического вещества (James, 1983; Sundberg and Benneti, 1983; Chung et al., 1988; Clayton, 1991; Berner and Faber, 1996; Zhu et al., 2018; Tang et al., 2000);
- 4) Вторичные изменения, такие как биodeградация (James and Burns, 1984; Milkov, 2011; 2018) сульфатредукция (Jenden et al., 2015), фракционирование (Sassen et al., 2000; Milkov et al., 2004) и окисление (Daskalopoulou et al., 2018);
- 5) Смешение газов различного происхождения (Sassen et al., 2003; Milkov et al., 2007; Goldsmith and Abrams, 2016).

По результатам анализа установлено, что различия в составе газов донных отложений озера Байкал определяются тремя факторами:

- разубоживанием мигрирующего из глубины к поверхности термогенного газа приповерхностными микробиальными газами;
- молекулярным и изотопным фракционированием на путях миграции термогенных газов из глубин к поверхности;

- различной глубиной современного залегания нефтегазоматеринских пород (НГМП) и их геохимическими характеристиками.

«Загрязнение» термогенных газов бактериальными углеводородными газами

Образование метана бактериями – широко распространенный процесс. Микробный газ является результатом дыхания микроорганизмов. В этом процессе сначала используется молекулярный кислород, пока кислород доступен в окружающей среде. Когда  $O_2$  истощается, микробное дыхание продолжается, потребляя акцепторы электронов в порядке  $NO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , затем  $SO_4^{2-}$  (Archer, 2007; Clayton and Hay, 1994). По окончании сульфатредукции начинается метаногенез. Несмотря на относительно низкое содержание сульфатов в воде и поровых растворах донных отложений озера Байкал, низкие температуры водной толщи и ее хорошую аэрацию, обуславливающую высокое содержание кислорода, процессы метаногенеза и сульфатредукции в отложениях озера, тем не менее, протекают. При этом ключевая роль на конечных этапах анаэробной деструкции органического вещества в отложениях в целом принадлежит именно метаногенезу (Намсараев и др., 2006).

Процесс метаногенеза обнаружен во всех горизонтах донных отложений Байкала, в том числе и в окисленных слоях, что свидетельствует об активной деятельности метаногенов в анаэробных микроразонах верхних слоев осадков (Дагурова и др., 2004).

Особенностью химического состава микробиальных газов является преимущественно метановый состав углеводородной их части и легкий изотопный состав углерода метана.

Среди причин различия молекулярного и изотопного состава природных газов можно рассматривать загрязнение бактериальными углеводородными газами. В первую очередь это окажет влияние на изотопный состав углерода метана. Термогенные газы, мигрирующие из зоны катагенеза, при достижении зоны диагенеза будут смешиваться с бактериальными газами, и за счет масс-балансного эффекта термогенный сигнал газов будет нарушаться в сторону облегчения  $\delta^{13}C-CH_4$ .

Масс-балансное соотношение генетически разнородных соединений имеет важное значение в оценке изотопных эффектов природных соединений. Для его расчета существует фундаментальное уравнение (Hayes, 1982):

$$\Gamma_{TST} = \Gamma_1 C_1 + \Gamma_2 C_2 + \dots + \Gamma_n C_n,$$

где  $r$  является относительной распространенностью изотопа в пробе  $i$ , которая выражается для углерода:

$${}^{13}r_i = {}^{13}\text{C}/{}^{13}\text{C}+{}^{12}\text{C},$$

$c_n$  – это молярные доли интересующего элемента (или химического вещества) от 1 до  $n$  (сумма обозначена  $T$ ).

Это уравнение необходимо для высокоточного расчета масс-баланса (до четвертого и более знаков). В измерениях изотопного состава углерода природного метана и других углеродсодержащих газов для интерпретации геохимических данных аналитической точности до первого знака после запятой достаточно. В этом случае применяется упрощенное уравнение, в котором  $r$  заменяется на  $\delta$ :

$$\delta_{\text{TC}} = \delta_{1\text{C}_1} + \delta_{2\text{C}_2} + \dots + \delta_{n\text{C}_n} \text{ (Zeebe, 2001).}$$

В донных отложениях озера Байкал изотопный состав углерода метана изменяется в очень широких пределах: от -81,5‰ до -41‰. Для большинства фоновых станций, изучаемых в данной работе, значение изотопного состава углерода метана в среднем составляет -73‰. Значение -81,5‰ было получено лишь в одной станции. В опубликованных данных по газам донных отложений и газовых гидратов озера Байкал самое низкое значение было получено -68‰ для структуры P-2 (Nashikubo et al., 2010). Таким образом, в качестве изотопного состава углерода метана чистого микробиального газа для Байкала будет принято значение -73‰. В качестве изотопного состава термогенного метана будет выбрано значение -41‰, газ с таким тяжелым изотопным составом был обнаружен в станции Горевой утес и в грязевом вулкане Кедр. Среди опубликованных литературных данных о составе газов Южной и Центральной котловин озера Байкал также не было встречено значений изотопного состава углерода метана тяжелее -41‰.

Используя уравнение масс-балансового соотношения, был рассчитан вклад микробиального газа в результирующую смесь газов, отобранных из структур северо-западной части озера и из структур юго-восточной части (Таблица 3). Согласно полученным значениям, средняя примесь микробиального газа для структур северо-западной части озера высокая и составляет 75%, в отличие от юго-восточной, для которой среднее значение микробиальной примеси в составе газов составило 22%.

Таблица 3. Расчёт вклада микробияльного газа в результирующую смесь согласно уравнению масс-балансового соотношения соединений для газов северо-западной и юго-восточной половины озера.

Положение структур	Значение изотопного состава углерода метана $\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_4$ ), ‰	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_4$ ) термогенного газа, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_4$ ) микробияльного газа, ‰	Смесь микробияльный: термогенный газ, %
Северо-западная часть озера	Максимум -55,4‰ Минимум -73,0‰ Среднее -64,8‰	-41‰	-73‰	Максимум 45:55 Минимум 100:0 Среднее 75:25
Юго-восточная половина озера	Максимум -41,0‰ Минимум -58,0‰ Среднее -48,5‰			Максимум 0:100 Минимум 53:47 Среднее 22:78

На диаграмме соотношения значений изотопного состава углерода метана и глубины отбора проб газа по колонке керна (Рисунок 22) выделяется три главных тренда в изотопном распределении метана, что позволяет рассмотреть частные случаи смешения микробияльных и термогенных газов в донных отложениях:

1 случай: тренд №1 со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CH}_4$ ) от -63‰ до -73‰ (среднее значение - 68‰). Подобные значения изотопного состава углерода метана характерны для газов микробияльного происхождения. В данную область преимущественно попадают газы, отобранные из северо-западной половины озера (сип Красный Яр, Хурайская осадочная система, грязевые вулканы Большой, К-0, Маленький, Малютка, Новосибирск, структуры Голый, МГУ, Еловский, сип 13, сип Крест, сип Голоустное).

2 случай: тренд №2 со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CH}_4$ ) от -60‰ до -50‰ (среднее значение - 55‰). В данной области оказались газы структур как из юго-восточной, так и из северо-западной половины озера (грязевые вулканы Новосибирск, Санкт-Петербург, Ухан, К-2, Кедр, сипы Крест, 13, Уншуй, Пропарина, Посольская банка, структура МГУ.). Этот диапазон значений изотопного состава углерода метана характерен для газов смешанного происхождения.

3 случай: тренд №3 со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CH}_4$ ) в диапазоне от -48‰ до -41‰ (среднее значение -45‰). Подобный изотопный состав метана отвечает газам термогенной природы. В данный диапазон значений вошел газ из структур юго-восточной половины озера (сип Посольская банка, Горевой Утес и грязевой вулкан Кедр).

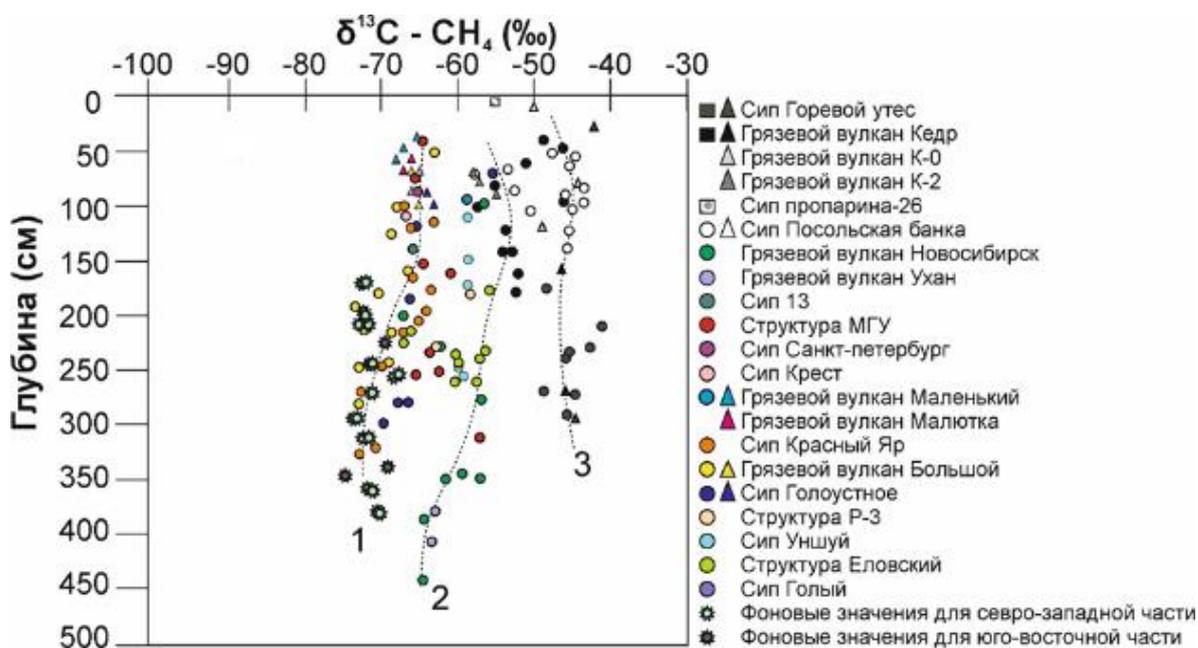


Рисунок 22. Распределение изотопного состава углерода метана по глубине

Используя уравнение масс-балансового соотношения, для каждого тренда был также рассчитан вклад микробиального газа в результирующую смесь. Для первого тренда примесь микробиального газа составляет 90%, для второго 45% и для третьего 10%.

Принимая во внимание, что в северо-западной части отмечается более легкий изотопный состав углерода метана, то это может свидетельствовать либо о большей продукции микробиального метана, либо о меньшем потоке термогенного газа из глубины. То есть, в случае небольшого потока термогенных газов мы будем фиксировать изотопный состав метана с более легким изотопным составом, чем в случае высокого потока термогенных газов, помимо этого будет играть роль и значение изотопного состава метана термогенного газа.

Процесс образования биогенного этана не так широко описан в научной литературе, как метаногенез. Тем ни менее, в ряде публикаций на основании изотопного состава углерода этана приводятся данные, подтверждающие его микробиальное происхождение (Oremland R.S., 1981; Belay, Daniels, 1987; Oremland et al., 1988; Hinrichs et al., 2006; Katz, 2011). На озере Байкал существование биогенного этана было подтверждено экспериментально. В низкотемпературных условиях эксперимента были исследованы процессы образования углеводородных газов микробным сообществом донных осадков района метанового сипа «Посольская Банка» (Средний Байкал). В накопительных культурах выявлено образование не только метана, но и более тяжелого углеводородного газа – этана (Павлова и др., 2014). Ввиду этого, при смешении газа термогенного и микробиального за счет масс-балансового эффекта возможно также облегчение изотопного

состава углерода этана. Однако процессы микробного образования этана сильно уступают процессам метаногенеза. Учитывая, что в природе термогенного этана больше, чем микробного, для интерпретации данных геохимических исследований газа следует использовать преимущественно этан и более тяжелые УВ газы, нежели метан. В дальнейшем, в работе, при анализе изотопного состава углерода метана и его гомологов, при определении генетических характеристик газа предпочтение будет отдаваться значениям изотопного состава последних.

#### Молекулярное и изотопное фракционирование при миграции

Различие молекулярного и изотопного состава газов может быть связано с молекулярно-изотопным фракционированием на путях миграции углеводородных газов к поверхности. Это связано с диффузионными и адсорбционно-десорбционными процессами по отношению к породам, через которые происходит миграция газа. На это может влиять расстояние от источников газа до поверхности, пути и способы (диффузия и фильтрация) миграции.

Данные наших исследований позволили оценить влияние особенностей современного осадконакопления на формирование газо-геохимических полей и показательность индикаторов, рассматриваемых обычно при анализе масштабов миграции газов к поверхности (Видищева и др., 2021). Изучен разлом Гидратный, протягивающийся на 60 км с юго-запада на северо-восток в центральной котловине оз. Байкал, контролирующей положение зон выходов углеводородных газов на поверхность дна, многие из которых гидратоносны. В ходе экспедиции Class@Baikal-2019 были отобраны пробы газов из донных осадков вдоль разломной зоны, изучены их молекулярные и изотопные свойства (Рисунок 23). Были выявлены закономерности газонасыщенности донных илов в районе разлома Гидратный и предложены схемы (типовые случаи) вертикальной миграции, влияющие на значения изотопного состава углерода изученных проб газов (Рисунок 24).

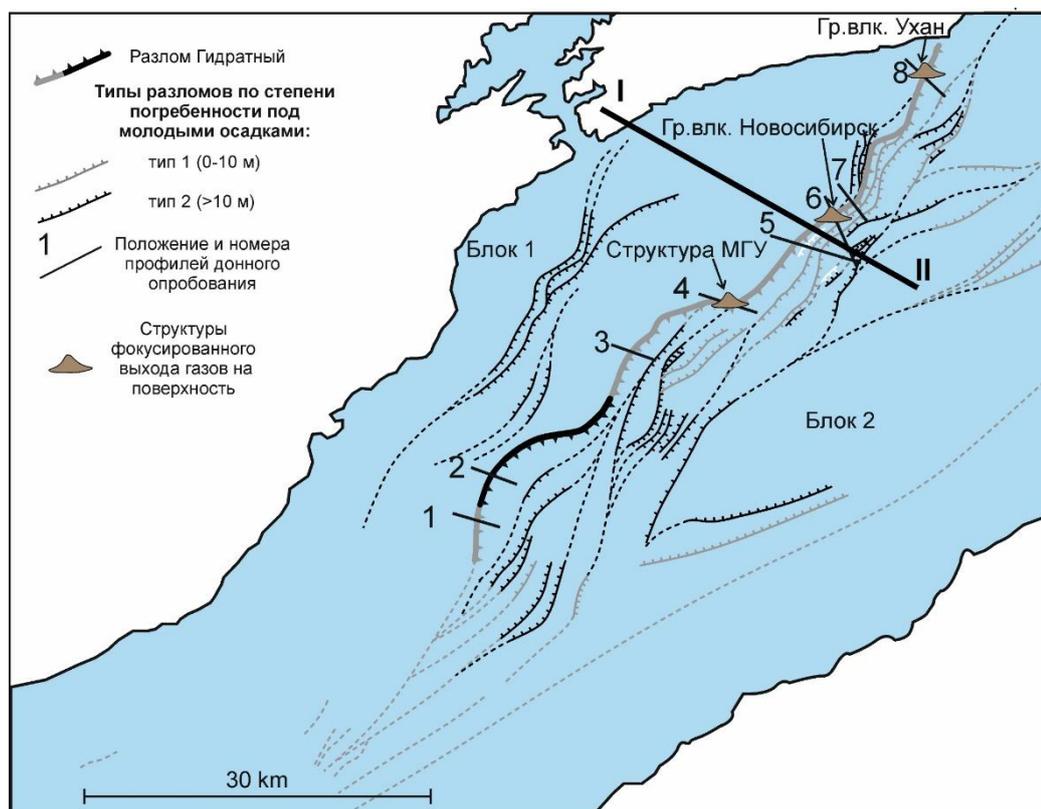


Рисунок 23. Район исследований, расположенный вдоль разлома Гидратный

Схема 1 иллюстрирует процесс миграции флюидов, когда проводящий разлом выходит на поверхность дна. В этом случае газ концентрированно мигрирует, формируя на дне озера структуры фокусированной разгрузки. Концентрация метана над разломом во много раз превышает фоновую. Это в свою очередь может приводить к образованию приповерхностных скоплений газовых гидратов, что характерно для центрального и северо-восточного сегментов разлома Гидратный. Молекулярное и изотопное фракционирование проявлено слабо. В миграции газов фильтрация по разлому существенно преобладает над диффузией, что отражается в том, что углерод метана остается изотопно утяжеленным, а количество компонентов  $C_{2+}$  в газовой смеси – значимое. Это особенно ярко проявлено непосредственно над главным сместителем разломной зоны. Но схожие процессы, вероятно, наблюдаются и в пределах разбитых второстепенными разломами примыкающих участков опущенного блока, где также в отобранных колонках осадков отмечается незначительное повышение концентрации метана по сравнению с менее дислоцированными участками поднятого блока.

Схема 2 объясняет особенности газонасыщенности придонных отложений в случае, когда главный канал миграции, разлом Гидратный, не достигает поверхности дна, а перекрыт относительно мощной толщей современных ненарушенных осадков, что характерно для юго-западного сегмента разломной зоны вблизи авандельты р. Селенга.

Здесь газ мигрирует по проводящему разлому за счет процессов фильтрации, а в перекрывающих разлом донных отложениях происходит только диффузия газа и, соответственно, его рассеивание. Концентрация газа над основным сместителем разлома будут превышать фоновую, но незначительно, а процессы молекулярного и изотопного фракционирования в ходе диффузии будут ответственны за ничтожную концентрацию регистрируемых компонентов  $C_{2+}$  (или полное их отсутствие) в осадках и изотопное облегчение состава углерода метана. Доля первично микробиаьного метана, выработанного в верхних частях разреза, будет существенной или даже преобладающей в газах придонных отложений.

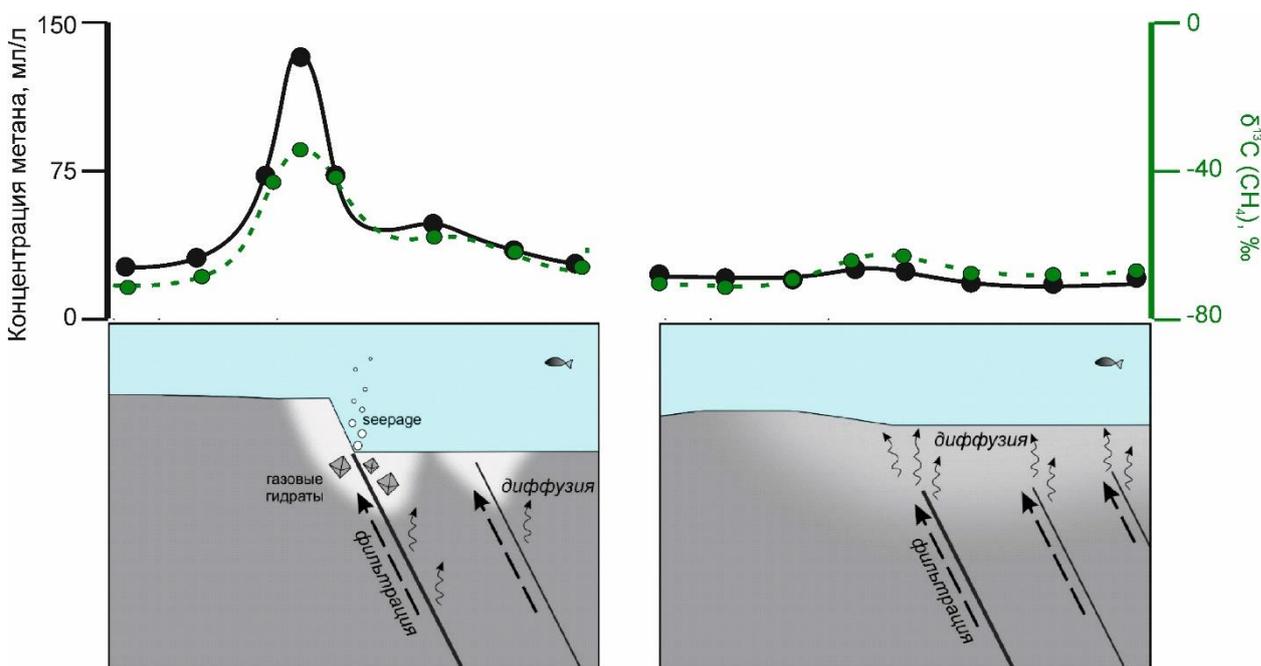


Рисунок 24. Схемы, иллюстрирующие основные типовые случаи миграции газов в верхних частях разреза в пределах разломной зоны Гидратный (Видищева и др., 2021).  
Схема 1 - слева, схема 2 – справа.

Учитывая вышеизложенное, структурно-тектоническая позиция будет оказывать влияние на основные механизмы миграции газов из глубин к поверхности дна, оказывая влияние на состав разгружающихся газов. В результате вторичных изменений, происходящих во время миграции газа к поверхности, диффузия может сделать газ более сухим во время миграции на большие расстояния, потому что метан имеет относительно малую молекулярную массу и большой коэффициент диффузии, что приводит к его широкому распространению и накоплению в конце пути миграции и образованию газа с преобладанием метана в донных отложениях (Evans et al., 1971; Price et al., 1995). Результат данного процесса можно наблюдать в северо-западной части озера с наибольшей мощностью осадочного наполнения (Рисунок 25). Этот процесс сопровождается

фракционированием изотопов углерода метана, создавая в определенной степени отрицательный сдвиг по величине  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CH}_4$ ) газа. Юго-восточная часть озера характеризуется, главным образом, менее мощным осадочным чехлом (3-4 км) с рядом сбросов, оказавшихся хорошими миграционными каналами, что позволяет газам мигрировать путем фильтрации, при этом газы претерпевают меньшие изменения в процессе молекулярного и изотопного фракционирования, следовательно, газы меньше изменяются в процессе миграции к поверхности (Price and Schoell, 1995; Prinzhofer et al., 2000).

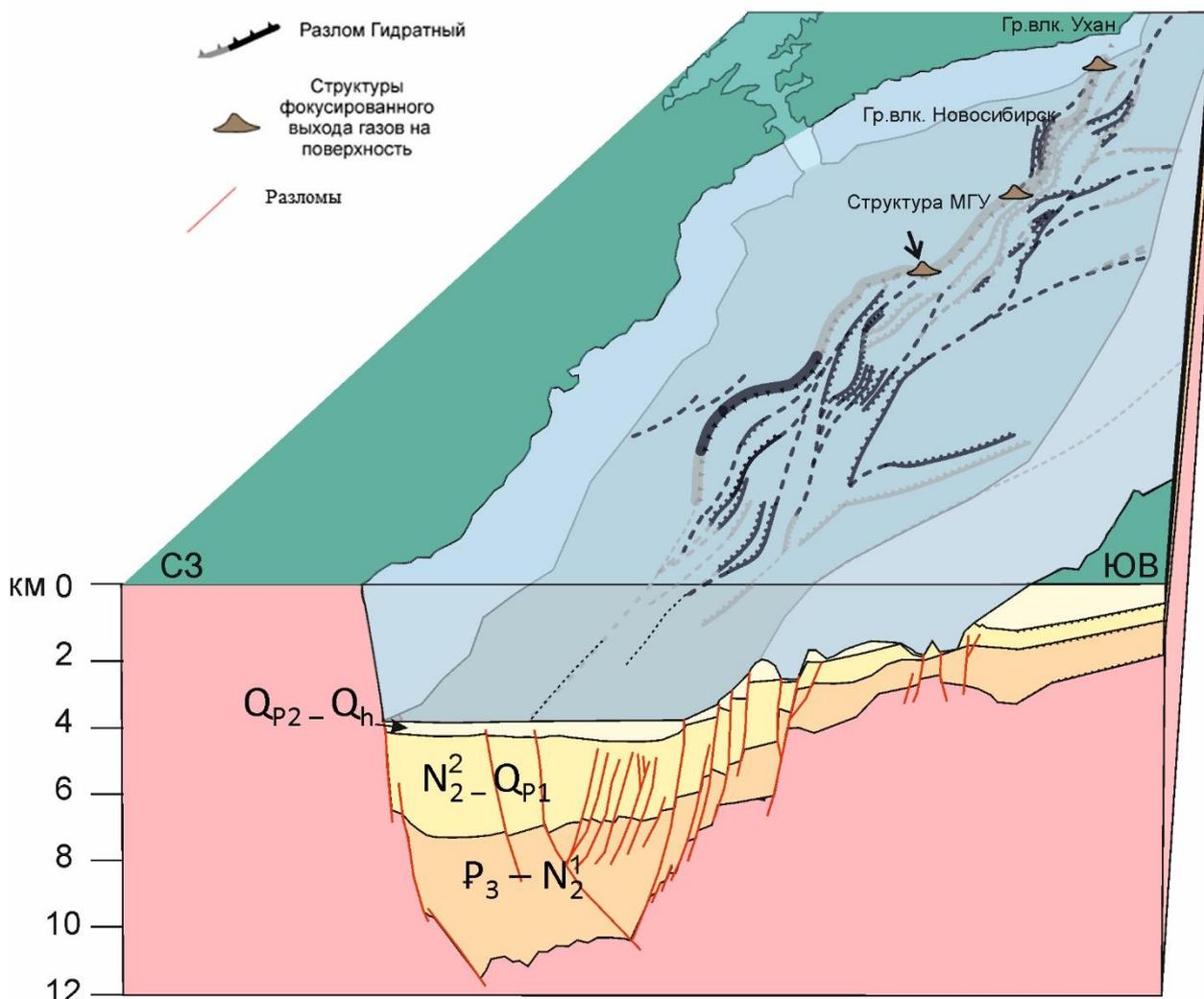


Рисунок 25. Схематический разрез через центральную котловину озера Байкал (по данным Hutchinson et al., 1992 и Видищева и др., 2021)

Таким образом, сложное асимметричное строение Байкальского рифта определяет основные механизмы миграции газов из глубин к поверхности дна, что сказывается на различиях в молекулярном и изотопном составах газов северо-западной и юго-восточной частей.

## Геохимические характеристики и различная степень зрелости НГМТ

Природный газ в осадочных бассейнах образуется за счет преобразования сапропелевого и гумусового органического вещества (ОВ). В зависимости от типа ОВ, процессы термического разложения ведут к образованию двух разных типов природного газа: нефтяной и угольный газ соответственно (Whiticar, 1994; Rooney et al., 1995). Корреляция нефтяных флюидов (нефти и газа) с их материнскими породами на основе молекулярных и/или изотопных характеристик является важной задачей как фундаментальных, так и прикладных исследований нефтегазоносности. Корреляция нефть-нефтематеринская порода относительно проста, поскольку нефти содержат большое количество химических соединений, что обеспечивает множество параметров корреляции, применимых в глобальном или локальном масштабе (Peters et al., 2005; Walters, 2020). Однако надежная корреляция газа с его источником является более сложной задачей. Это связано с тем, что природные газы содержат относительно мало соединений —  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  — и имеют меньшее геохимическое разнообразие (Whiticar, 1994), что делает весьма ограниченными способы интерпретации их источников. Несмотря на это, исследования многих ученых позволяют с определенной долей вероятности делать выводы о природе исходного органического вещества газов (Bokhoven and Theeuwen, 1966; Fuex, 1977; James, 1983; Ni et al., 2015; Saberi and Rabbani, 2015; Milkov, 2017; Petersen et al., 2019; Feng et al., 2021). Изотопный состав углерода является одним из важных показателей для определения происхождения природного газа, поскольку существует прямая связь между изотопным составом углерода природного газа и изотопным составом углерода исходного ОВ. При одинаковой степени зрелости исходного органического вещества изотоп углерода угольного газа тяжелее, чем у нефтяного газа (Galimov, 1988; Schoell, 1980; Stahl, 1974; Stahl and Carey, 1975). Чтобы различить попутный нефтяной газ и газ угольных толщ с  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 > -50\%$ , Дж. Дай (Dai et al., 1992) предложил использовать значения изотопного состава углерода этана. В качестве границы выбрано  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 = -28\%$ . Значения изотопного состава углерода этана тяжелее  $-28\%$  отвечают газу, образованному из керогена III типа - угольному газу, а легче  $-28\%$  – для газа, образованного из керогена типа I-II - нефтяному газу. В 2021 году А. Милков, используя обширную базу данных по изотопному составу газов со всего мира, предложил новые генетические диаграммы соотношений  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  к  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  к  $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 - \delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$ , позволяющие идентифицировать тип газа и его источник (Milkov, 2021).

Изотопный состав тяжелых углеводородных газов более стабилен, чем изотопный состав углерода метана, за счет большей устойчивости к вторичной микробиальной

переработке. Для определения генетических типов природного газа, где возможно, рекомендуется использовать изотопный состав углерода этана и пропана. Природный газ со значением  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  тяжелее  $-28\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$  тяжелее  $-25\text{‰}$  классифицируется как газ угольного типа, а газ с более легкими значениями относится к газу нефтяного типа, при условии одинаковой термической зрелости источников (Clayton, 1991; Dai et al., 2005).

Озерные или переходные (прибрежные) обстановки будут характеризоваться неоднородным составом накапливающегося органического вещества, определяющимся переслаиванием сапропелевых аргиллитов (кероген II типа), гумусовых углей или углистых аргиллитов (кероген III типа). Природный газ, образованный из сапропелевых аргиллитов, при этом будет представлять собой газ нефтяного типа, тогда как газ, образованный из гумусового угля или углеродистого аргиллита - газ угольного типа. Следовательно, генетические характеристики (генетический тип) природного газа, образующегося из материнских пород озерных или переходных фаций, будут контролироваться распределением сапропелевого и гумусового органического вещества в разрезе.

Для образцов, отобранных из донных отложений озера Байкал, самые легкие значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  составляют  $-69\text{‰}$  и  $-66\text{‰}$  соответственно, а самые тяжелые значения  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  составляют  $-42\text{‰}$  и  $-22\text{‰}$  соответственно. Газы, отобранные из структур Красный Яр, сип Голый и структуры Р-3 имеют первично микробиальное происхождение (Рисунок 26). Газы, отобранные из структур, располагающихся вдоль юго-восточного борта Байкальской впадины (структура Горевой Утес, грязевой вулкан Кедр, грязевой вулкан К-2, сип Пропарина-26, сип Посольская банка) имеют термогенный генезис и образовались из угольного типа органического вещества (Рисунок 30). Газы, отобранные из структур, располагающихся вдоль северо-западного борта Байкальской впадины, имеют большую примесь биогенного газа, которая согласно масс-балансовому уравнению составляет в среднем 78%. Поэтому определить тип исходного ОВ для газов, отобранных из структур северо-западной половины озера сложнее, чем для газов из юго-восточной.

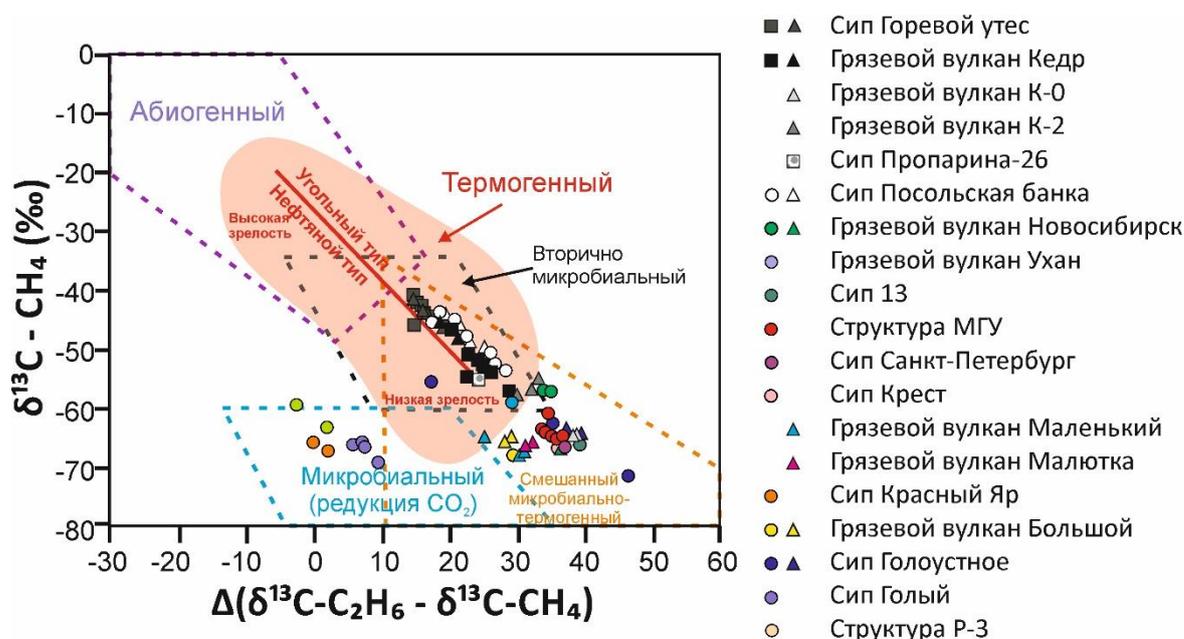


Рисунок 26. Генетическая диаграмма Милкова соотношений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  и  $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 - \delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$  (Milkov., 2021) с нанесенными данными проекта Class@Baikal (литературные данные взяты из Nishikubo et al., 2010, 2020; Калмычков и др., 2017; 2019)

К сожалению, для многих газов, отобранных из осадков озера Байкал содержание пропана ниже предела определения изотопного состава. Тем не менее, в образцах из 5 структур, изотопный состав углерода пропана удалось определить (Рисунок 27). Исходя из предположения, что  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 > -28\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8 > -25\text{‰}$  указывает на угольный газ, а  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6 < -28\text{‰}$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8 < -25\text{‰}$  - нефтяной, природный газ структур Горевой утес, грязевой вулкан Кедр, сип Посольская банка, структура МГУ можно классифицировать как угольный, а газ из грязевого вулкана Большой – как смешанный.

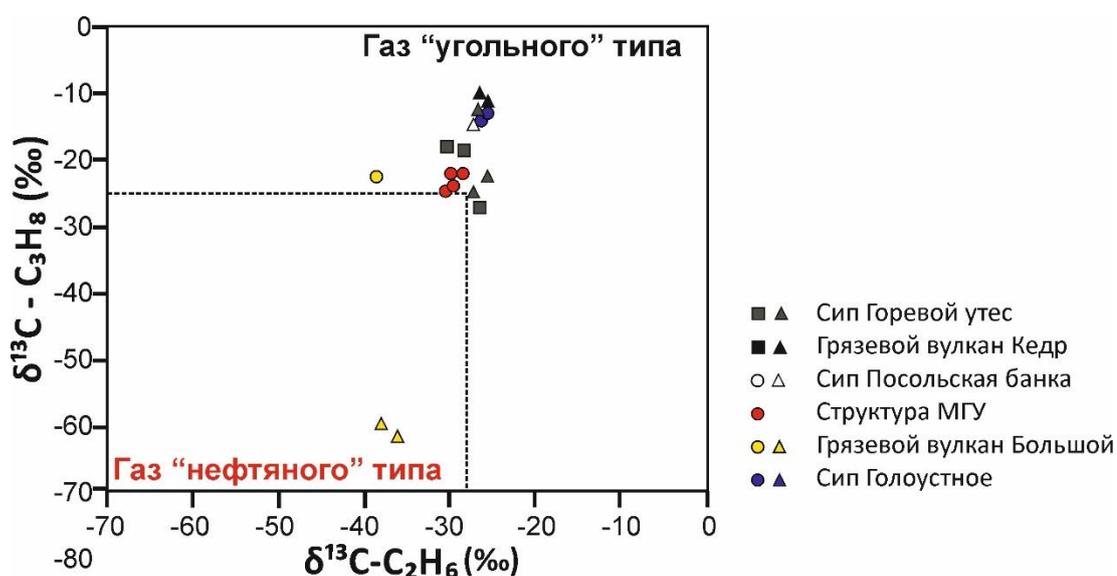


Рисунок 27. Диаграмма соотношения  $\delta^{13}\text{C}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}_3$  для природных газов различных генетических типов (Liu et al., 2019) (литературные данные взяты из Nishikubo et al., 2010, 2020; Калмычков и др., 2017; 2019)

К одному из самых надежных способов установления природы органического вещества нефте-газоматаринских толщ по данным изотопных анализов газов можно отнести анализ изотопных кривых гомологического ряда метана (Рисунок 28). В 1988 году М. Чанг с соавторами произвели теоретическое моделирование разложения сырой нефти из Монтерея и Статфьорда в закрытой системе при 300 °С с выделением газа (Chung et al., 1988). Полученные результаты показали существование линейной зависимости между изотопным числом углерода алкановых газов и обратной величиной углеродного числа, т.е.  $\delta^{13}\text{C}_n$  и  $1/n$  (утяжеление изотопного состава углерода с увеличением количества атомов углерода в молекуле газа). Данная зависимость применима исключительно в случае однородного состава органического вещества в материнской породе. Однако, поскольку источники органического вещества природного газа редко бывают однородными, эта «идеальная» линейная зависимость в большинстве случаев не наблюдается. Также, К. Цзоу с соавторами (Zou et al., 2007) определили множество дополнительных факторов, которые приводят к отклонению от линейной зависимости  $\delta^{13}\text{C}_n$  от  $1/n$ , включая зрелость исходного органического вещества и смешение газов из разных источников. На низкой стадии зрелости исходного органического вещества угольный и нефтяные газы будут демонстрировать близкую, практически линейную зависимость  $\delta^{13}\text{C}_n$  и  $1/n$ . Изотопные кривые нефтяного и угольного газа из исходного органического вещества на стадии высокой зрелости будут уже иметь вогнутую и выпуклую форму соответственно.

На Рисунок 28 показаны значения изотопов углерода алканов (изотопная кривая) в газе из структур МГУ, Посольской банки и Горевого Утеса. Распределение значений изотопов углерода для данных газов демонстрирует, в общем случае, вид линии выпуклой вверх, что характерно для угольного газа. Большая разница в значениях изотопного состава углерода метана и этана говорит о присутствии большого количества микробного газа.

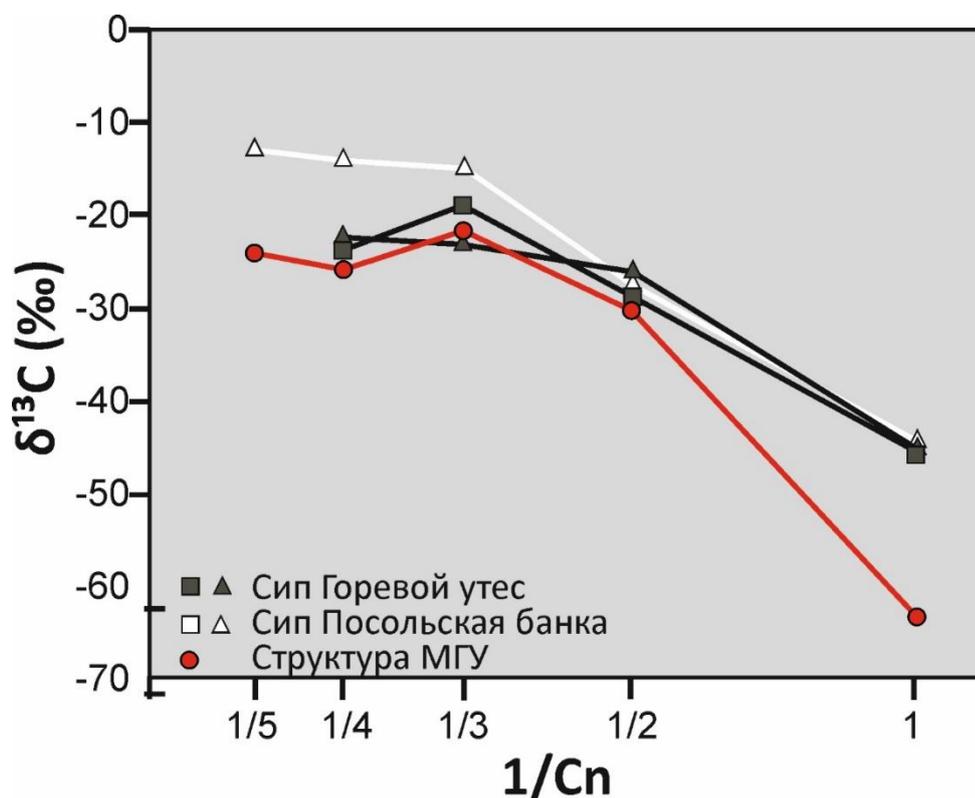


Рисунок 28. Диаграмма соотношений  $1/C_n$  и  $\delta^{13}C$  для газов, отобранных из структур горевой утес, сип Посольская банка и структуры МГУ (литературные данные взяты из Калмычков и др., 2017; 2019)

Помимо значений изотопного состава углерода углеводородных газов, можно также использовать изотопный состав водорода для определения генетического типа газов. Изотопный состав водорода природного газа зависит от органического вещества в материнской породе, термической зрелости и условий водной среды и, таким образом, также часто используется для определения происхождения природных газов (Dai et al., 2012; Liu et al., 2008, 2018; Schoell, 1980). Углеводородные газы, образованные из керогена III типа будут иметь относительно более тяжелый изотопный состав водорода ( $\delta^2H$ ) по сравнению с газами, образованными из керогенов типа I или типа II. Соленость водной среды осадконакопления оказывает сильное влияние на изотопы водорода газов различных нефте-газоматеринских пород. Значение изотопного состава водорода метана  $-190$  ‰ (Schoell, 1980) или  $-200$  ‰ (Shen, 1995) было установлено для различия бактериального метана из морских и соленых озерных материнских пород ( $\delta^2H > -190$  ‰ или  $-200$  ‰) или из континентальных пресноводных материнских пород ( $\delta^2H < -190$  ‰ или  $-200$  ‰).

Согласно данным, полученным для газов из осадков озера Байкал, исходное органическое вещество для них формировалось в пресноводных континентальных условиях (Рисунок 29). Газы, отобранные из сипа Горевой утес и грязевого вулкана Кедр

имеют более тяжелый изотопный состав водорода метана, что может свидетельствовать о значительном вкладе гумусовой органики в исходное ОВ, из которого они сформировались.

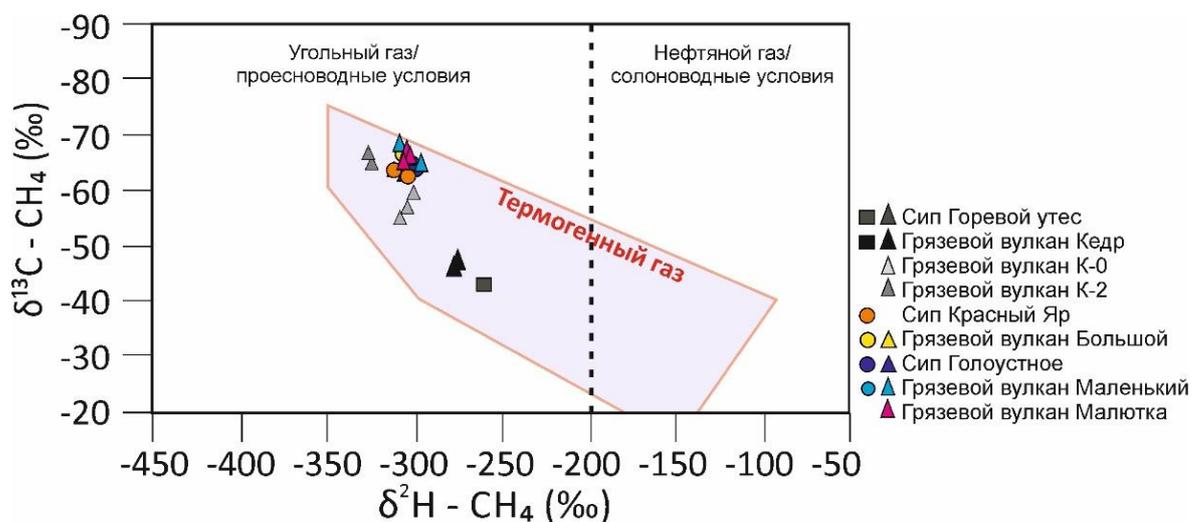


Рисунок 29. Диаграмма соотношений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^2\text{H}$  для природных газов различных генетических типов (по Schoell, 1980 и Milkov, 2018) (литературные данные взяты из Nachikubo et al., 2010, 2020; Калмычков и др., 2017; 2019)

Молекулярный состав и количество образующихся газовых углеводородов зависит от природы материнского ОВ. Древесное (гумусовое) вещество континентального происхождения генерирует метан и следовые количества тяжелых углеводородов (Хант, 1982). Аморфное сапропелевое вещество морского происхождения генерирует этан, пропан, бутан и больше метана, чем гумусовое вещество. На рисунке Рисунок 17 схематически показано различие в структуре молекулы сапропелевого и гумусового ОВ. Кероген типа I-II содержит много длинных цепей и небольшие группы колец, при разрыве цепей образуются жидкие фракции нафтидов. Разрыв цепей сопровождается удалением водорода и конденсацией оставшегося ОВ с образованием компактной системы колец, характерной для газообразного вещества. Таким образом, большая часть газа образуется уже после нефти. Гумусовое ОВ (кероген III типа) содержит большое количество конденсированных колец и малое количество алифатических цепей. Основным продуктом преобразования гумусового вещества является метан, и гораздо в меньшей степени оно способно образовывать этан, пропан и бутан. Соотношение метана к сумме этана и пропана в газогенерирующем веществе гораздо выше, чем в нефтегенерирующем, поэтому отношение  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  можно использовать для распознавания нефтематеринских и газоматеринских пород.

Согласно диаграмме соотношений молекулярного и изотопного состава (Рисунок 30), газы, отобранные из структур, располагающихся вдоль юго-восточного борта впадины,

имеют более влажный состав, что может свидетельствовать о нефтяном типе газов, что противоречит результатам изотопного состава углерода этана и пропана, рассмотренных выше. Однако, при термическом преобразовании углей могут образовываться тяжелые УВ газы (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) при сравнительно низких температурах: при 85 °С пропан может составлять более 10% остаточного газа, а вот при температуре 100 °С и более – менее 1%. (Teichmuller, 1950). При интерпретации данных изучения молекулярного состава газа и изотопного состава мы отдавали приоритетное внимание второму, ввиду того, что молекулярный состав более подвержен влиянию вторичных процессов, связанных со зрелостью материнской породы и смешением газов различных источников.

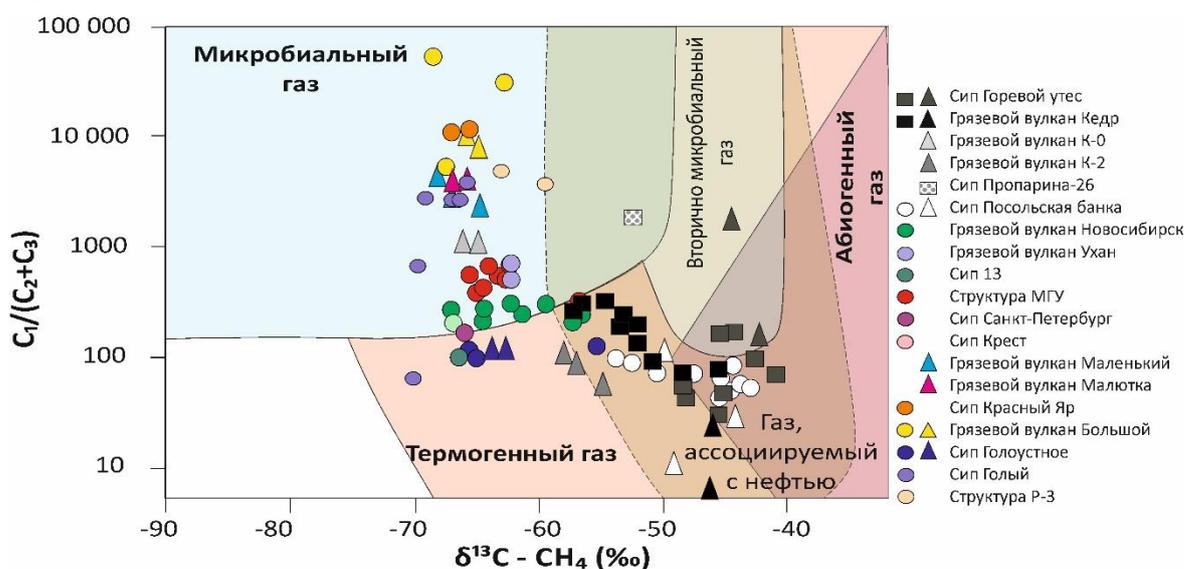


Рисунок 30. Зависимость  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  от  $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ , отражающая происхождение газа (Milkov, Etiore, 2018). Кружки и квадраты - данные, полученные в ходе экспедиций Class @ Baikal; треугольники-величины, взятые из литературных источников (Kalmuchkov et al., 2006, 2019)

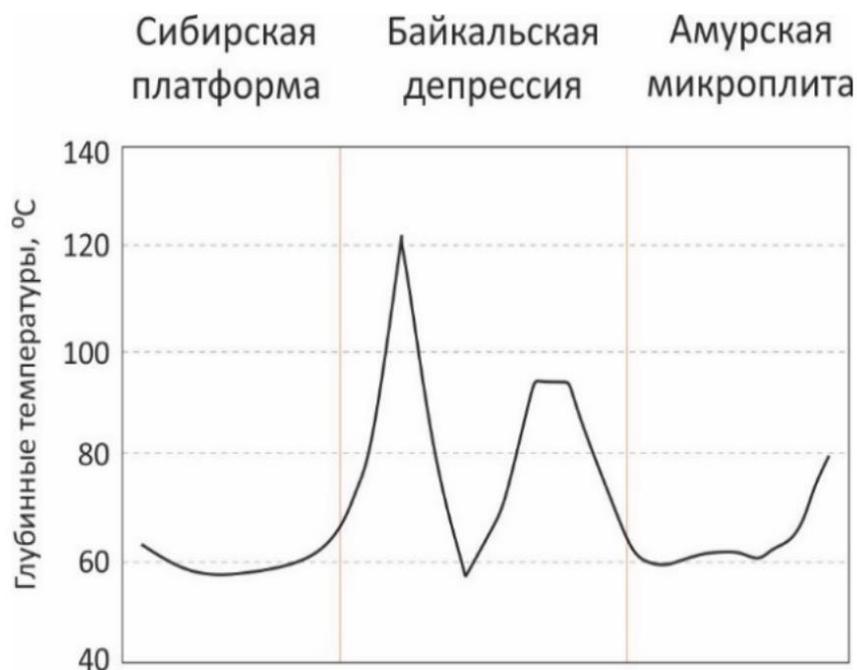
Таким образом, принимая во внимание результаты исследований изотопного состава углеводородных газов, можно предположить, что Байкальские газы образовались преимущественно из гумусового ОВ.

Изотопный состав углерода природного газа также контролируется зрелостью исходного органического вещества, обычно становясь более тяжелым с увеличением зрелости (Galimov, 2006). Также для определения термической зрелости природного газа можно использовать коэффициент сухости газа. Высокий коэффициент сухости природного газа связан с высокой степенью зрелости исходного ОВ (Wang and Lan, 1994; Wang and Wang, 2003). Концентрации компонентов C<sub>2</sub>+ в газах высоки в нефтяном окне, а затем снижаются по мере увеличения зрелости (Stahl, 1974; Schoell, 1983). Когда материнская порода достигла поздних стадий своего преобразования, длинноцепочечные

газообразные углеводороды могут расщепляться до метана, что значительно увеличивает долю метана в составе новообразованных компонентов (Tissot and Welte, 1984). Увеличение температуры может происходить как по вертикали, так и по латерали в связи с изменением геотермического градиента в разных частях одного и того же бассейна. Так, в восточной части района Рейнбоу, Альберта, Канада, среднедевонские карбонатные отложения богаты жирным газом, который к западу сменяется более сухим (Evans, Staplin, 1971). В Днепровско-Донецкой впадине в одних и тех же палеозойских отложениях на северо-западе встречаются нефтяные скопления, а на юго-востоке только газоконденсатные и газовые залежи (Кравец, 1974), что обусловлено именно изменением геотермического градиента, а не изменением глубины. Однако, сухость газа следует использовать с осторожностью в качестве индикатора зрелости, поскольку концентрация газов  $C_2+$  чувствительна ко многим вторичным процессам, а также зависит от типа ОВ (Schoell, 1983).

Согласно геохимическим данным, полученным по байкальским газам, этан в образцах, отобранных в ЮВ части озера, менее обогащен тяжелым изотопом углерода, чем в образцах газов, отобранных в СЗ части. При этом газ, отобранный из СЗ части бассейна, имеет бóльший коэффициент сухости газа ( $(C_1/(C_2+C_3)) = 100-11155$ ), чем ЮВ ( $(C_1/(C_2+C_3) = 6-1575$ ). Данный факт указывает на то, что газы, отобранные вдоль ЮВ части озера, образовались из ОВ менее зрелого, чем газы СЗ части.

Озеро Байкал представляет собой асимметричный рифт с более пологим восточным бортом. Мощность осадочного заполнения в северо-западной и центральной частях рифтовой впадины превышает таковую в восточной части (за исключением района дельты реки Селенга) (Hutchinson et al., 1992; Логачев, 2003). В пределах озера Байкал зафиксирован аномальный тепловой поток (Рисунок 31). Согласно данным А.Я. Гольмштока, изменение теплового потока в пределах Южного и Среднего Байкала составляет  $7 \pm 2^\circ \text{C}$  и  $6 \pm 2^\circ \text{C}$  на 100 м, соответственно (Гольмшток, 1997). При этом следует учитывать, что активная фаза рифтогенеза наступила с позднего олигоцена и продолжается по сегодняшний день, что позволяет предположить стационарность теплового поля. Согласно расчетам Ю.А. Зорина, максимальные отличия нестационарного поля от стационарного не превзойдут 10-20%, и будут находиться в пределах точности измерения теплового потока, что еще раз подтверждает постоянство теплового поля в пределах Байкальской рифтовой зоны (Зорин и др., 1975).



*Рисунок 31. Характеристика теплового поля Байкальской рифтовой системы. Температурный разрез БРЗ по профилю Киренск-Чита (Дучков и др. 2000)*

Учитывая значения теплового потока (Рисунок 32) и структурно-тектоническую позицию Байкальской впадины можно сделать расчет температурных условий нефтегазоматеринской толщи в разных частях озера. По представлениям, имеющимся на данный момент, нефтематеринская толща вероятнее всего относится к нижнему прозрачному сейсмокомплексу (Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2007). Согласно оценочным температурам осадочного разреза Байкальской впадины (Рисунок 32Б), главная зона нефтеобразования (ГЗН, “нефтяное окно” по Н.Б. Вассоевичу) в юго-восточной части озера начинается с глубин 700-800 м и заканчивается на глубине 2700-4700 м. В северо-западной части, “нефтяное окно” начинается с глубины 1350-1700 м и заканчивается на глубине от 5300 м и более. Таким образом, нижний сейсмокомплекс, соответствующий танхойской свите на побережье, в юго-восточной части озера только вошел в нефтяное окно, тогда как в северо-западной части озера находится в конце “нефтяного окна”. Учитывая также, что мощность осадочного выполнения озера может достигать 7,5-8 км (Рисунок 5), то нижний сейсмокомплекс в этом случае уже находится в зоне газогенерации.

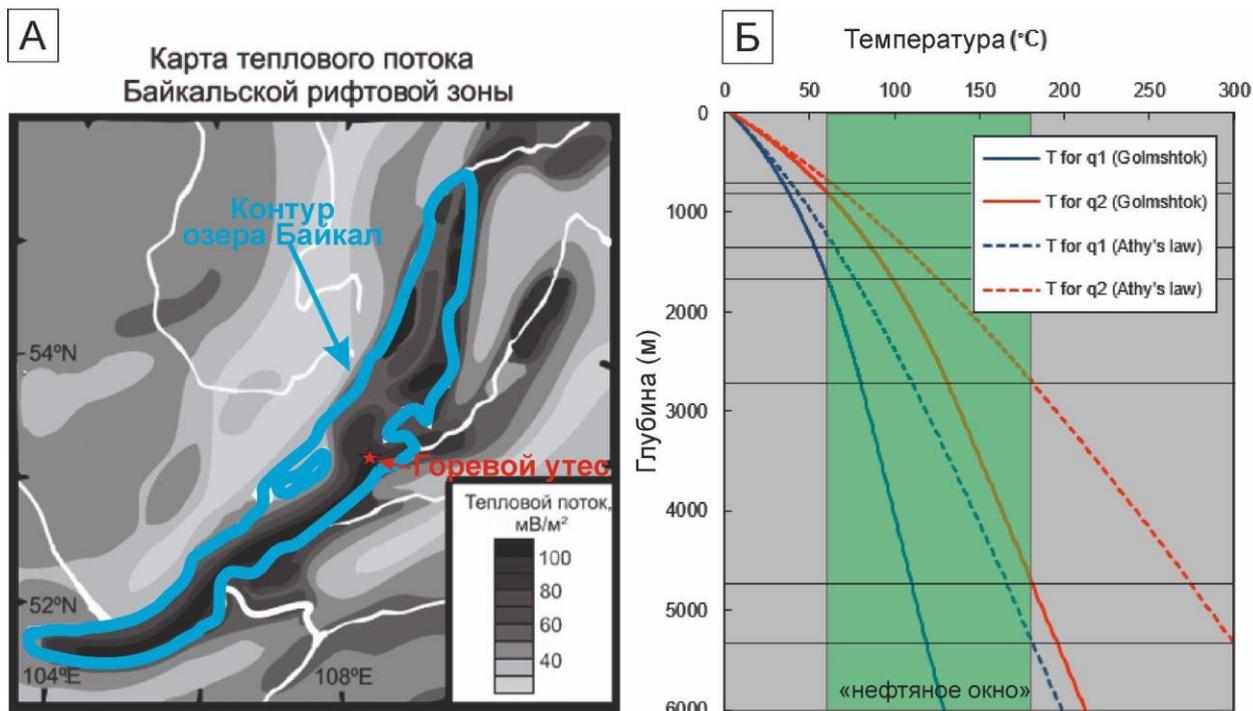


Рисунок 32. А - Карта теплового потока Байкальской рифтовой зоны с указанием контура озера Байкал и положения нефтепроявления Горевой утес (Poort, Klerkx, 2004); Б - оценочная температура в осадочном разрезе Байкальской впадины согласно одномерной стационарной моде модели для двух различных поверхностных тепловых потоков ( $q_1=60$  мВт/м<sup>2</sup> и  $q_2=100$  мВт/м<sup>2</sup>) и следующих допущений по проводимости: 1) основываясь на формуле Golmshtok, 1997, который использовал изменение электропроводности с глубиной, измеренной в скважине ВДР-93 (глубина всего 100 м) - сплошная линия; 2) на основании закона Athy о снижении пористости с глубиной - пунктирная линия.

Следовательно, различный состав газов вдоль разных бортов Байкальской впадины может быть объяснён существованием единой НГМТ, которая находится на разных этапах термического преобразования (Рисунок 33). Это может также объяснить присутствие нефтепроявлений вдоль юго-восточного побережья их генерацией непосредственно в юго-восточной части озера из нижнего сейсмокомплекса, а большое количество разломов, располагающихся в этой же части может приводить к дополнительному прогреву ОВ осадочной толщи (Levi et al., 1997).

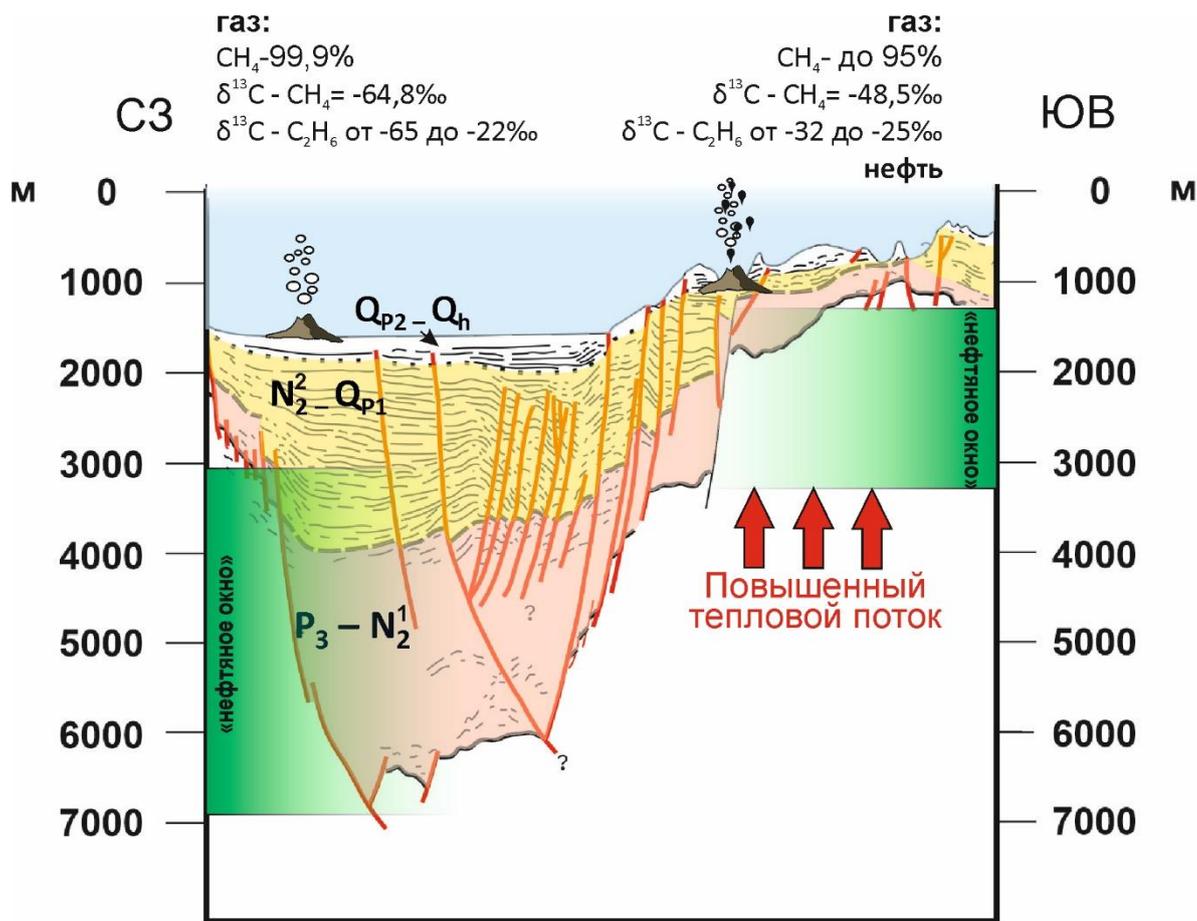


Рисунок 33. Схематический разрез через Центральную котловину озера Байкал с СЗ на ЮВ, проходящий через зону нефтепроявления Горевой утес: 1 – средний плейстоцен-голоцен, 2 – плиоцен-раннеплейстоцен, 3 – олигоцен-плиоцен, 4 – разломы (по Хлыстов и др., 2007; Poort, Klerkx, 2004 с дополнениями)

Таким образом, определенный состав газов, характерный для поверхностных отложений северо-западной или юго-восточной части Байкальских впадин, формируется под совместным влиянием всех перечисленных факторов. Однако, значение или вклад разных факторов неодинаков, что следует правильно учитывать при анализе геохимических параметров.

Наиболее ярко геохимические характеристики изученных газов отражают различную глубину современного залегания нефтегазоматеринских пород (НГМП) и их геохимические характеристики в осадочном выполнении рифта Байкала. Преобразование молекулярного и изотопного составов (фракционирование) флюида на путях миграции к поверхности, вероятно, имеет место быть, но повлияло на геохимический облик изученных газов в меньшей степени, т.к. их образцы отбирались в пределах зон интенсивной разгрузки,

где, как показано в работе, влияние этого фактора малозначительно. Приповерхностное «разбавление» глубинных (термокаталитических) газов микробиальными довольно существенно для северо-западных частей Байкальских впадин, но касается, почти исключительно, концентрации и изотопного состава метана, тогда как более тяжелым углеводородам присущи первично генетические характеристики.

### **Результаты исследований пробы нефти и битума озера Байкал**

В рамках исследований жидких флюидов отложений озера были проанализированы пробы битума и нефтей.

Исследуемая нефть была отобрана из донных отложений структуры Горевой Утес. Образцы 323G и 327 G были отобраны во время экспедиции Class@Baikal-2018, а образец 511 G был отобран во время рейса Class@Baikal-2022. Отобранная из осадков нефть была приурочена к прослоям гидротроилита, а также сосредоточена преимущественно в изометричных пустотах, представляющих собой каналы миграции и в микросбросах (Рисунок 13). Образец твердого и хрупкого битума, продукта природного преобразования нефтей, был передан Хлыстовым О.М. в 2016 году из верхних слоев вещества холмов, обнаруженных в районе мыса Горевой Утес.

Геохимическое изучение группового состава пробы битума и нефтей показало, что содержание масел в образце битума выше, чем в пробах нефтей, обладающих относительно повышенным содержанием смол.

Результаты изотопного анализа, показали, что все образцы обогащены тяжелым изотопом углерода (Рисунок 34). Изотопный состав фракций битума  $\delta^{13}\text{C}$  варьирует от -27,16 ‰ до -25,6 ‰, а изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  фракций нефти от -28,0 ‰ до -26,0 ‰. Тяжелый изотопный состав углерода жидких углеводородов свидетельствует о континентальном происхождении ОВ НГМТ (Конторович, 1986; Chung et al., 1992; Peters et al., 2005; Galimov, 2006).

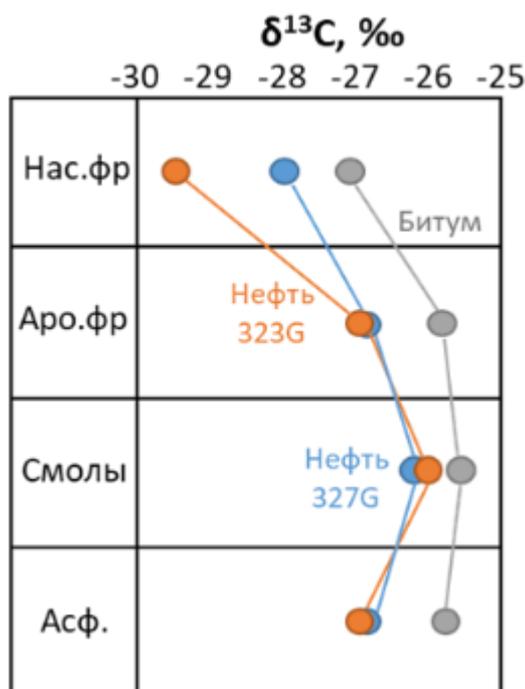


Рисунок 34. Значения изотопного состава углерода фракций нефти и битума структуры Горевой утес озера Байкал

Масс-хроматограмма по иону  $m/z = 71$  проб битума и нефтей различны. В пробе битума наблюдается бимодальное распределение нормальных алканов с преобладанием гомологов высокого молекулярного веса (Рисунок 35А), что свидетельствует о смешанном, преимущественно континентальном происхождении исходного органического вещества. Проба нефти 323G имеет вид типичной биodeградированной нефти, в которой почти отсутствуют пики нормальных алканов (Рисунок 35Б). Н-алканы нефтей станции 327G и 511G имеют нормально «нефтяное» распределение (Рисунок 35В,Г) со значением индекса CPI близком к единице. Соотношение пристана к фитану близко к единице в образце 327 G и больше единицы в образце 511 G.

Информативными оказались хроматограммы битума и нефти по иону  $m/z = 191$  для определения терпанов и гопанов (Рисунок 36). Гопаны изученных образцов представлены полным рядом углеводородов C<sub>27</sub> - C<sub>35</sub>. За молекулами Ts, Tm, адиантаном следует диагопан и олеанан. Также по осколкам 123 и 193 был идентифицирован набор сесквитерпанов и тетрациклических углеводородов, соответственно. Обнаруженные такие соединения, как: дриманы, гомодриманы, секогопаны, - определяют уникальность байкальской нефти и совпадают с литературными данными (Конторвич и др., 2007; Каширцев и др., 2006).

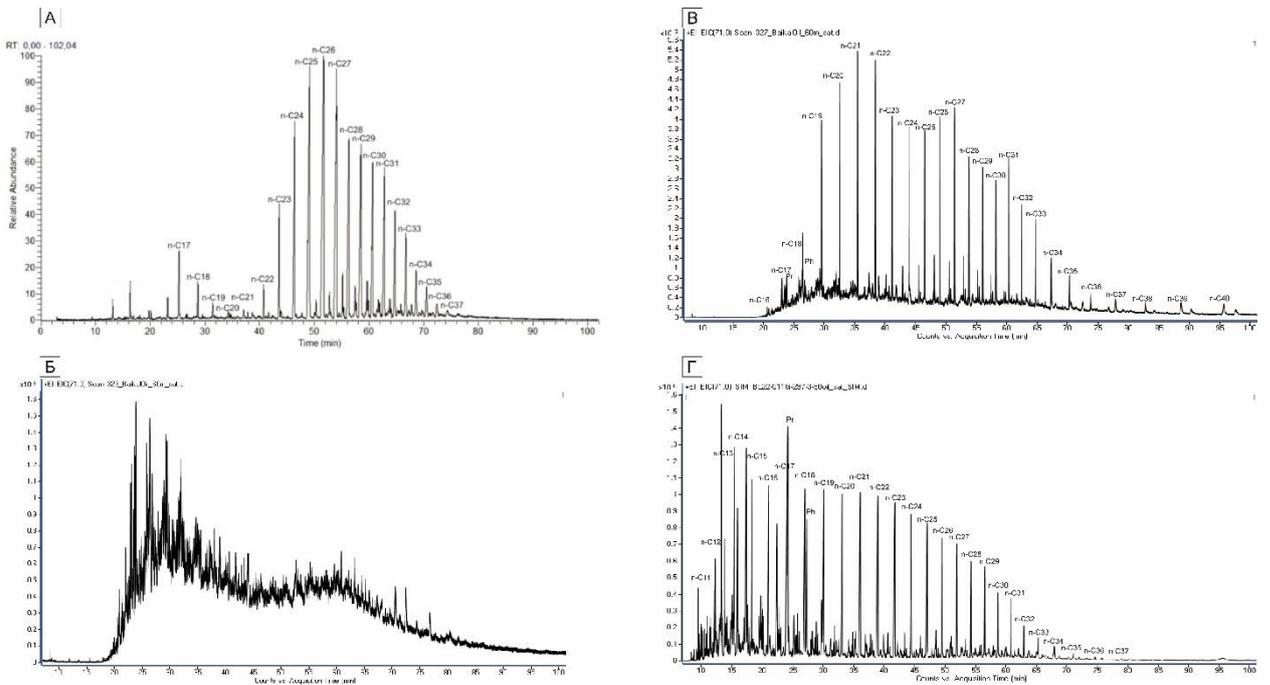


Рисунок 35. Масс-фрагментограммы по иону  $m/z=71$  проб битума и нефтей из структуры Горевой Утес. А - проба байкальского битума, Б – проба нефти из донных отложений станции 323G, В - проба нефти из донных отложений станции 327G, Г - проба нефти из донных отложений станции 511G

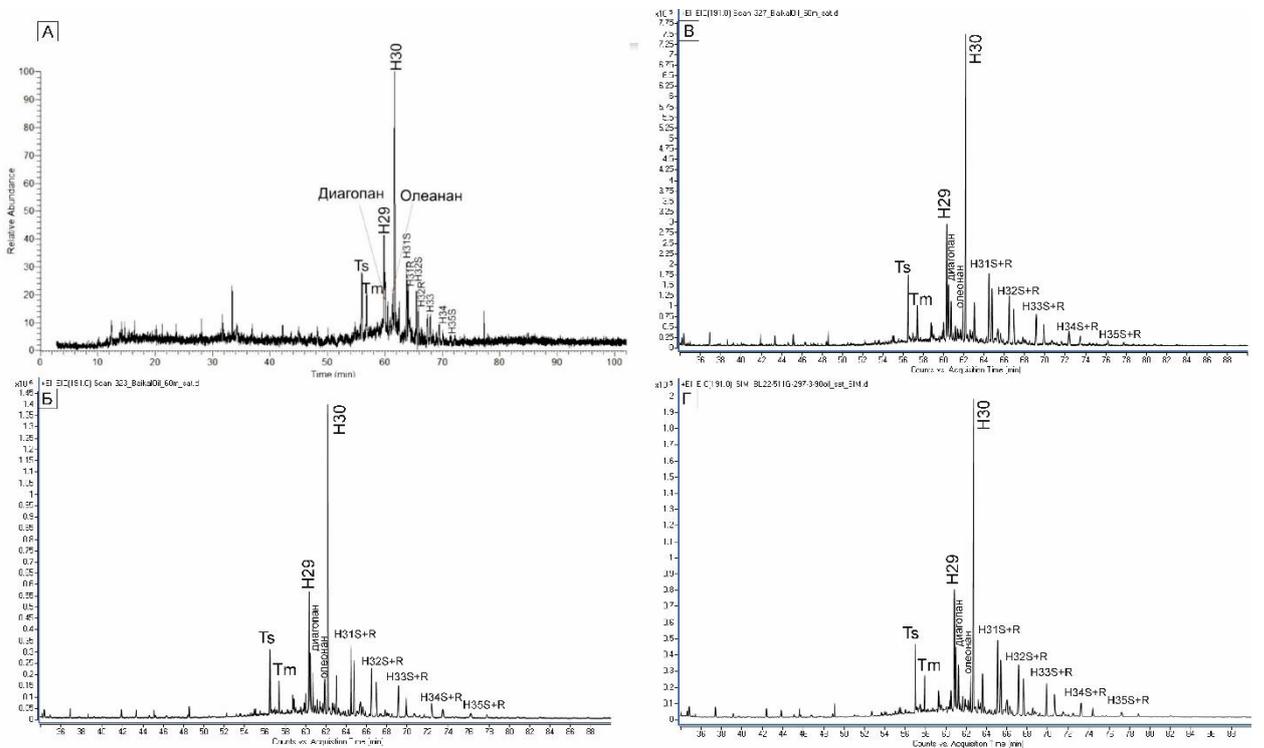


Рисунок 36. Масс - фрагментограммы по иону  $m/z=191$  проб битума и нефтей из структуры Горевой Утес. А - проба байкальского битума, Б – проба нефти из донных отложений станции 323G, В - проба нефти из донных отложений станции 327G, Г - проба нефти из донных отложений

Таким образом, исходное органическое вещество захоронялось в пресноводных водоемах. Весомый вклад в формирование ОВ внесли остатки высшей растительности, заносимые с суши. Возможно, в качестве нефтематеринской породы стоит рассматривать глинистые нефтегазоматеринские породы, а также углистые пропластки, на что указывает присутствие диагопана и олеанана.

### **Изучение процессов генерации углеводородов из нефтегазоматеринских пород**

Результаты геохимических исследований УВ флюидов свидетельствуют о преобладающей роли гумусового типа органики в составе исходного ОВ. Это позволяет предположить, что, синрифтовые угленосные глинисто-алевролитовые отложения могут рассматриваться в качестве потенциальных нефтегазоматеринских. В позднем олигоцене-раннем миоцене существовали условия благоприятные для накопления углистых толщ (аналог танхойской свиты). С танхойской свитой связан первый кайнозойский рифтовый этап (рифтовая стадия) развития Южно-Байкальской впадины (Цеховский, 2007). К сожалению, все буровые работы, проводившиеся в акватории озера, не смогли всецело охарактеризовать разрез осадочного чехла. Однако, недавние исследования показали, что породы танхойской свиты, вероятно, протягиваются на значительную часть современного рифта Байкала (Хлыстов и др., 2021).

Танхойская свита имеет достаточно широкое площадное распространение. Стратотип угленосной свиты выделен на южном побережье Байкала. Отложения угленосной свиты были вскрыты также в юго-восточной части Баргузинской долины. В угленосных отложениях Тункинской впадины были определены характерные спорово-пыльцевые комплексы сочетания хвойных и широколиственных растений при участии теплолюбивых форм (Черемисинова, 1973). Аргиллиты танхойской свиты местами обогащены органическим веществом (аналог сапропелитов) и макроскопическими остатками высшей водной растительности. Они преимущественно зеленовато-серые, а некоторые пигментированы оксидами железа. Состав глин преимущественно каолиновый с примесью смектитов и гидрослюд (Машук и Акулов, 2012).

Бурые угли, входящие в состав танхойской свиты автохтонны. В их мацеральном составе преобладает витринит (до 93%), марочный состав соответствует маркам 1Б и переходным значениям 1Б-2Б. Присутствие в составе спор влаголюбивых папоротников *Polypodiaceae*, *Osmunda*, листопадных древесных растений *Fagus*, *Ulmus*, дерева туманов — *Tsuga* и водяных орехов, а также отпечатков листьев пальм и трав *Persycarya* свидетельствуют о высокой влажности в момент формирования этих углей (Машук и Акулов, 2012).

## Нефтегазогенерационный потенциал углей танхойской свиты

Исследование нефтегазогенерационных свойств потенциальной нефтегазоматеринской свиты озера Байкал связано с рядом трудностей, связанных с отсутствием скважин на Байкале, вскрывающих глубокие отложения. Ввиду этого в работе изучаются образцы аналоги – танхойская свита, обнажающаяся на суше. В распоряжении автора имеются 2 образца угля из отложений танхойской свиты на юго-восточном побережье озера Байкал (Рисунок 37).



*Рисунок 37. Место отбора проб образцов углей танхойской свиты для проведения исследований по изучению нефтегазогенерационного потенциала*

Образцы углей для эксперимента были отобраны на обнажении «Шахтёрская горка», расположенном на левом берегу р. Осиновка. Для эксперимента были использованы образцы из точек 2 (образец угля №1) и 3 (образец угля №2) (Рисунок 38).



*Рисунок 38. Точки отбора углей из угленосных пластов танхойской свиты на обнажении «Шахтёрская горка». Номерами показаны угольные пласты и точки отбора образцов. На правом рисунке показана увеличенная точка отбора 2.*

Результаты пиролитических исследований показали, что образец угля №1 имеет высокие значения параметра S2 и водородного индекса (HI) в отличие от образца угля №2, что характеризует образец №1 как более генерационноспособный (Таблица 4).

*Таблица 4. Значения пиролитических параметров, характеризующие нефтегазоматеринские свойства пород*

Образец	S1, мг УВ/ г породы	S2, мг УВ/ г породы	Сорг, % масс.	HI, мг УВ/ г Сорг	OI, мг CO2/ г Сорг
Уголь №1	0,8	88,04	56,68	155	39
Уголь №2	0,5	30,98	61,13	50	40

Определение мацерального состава показало, что основным компонентом изучаемых углей является витринит (85-98%) (Таблица 5). Интересно, что образец угля №1, который характеризовался лучшими генерационными свойствами, имеет в своем составе повышенное содержание группы липтинита (14%) (Рисунок 39). Согласно многочисленным исследованиям нефтегенерирующая способность углей связана с содержанием липтинитовой составляющей (Лопатин, Емец, 1987; Tissot and Welte, 1984; Thompson et al., 1985; Liu and Taylor, 1991; Snowdon, 1991; Horsfield et al., 1988; Mukhopadhyay et al., 1991). Однако на основании исследований мацерального состава новозеландских углей (Newman and Newman, 1982; Killops et al., 1994, 1998; Norgate et al., 1997; Sykes, 2001) с низким содержанием липтинита был сделан вывод, что помимо липоидных микрокомпонентов в качестве источника жидких углеводородов при нефтегенерации углями могут выступать и обогащенные водородом микрокомпоненты группы витринита.

*Таблица 5. Результаты углетрографических исследований образцов углей Танхойской свиты, включающие мацеральный состав и значение показателя отражения*

Образец	Витринит, %	Липтинит, %	Инертинит, %	RV, %
Уголь №1	85	14	1	0,34
Уголь №2	98	2	-	0,34

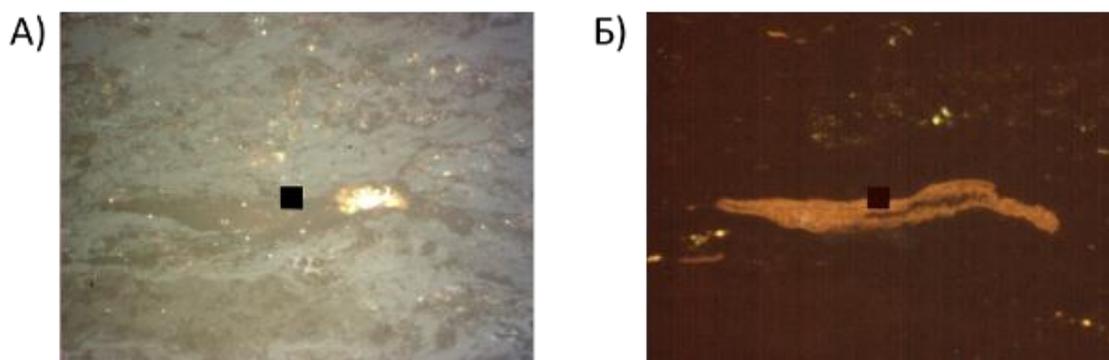


Рисунок 39. Микрофотография образца угля №2 танхойской свиты в А) проходящем свете, Б) в отраженном свете. В центре кадра - фрагмент макраспоры (группа липтинита)

Значение показателя отражения витринита для обоих образцов составило 0,34, что характеризует данные образцы углей как незрелые (стадия ПК2 по Н.Б. Вассоевичу).

Значения изотопного состава углерода образцов углей танхойской свиты составили -25‰ и -27‰ VPDB.

### Гидропиролиз (гидротермолиз) углей

Чтобы экспериментально проверить возможности углей танхойской свиты генерировать помимо газа, нефть, был проведен эксперимент по моделированию процесса созревания ОВ в автоклаве.

#### История применения метода гидропиролиза

Лабораторные эксперименты в закрытых системах с добавлением воды проводились в геологических исследованиях на протяжении всего двадцатого века. В первую очередь - для изучения характеристик гранитных расплавов (Goranson, 1931, 1932; Tuttle and Bowen, 1958 и др.). Позже такие эксперименты стали популярны и в других направлениях геологических наук. В 1979 году была опубликована первая работа, посвященная эксперименту в органической геохимии, где моделировался процесс нефтегенерации в осадочных породах под действием воды в автоклавах. Авторы предложили название данного метода - гидропиролиз (Lewan et al., 1979). Следующие работы этих и других авторов показали, что подобный подход позволяет получать информацию о первичной миграции, стадиях и кинетике процессов нефтегенерации, а также изучать изменение зрелости органического вещества (Lewan, 1983, 1985, 1987; Lewan et al., 1986; Winters et al., 1983). В этих экспериментах автоклав с изучаемой породой прогревается определенное время при заданной температуре. После остывания на поверхности воды внутри автоклава можно обнаружить нефть в виде свободной фазы. Также при необходимости и возможности

отбирается, выделяющийся газ, а порода может идти на экстракцию образовавшихся в ней битумоидов. Органическое вещество в ходе гидропиролиза обычно следует естественному тренду созревания керогена, а основное отличие состоит в том, что во время эксперимента более эффективно вытесняются сформировавшиеся углеводороды, чем это происходило бы при естественном созревании (Landais et al., 1994).

Наиболее изучен с точки зрения моделирования процессов генерации кероген I типа, в частности формация Грин Ривер (Юта, США). Для этих пород был проведен ряд исследований с нагревом до разных температур, сопровождавшихся изотопными и биомаркерными анализами (Ruble et al., 2001; Le Doan et al., 2013; Cumming et al., 2014). Также для пород с керогеном I типа из бассейна Апарип в Бразилии был проведен подобный спектр работ, в результате которых получены синтетические нефти и газы, достаточно близкие по характеристикам к естественным флюидам, что подтверждает обоснованность применения гидропиролиза в исследованиях (Spigolon et al., 2015). Результаты гидротермального воздействия на II тип керогена описаны для нефтематеринских толщ различных бассейнов (Kashi et al., 2021; Curtis et al., 2004; Tang et al., 2015). В работе (Liang et al., 2015) проведено сравнение стадийности генерации для керогена I и II типов, а также оценено изменение основных биомаркерных параметров. Для пород, содержащих III тип керогена, методами гидропиролиза был показан высокий газовый потенциал для различных бассейнов Китая (Li et al., 2008; Nao et al., 2021).

Для нефтематеринских пород России результаты экспериментов по гидротермальному воздействию опубликованы для доманиковой высокоуглеродистой формации Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна и баженовской свиты Западной Сибири. Авторами показано, что при температурном воздействии можно частично реализовать генерационный потенциал керогена и получить углеводороды разного состава (Бушнеv и др., 2004; Бычков и др., 2015; Pоров et al., 2017; Калмыков и др., 2017; Левкина и др., 2019).

#### Условия эксперимента гидропиролиза образцов углей танхойской свиты

В рамках данной работы эксперимент по гидропиролизу ставился для ответа на вопрос: могут ли угли, выходящие на побережье озера Байкал являться аналогом нефтегазоматеринских пород для углеводородных соединений, наблюдаемых в самом озере. Для эксперимента были выбраны два образца угля. Каждый из них был взвешен и погружен в отдельный автоклав, куда добавлялась дистиллированная вода в объеме, необходимом для достижения давления в 300 атмосфер при нагреве до 350°C. Автоклавы

помещались в печь, предварительно нагретую до указанной температуры, где выдерживались в течение шести часов, после чего они вынимались и охлаждались до комнатной температуры, погруженные в проточную воду. С помощью специальной системы трубок из них производился отбор газов в вials, заполненные насыщенным раствором соли. Затем автоклавы вскрывались. В воду добавляли 10 мл гексана, после чего с её поверхности собирали выделившиеся жидкие углеводороды («синтетическую» нефть) с помощью делительной воронки. Из автоклава отбиралась вода, которую упаривали и собирали, растворенные в ней углеводороды. Образец после прогрева шёл на дальнейшие исследования, а оставшиеся в автоклаве углеводородные соединения собирались с помощью спиртобензола.

### Результаты эксперимента

В результате проведенного эксперимента по лабораторному созреванию ОБ образцов углей были получены как газообразные, так и жидкие УВ флюиды (Рисунок 40).

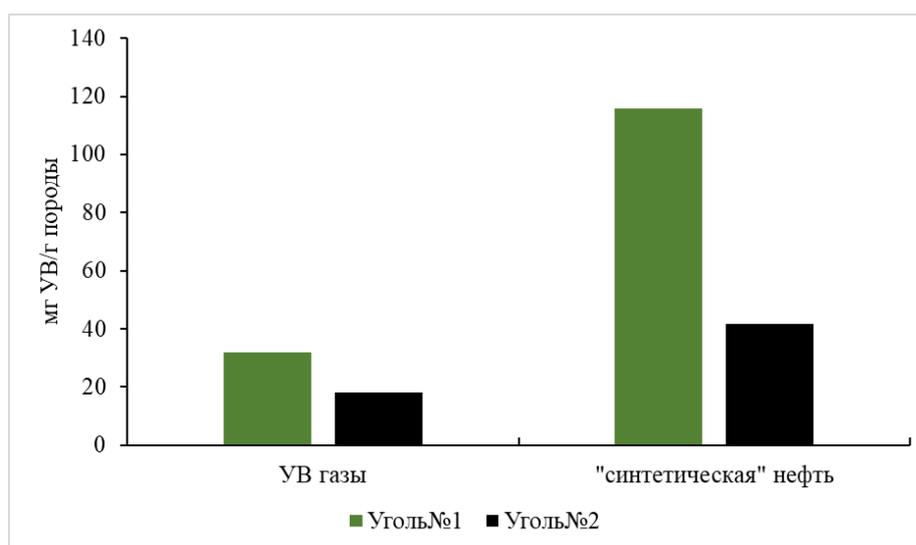


Рисунок 40. Количество выделившихся УВ флюидов в результате лабораторного эксперимента (гидропирилиза) углей танхойской свиты

При этом количество «синтетической» нефти составило 115 мгУВ/г породы для образца №1 и 41 мгУВ/г породы для образца №2. Наибольшее количество как жидких, так и газообразных УВ было получено из образца угля №1, обладавшего лучшим нефтегенерационным потенциалом по результатам пиролитических и углепетрографических исследований.

Для полученных в ходе эксперимента газов был произведен анализ молекулярного и изотопного состава. Изотопные кривые синтетических газов  $\delta^{13}\text{C}_n$  и  $1/n$ , полученных при гидротермолизе угля №1, представляют собой почти прямые линии с разницей в изотопном

составе не превышающей 2%, что свидетельствует об однородном составе угля (Chung et al., 1988) (Рисунок 41).

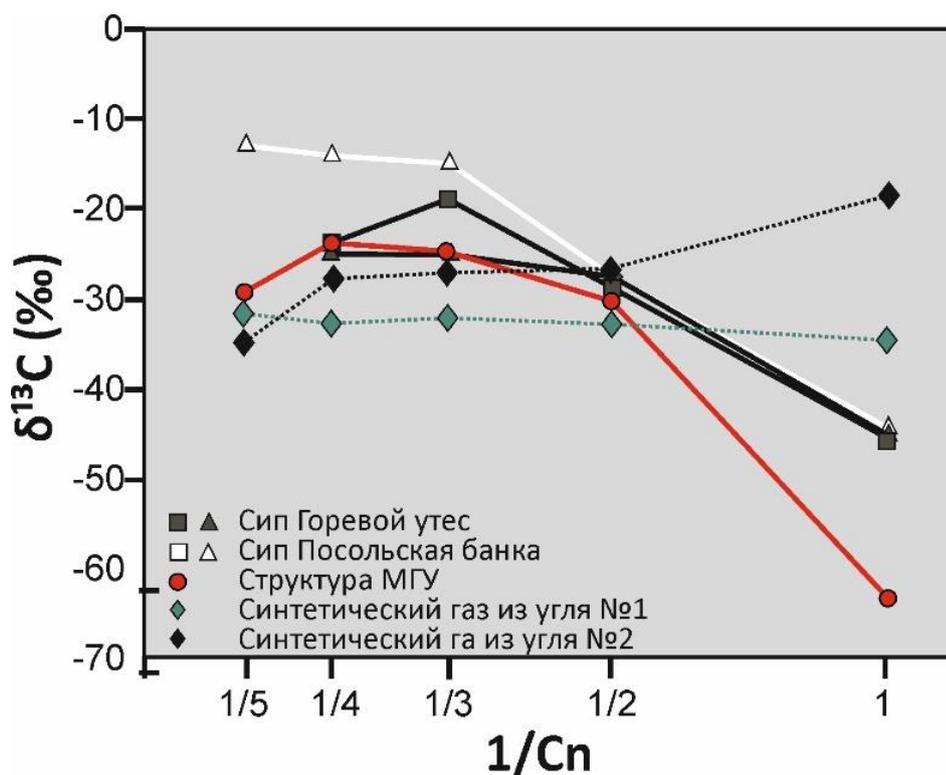


Рисунок 41. Диаграмма соотношений  $1/C_n$  и  $\delta^{13}C$  для образцов синтетических газов танхойской свиты и газов из донных отложений озера Байкал (по Chung et al., 1988)

Изотопная кривая, полученная при гидротермолизе образца угля №2, имеет совершенно другую форму изотопной кривой. В данном случае изотопный состав углерода этана имеет инверсированный вид, т.е. происходит облегчение изотопного состава углерода с увеличением количества атомов углерода в молекуле. Считается, что такое распределение характерно для неорганических соединений, например, для abiогенных газов. Это связано с тем, что газы C1–C4 в осадочных породах образуются в результате преобразования керогена, т.е. разрыва связи C–C. Эти же соединения в магматических породах являются продуктами последовательной полимеризации путем образования связей C—C. Следовательно, их обеднение тяжелым изотопом углерода, в отличие от их осадочных аналогов, увеличивается с увеличением числа атома углерода в молекуле (Галимов, 1973). В работе Du et al. (2003) описывается обратное распределение изотопов в системе C1–C4 при экспериментальном пиролизе бурого угля при более высоких температурах и давлении. Авторы связали наблюдаемое распределение изотопов углерода с влиянием давления. Повышение давления в системе C1–C4 может сместить химическое равновесие в сторону высших углеводородов, что может вызвать частичное превращение C1 в высшие гомологи, сопровождающееся обогащением C1 и обеднением C2+ изотопом  $^{13}C$  (Galimov, 2006).

Следовательно, в эксперименте с образцом угля №2 возможно имело место именно влияние давления. Значения изотопного состава этана и других тяжелых гомологов имеют различие в среднем в 4‰ относительно значений изотопного состава компонентов C<sub>2</sub>+ образца угля №1. Это может объясняться и различным мацеральным составом исследованных углей.

Сравнение изотопных кривых синтетических газов, полученных при гидротермолизе образцов углей танхойской свиты, и образцов газов из донных осадков озера Байкал показало, что природные газы могли образовываться из углеродных отложений танхойской свиты. Среднее значение изотопного состава углерода этана для изучаемых образцов составляет -28,5‰, а для синтетического газа -30,7‰. Обычно значения <sup>13</sup>C для нефтей из одной материнской породы, но разной степени зрелости, различаются не более чем на 2-3‰ (Peters, Moldowan, 1993). Сравнить изотопный состав углерода метана образцов из донных отложений и синтезированного газа не имеет смысла ввиду процессов смешения микробного газа с термогенным, происходящих в донных отложениях.

Интересно также отметить, что согласно изотопному составу углерода метана и этана, «синтетический» газ, полученный из угля №1, относится к нефтяному типу газов, а «синтетический» газ, полученный из угля №2 должен быть отнесен к угольному типу газов. Возможно, это связано с разными мацеральным составом образцов углей.

Исследование синтетически образованных жидких УВ включало в себя разделение полученных продуктов на фракции и дальнейший биомаркерный анализ насыщенной и ароматической фракций. Важно отметить, что в ходе искусственного созревания ОВ в ходе лабораторного эксперимента не представляется возможным использовать весь комплекс УВ биомаркеров, обычно используемый в геохимии для корреляции нефть-ОВ, нефть-нефть (Peters et al., 2005). Влияние процесса созревания на биомаркерные или небiomаркерные параметры и индексы является одной из основных задач органической геохимии (Hunt, 1996). Многие работы посвящены моделированию процесса созревания при помощи гидротермолиза (например, Lewan, 1983; Lewan et al., 2006, 2008; Więclaw et al., 2010; Lewan and Kotarba, 2014), но лишь некоторые авторы описывают поведение биомаркеров при искусственном созревании (Koopmans et al., 1996; Spigolon et al., 2015). При этом определено, что не изменяются или изменяются незначительно, следующие параметры: относительные концентрации C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> и C<sub>29</sub> регулярных стеранов, C<sub>22t</sub>/C<sub>21t</sub>, C<sub>24t</sub>/C<sub>23t</sub>, индексы стерана C<sub>30</sub> и олеанана, относительные концентрации триароматических стероидов C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> и C<sub>29</sub> и для большинства образцов относительные концентрации дибензотиофена, фенантрена и бензофенантрена. Значения Pr/Ph в образцах, подвергнутых нагреву при температуре 330 °C сопоставимы с

оригинальными образцами. Значения показателей Pr/n-C17 и Ph/n-C18 имеют небольшую тенденцию к снижению с увеличением температуры нагрева образцов.

Таким образом, в ходе биомаркерного анализа не учитывались геохимические показатели, которые, согласно литературным данным, некорректно использовать для сопоставления УВ флюидов, полученных в природной системе, и УВ флюидов, полученных в результате лабораторного эксперимента гидротермолиза.

В образцах «синтетической» нефти из углей были идентифицированы n-алканы от C10 до C35 (Рисунок 42). В распределении нормальных алканов наблюдается нечетность начиная с n-алкана C25. Отношение пристана к фитану для изучаемых нефтей больше единицы и составляет 2,5-3,4, что характерно для континентального ОВ. Отношения Pr/n-C17 и Ph/n-C18 составило 0,96 и 0,30 соответственно для образца угля №1 и 0,73 и 0,33 соответственно для нефти из угля №2.

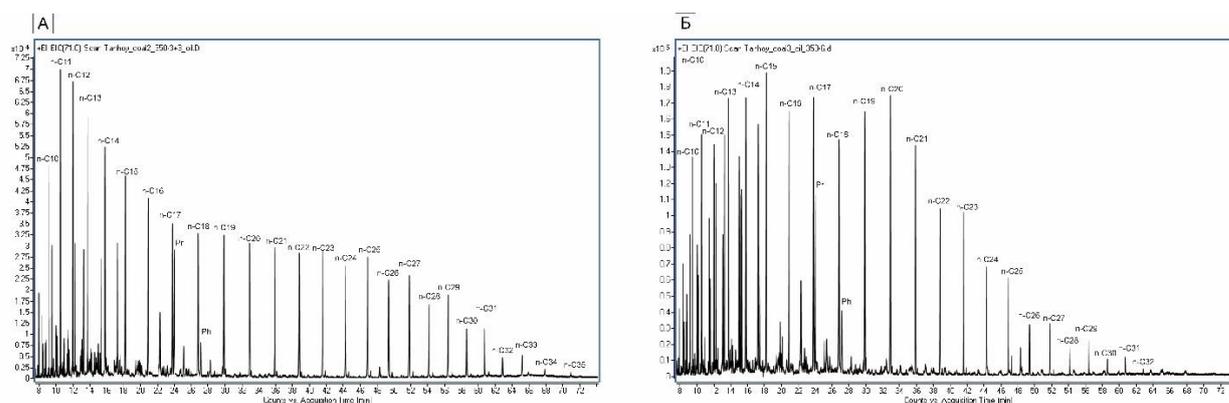


Рисунок 42. Масс-фрагментограммы по иону  $m/z=71$  проб «синтетических» нефтей из углей танхойской свиты. А – уголь №1, Б – уголь №2

Распределение регулярных стеранов C27, C28 и C29 (Рисунок 43) свидетельствует о наличии в анализируемых породах смешанного РОВ, с преобладающей ролью высших растений, схожего с РОВ нефти, отобранной из осадков структуры Горевой Утес. Кроме того, отношения стеранов C28 к C29 для исследуемых образцов находится в пределах 0,3-0,4.

Отношение C24t/C23t и C22t/C21t используется для определения наличия карбонатов в нефтематеринских породах. Для «синтетической» нефти из угля и образцов байкальской нефти данные отношения  $<1$  (0,6-0,8).

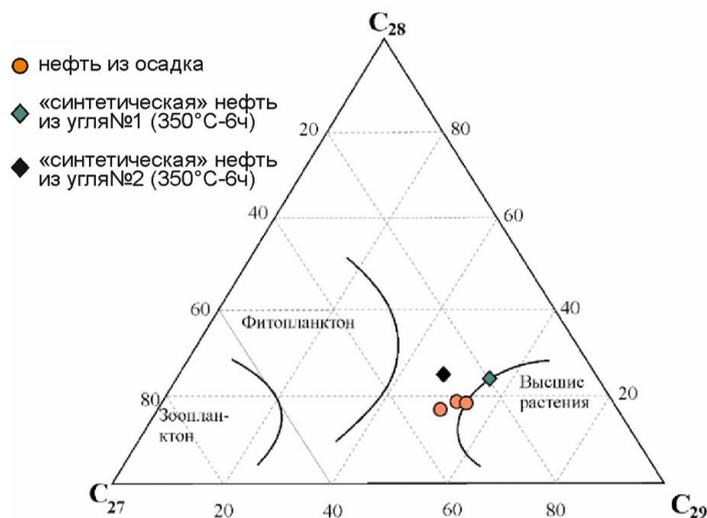


Рисунок 43. Треугольная диаграмма соотношений регулярных стеранов  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  с нанесенными результатами для образцов нефти из донного осадка озера Байкал и синтетически образованных нефтей из образцов углей танхойской свиты (по Huang, Meinschein, 1979)

Отношение  $C_{26t}/C_{25t}$ , которое используется для определения морских и озерных сред накопления ОВ, для образцов как «синтетической» нефти, так и нефти из донных отложений больше 2.

Согласно полученным значениям соотношений  $Pt/n-C_{17}$  и  $Ph/n-C_{18}$  (Рисунок 44), исходное ОВ нефти, разгружающейся на дне Байкала в районе структуры Горевой утес, похоже на исходное ОВ «синтетических» нефтей, т.е. на угли танхойской свиты

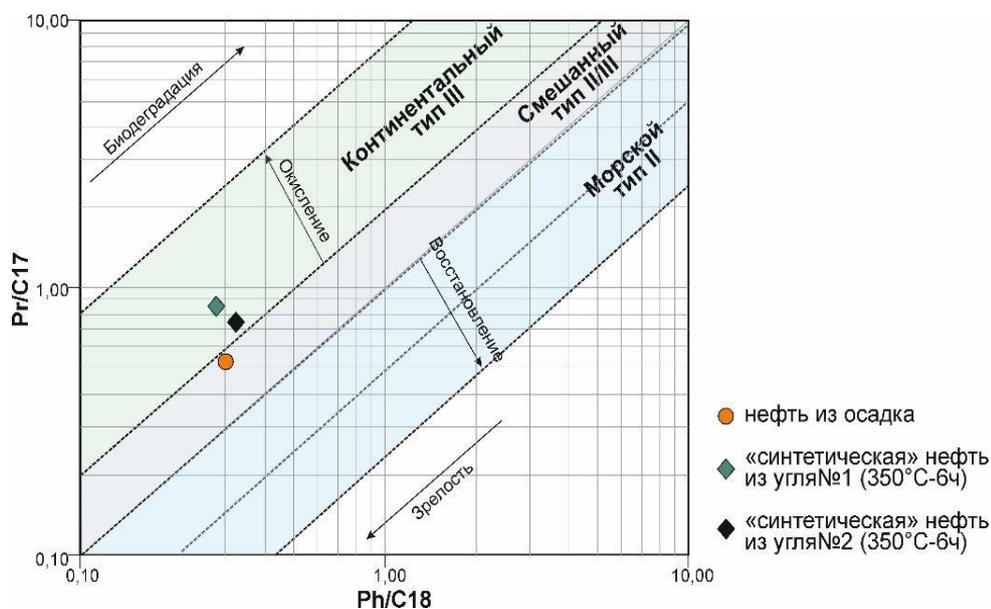


Рисунок 44. Диаграмма Коннана-Кассу с нанесенными результатами для образцов нефти из донного осадка озера Байкал и «синтетически» образованных нефтей из образцов углей танхойской свиты (Connan and Cassou, 1979)

Таким образом, результаты лабораторного моделирования показали:

- (1) принципиальную возможность углей танхойской свиты генерировать жидкие УВ;
- (2) схожесть молекулярных и изотопных характеристик газов и нефтей, «синтетически» полученных из углей танхойской свиты, с характеристиками УВ флюидов, разгружающихся на дне озера Байкал.

## **Заключение**

В работе приведены результаты обширного комплекса газогеохимических исследований донных отложений озера Байкал, а также анализ нефтей и битума и результаты изучения углей танхойской свиты. Использование комплекса геохимических методов позволило сделать следующие выводы:

1. Обнаружено и впервые показано, что разные по составу (молекулярному и изотопному) углеводородные газы разгружаются на дне Байкала в зонах фокусированной разгрузки, приуроченных к северо-западной и юго-восточной половине Южной и Центральной впадин озера. «Сухой» газ с преобладанием в составе метана, изотопно легкого по углероду, разгружается вдоль северо-западного борта впадин. Вдоль юго-восточного борта характерно высачивание (сипы) более жирного газа, а метан здесь обогащен  $^{13}\text{C}$ .

2. Установлены факторы, определяющие такие различия и отражающие рифтовую природу и асимметричное внутреннее строение Байкальской впадины.

3. Определена изменчивость катагенетической зрелости ОВ потенциальной НГМТ, которая на северо-западном борту Байкальской впадины более преобразована, чем на юго-восточном борту.

4. Выяснено, что потенциальной нефтегазоматеринской толщей региона могли являться углистые отложения аналога танхойской свиты олигоцен-плиоценового возраста, обогащенные мацералами группы липтинита.

## Список литературы

1. Адаменко О.М., Адаменко Р.С., Белова В.А. и др. О возрасте молассовых толщ Байкальской рифтовой зоны по фауне мелких млекопитающих // Среда и жизнь на рубежах эпох кайнозоя в Сибири и на Дальнем Востоке. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 89–193.
2. Архипов А.Я. Нефть и газ на больших глубинах // Природа. 1982. № 10. С. 50–56.
3. Ахманов Г.Г., Хлыстов О.М., Соловьева М.А., Ефремов В.Н., Видищева О.Н., Мащини А., Кудаев А.А., Буланова И.А., Барымова А.А., Гордеев Е.К., Деленгов М.Т., Егошина Е.Д., Сорокоумова Я.В., Понимаскин П.О. Открытие новой гидратоносной структуры на дне оз. Байкал // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2018. – № 5. – С. 111-116.
4. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд-во МГУ, 2004. - 384 с.
5. Балувев А.С., Асташенков О.Г., Чернов А.А. О строении Байкальского рифта по данным интерпретации гравитационного поля акватории озера Байкал // Тектоника неогена: общие и региональные аспекты. Материалы XXXIV Тектонич. совещания. Т. 1. М.: ГЕОС, 2001. С. 25–28.
6. Беркин Н. С., Макаров А. А., Русинек О. Т. Байкаловедение: учеб. пособие. – Иркутск: Издательство Ирк. гос. ун - та, 2009. – 291 с.
7. Букин С.В., Павлова О.Н., Калмычков Г.В., Иванов В.Г., Погодаева Т.В., Галачянц Ю.П., Букин Ю.С., Хабуев А.В., Земская Т.И. Субстратная специфичность метаногенных сообществ из донных отложений оз. Байкал, ассоциированных с разгрузками углеводородных газов // Микробиология. 2018. Т. 87. С. 409–420.
8. Бухаров А.А., Фиалков В.А. Геологическое строение дна Байкала: Взгляд из «ПАЙСИС». - Новосибирск: Наука, 1996. - 112 с.
9. Бушнев Д. А. и др. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – №. 6. – С. 449-458.
10. Бычков А. Ю. и др. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2015. – №. 4. – С. 34-39.

11. Видищева, О. Н., Ахманов, Г. Г., Соловьева, М. А., Маццини, А., Хлыстов, О. М., Егошина, Е. Д., ... & Григорьев, К. А. Особенности разгрузки углеводородных газов вдоль разлома Гидратный (озеро Байкал) //Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2021. – №. 3. – С. 3-16.
12. Видищева, О. Н., Ахманов, Г. Г., Кислицына, Е. В., Маццини, А., Мальцева, А. Ю., Полудеткина, Е. Н., ... & Хлыстов, О. М. Различия в молекулярном и изотопном составе газов зон фокусированной разгрузки, расположенных в северо-западной и юго-восточной частях озера Байкал // Георесурсы. – 2022. – Т. 24. – №. 2. – С. 209-216.
13. Вологина Е.Г. Особенности осадконакопления в озере Байкал в голоцене // Геология и геофизика, 2003, т.44, №5, С. 407-421.
14. Габриэлянц Г.А. Геология нефтяных и газовых месторождений. - М.: Недра. - 1972. - 401 с.
15. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – Недра, 1973.
16. Галимов, Э. М., Севастьянов, В. С., Кульбачевская, Е. В., & Голявин, А. А. Определение изотопного состава углерода и азота методом масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS) для установления источника происхождения наркотических веществ //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2003. – Т. 392. – №. 5. – С. 671-674.
17. Галимов, Э. М., Кодина, Л. А., Степанец, О. В., & Коробейник, Г. С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995-2003 годы //Геохимия. – 2006. – №. 11. – С. 1139-1191.
18. Геология СССР, том XXXV. Бурятская АССР. Часть I. Геологическое описание / Ред. Н.А.Флоренсов. М.: Недра, 1964. 630 с.
19. Гольмшток А.Я., Дучков А.Д., Хатчинсон Д.Р., Ханукаев С.Б., Ельников А.И. Оценки теплового потока на озере Байкал по сейсмическим данным о нижней границе слоя газогидратов // Геология и геофизика, 1997, т.39, №10, С. 1677-1691.
20. Горшков, А. Г., Хлыстов, О. М., Земская, Т. И., Москвин, В. И. Фракционирование нефти на глубоководных участках нефтепроявлений озера Байкал //Успехи органической геохимии: Мат-лы Всеросс. науч. конф.(11–15 октября 2010 г.). М. – 2010. – С. 116-119.
21. Гранина, Л. З., Клеркс, Ж., Каллендер, Е., Леермакерс, М., Голобокова, Л. П. Особенности донных осадков и поровых вод в районе гидротермального проявления на Байкале (бухта Фролиха) //Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – №. 3. – С. 305-316.

22. Дагурова О.П. Бактериальные процессы цикла метана в донных осадках озера Байкал / О.П. Дагурова и др // Микробиология. - 2004. - Т.73. - №2. - С.248-257.
23. Дучков А.Д., Соколова Л.С. Атлас геотермических карт Сибири. - Новосибирск: ИГ СО РАН, 2000.
24. Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д. Газогидраты в морских осадках и проблема их практического использования // Геология нефти и газа. - 1981. - № 2. - С. 32-35.
25. Жарков В.Н. Внутреннее строение Земли и планет. М., 1978.
26. Жузе А.П. Кремнистые осадки в современных и древних озерах. В кн.: Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966. С. 301–317.
27. Жузе А.П. К истории диатомовой флоры озера Ханка // Тр. Института географии АН СССР. 1952. Вып. 51, № 6. С. 226–252.
28. Журавлева А.А. Ископаемые диатомовые Тункинской котловины (Прибайкалье) // Тр. Нефт. геол.-разв. ин-та. 1936. сер. А, 76. С. 47–64.
29. Зоненшайн Л.П., Савостин Л.А., Мишарина Л.А., Солоненко Н.В. Геодинамика Байкальской рифтовой зоны и тектоника плит внутренней Азии. В кн.: Геолого-геофизические и подводные исследования озера Байкал / Отв. редактор Л.С. Монин. Ин-т океанологии АН СССР, 1979. С. 157–202.
30. Зоненшайн Л.П., Казьмин В.Г., Кузьмин М.И. Новые данные по истории Байкала: результаты наблюдений с подводных обитаемых аппаратов // Геотектоника, 1995, №3, С. 46–58.
31. Зорин Ю. А., Лысак С. В., Голубев В. А. О природе геотермической аномалии в районе оз //Байкал.—В кн.: Байкальский рифт. Новосибирск: Наука. – 1975.
32. Зорин Ю.А., Логачев Н.Л., Мордвинова В.В., Кожевников В.М. Глубинное строение Восточной Сибири и Монголии по телесеизмическим данным // РФФИ в Сиб. регионе (земная кора и мантия). Тез. докл. Т. 1. Иркутск, 1995. С. 9–10.
33. Иванов А.В. Один рифт две модели // Наука из первых рук, 2004, т. 2, № 1. - С. 51 – 61.
34. Исаев В. П., Михеев П. В. Газовые кристаллогидраты озера Байкал //Материалы IV региональной научно-практической конференции «Интеллектуальные и материальные ресурсы Сибири. – 2001. – С. 213-223.
35. Исаев В. П., Коновалова Н. Г., Михеев П. В. Природные газы Байкала //Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43. – №. 7. – С. 638-643.

36. Исаев В.П. Массовое образование нефти и газа - неизбежный сопутствующий процесс онтогенеза Байкальского рифта/Континентальный рифтогенез, сопутствующие процессы: Материалы Второго Всероссийского симпозиума с международным участием и молодежной научной школы, посвященных памяти академиков Логачева Н.А. и Милановского Е.Е. / По редакцией Рассказова С.В., Никишина А.М., Приминой С.П. - Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2013, - в 2х томах. - т.1. - С. 149 – 155.
37. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1985.
38. Казьмин В.Г., Гольмшток А. Я., Клитгорд К. и др. Строение и развитие района Академического хребта по данным сейсмических и подводных исследований // Геология и геофизика. 1995. Т. 36, № 10. С. 164-176.
39. Калмыков А. Г. и др. Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации //Георесурсы. – 2017. – №. Спецвыпуск ч. 1. – С. 165-172.
40. Калмычков Г.В., Егоров А.В., академик Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. Генетические типы метана озера Байкал/Доклады академии наук, 2006, том 411, №5. - С.672-675.
41. Калмычков Г.В., Покровский Б. Г., Хачикубо А., Хлыстов О. М. Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности посольская банка (озеро Байкал) // Литология и полезные ископаемые, 2017, № 2, с. 121 – 129.
42. Калмычков, Г. В., Покровский, Б. Г., Хачикубо, А., Хлыстов, О. М. Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал) //Литология и полезные ископаемые. – 2017. – №. 2. – С. 121-129.
43. Калмычков, Г. В., Покровский, Б. Г., Хлыстов, О. М. Метан с аномально высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$  из прибрежных термальных источников озера Байкал //Литология и полезные ископаемые. – 2020. – №. 6. – С. 515-521.
44. Карцева А.А., Табасаранского З.А., Суббота М.И. , Могилевского Г.А. «Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений», опубликованном в 1954 г.
45. Кашик С.А., Ломоносова Т.К. Кайнозойские отложения подводного Академического хребта в озере Байкал // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 4. С. 339–353.
46. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия, 2006, том 46, №4, С. 1 – 9.

47. Каширцев В. А. Молодая нефть Байкала // Наука из первых рук. – 2009. – №. 2 (26). – С. 14-15.
48. Клеркс, Я., Земская, Т. И., Матвеева, Т. В., Хлыстов, О. М., Намсараев, Б. Б., Дагурова, О. П., ... Грачев, М. А. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2003. – Т. 393. – №. 6. – С. 822-826.
49. Коновалова Н.Г. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук «Геолого-геохимические критерии газоносности кайнозойских отложений Устьселенгинской депрессии». – г.Иркутск, 2003.
50. Конторович А.Э., Дробот Д.И., Преснова Р.Н. Геохимия нафтидов и проблема генезиса байкальской нефти // Сов. Геология, 1989, № 2. - С. 21 - 29.
51. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т.48, №12, с. 1346 – 1356.
52. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Калмычков Г.В., Костырева Е.А., Хлыстов О.М. Нафтиды и газогидраты оз. Байкал и их генезис // Успехи органической геохимии: Материалы Всерос. науч. конф. (11-15 октября 2010 г.). – 2010. – С. 182-185.
53. Кравец В.В. Температурное поле Днепровско-Донецкой впадины и размещение в ней залежей нефти и газа. – В сб: Геология и геохимия горючих ископаемых, вып. 39, Киев, Наукова думка, 1974.
54. Кругляков Б. В., Круглякова Р. П. Геохимические методы поисков месторождений нефти и газа под дном акваторий. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. – 1995.
55. Кузьмин М. И. и коллектив участников проекта " Байкал-бурение". Непрерывная запись климатических изменений в отложениях озера Байкал за последние 5 млн. лет // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – №. 2. – С. 139-156.
56. Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Каваи Т. и др. Глубоководное бурение на Байкале - основные результаты // Геология и геофизика, 2001, т. 42, №1 - 2, С. 8 – 34.
57. Кузьмин, М. И., Бычинский, В. А., Кербер, Е. В., Ощепкова, А. В., Горегляд, А. В., Иванов, Е. В. Химический состав осадков глубоководных Байкальских скважин как основа реконструкции изменений климата и окружающей среды // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – №. 1. – С. 3-22.

58. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Дучков А.В. и др. Гидраты метана в осадках озера Байкал // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 1. С. 25–37.
59. Кулинич Р. Г., Обжиров А. И. О структуре и современной активности зоны сочленения шельфа Сунда и котловины Южно-Китайского моря. – 1985.
60. Лебедь Г.Г. Отчет о результатах региональных, площадных и опытно-методических геохимических работ за 1981 - 1983 - Иркутск: Востсибнефтегазгеология, 1984. - 220 с.
61. Леви, К. Г., Бабушкин, С. М., Бадардинов, А. А., Буддо, В. Ю., Ларкин, Г. В., Мирошниченко, А. И., ... Колман, С. Активная тектоника Байкальской впадины //Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – №. 10. – С. 154-163.
62. Леви К.Г., Аржанникова А.В., Буддо В.Ю., Буддо В.Ю., Кирилов П.Г., Лухнев А.В., Мирошниченко А.И., Ружич В.В., Саньков В.А. Современная геодинамика Байкальского рифта // Разведка и охрана недр, 1997, №1, С. 10-20.
63. Левкина В. В. и др. Сравнение потенциала вторичных и третичных методов воздействия на пласт для получения углеводородов из нефтематеринских пород, обладающих высоким нефтегенерационным потенциалом //Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – No. 4.
64. Леонов Ю.Г. Континентальный рифтогенез: современные представления, проблемы и решения // Фундаментальные проблемы общей тектоники. М.: Научный мир, 2001. С. 155-173.
65. Логачев Н.А. Кайнозойские континентальные отложения впадин байкальского типа // Изв. АН СССР, 1958, сер. геол., № 4, с. 18—30.
66. Логачев Н.А., Ломоносова Т.К., Климанова В.М. Кайнозойские отложения Иркутского амфитеатра. М.: Наука, 1964. 194 с.
67. Логачев Н.А. Осадочные и вулканогенные формации Байкальской рифтовой зоны. В кн.: // Байкальский рифт. М.: Наука, 1968. С. 72–101.
68. Логачев Н.А. Стратиграфия. Кайнозойская группа // Геология СССР. Т. 35. Бурятская АССР. - М.: Недра, 1974. - С. 258 – 281.
69. Логачев Н. А. История и геодинамика Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2003. - Т. 44. - № 5.
70. Ломакина, А. В., Черницына, С. М., Шубенкова, О. В., Захаренко, А. С., Погодаева, Т. В., Галачьянц, Ю. П., & Земская, Т. И. Разнообразие микробных сообществ

в осадках озера Байкал, характеризующихся различным составом разгружающихся флюидов //I-й Российский Микробиологический конгресс. – 2017. – С. 58-59.

71. Лопатин Н. В., Емец Т. П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – Наука, 1987.
72. Лунина О.В. Тектоническое строение, напряженное состояние, геодинамика мезозойскокайнозойских рифтовых впадин Забайкалья // Геотектоника. 2010. № 3. С. 40–67.
73. Мартинсон Г.Г. Палеогеновый этап развития крупных озер Северо-Восточной Азии и их малакофауна // Геология и геофизика, 1998, № 3, С. 279 – 286.
74. Мац В. Д. Новые данные по стратиграфии миоценовых и плиоценовых отложений на юге Байкала // Вопросы геологии и палеогеографии Сибири и Дальнего Востока: сб. науч. тр. – 1985. – С. 36-53.
75. Мац В.Д. Кайнозой Байкальской впадины. Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск, 1987. 42 с.
76. Мац В. Д. Стратиграфия отложений позднего мела кайнозоя Байкальского рифта //Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2013. – Т. 21. – №. 6. – С. 72-72.
77. Мац В.Д. Возраст и геодинамическая природа осадочного выполнения Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2012, т. 53, №9, С. 1219 – 1244.
78. Мац В.Д. Геологические факторы формирования уникального биоразнообразия Байкала // Аннотированный список фауны озера Байкал и его водосборного бассейна Т. II. Водоемы и водотоки юга Восточной Сибири и Северной Монголии, Книга 2 / Ред. О.А. Тимошкин. Новосибирск: Наука, 2011. С. 1406 – 1419.
79. Мац В.Д., Ефимова И.М. Морфоструктура западного поднятого плеча Байкальского рифта // Геоморфология, 2010, № 1, С. 67 – 76.
80. Мац В.Д. Новые данные по стратиграфии миоценовых и плиоценовых отложений на юге Байкала // Вопросы геологии и палеогеографии Сибири и Дальнего Востока / Ред. Н.А. Флоренсов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1985. С. 36 – 53.
81. Мац В.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум М.М. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины. Строение и геологическая история. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2001, 252 с.
82. Машук И.М., Акулов Н.И. Олигоценые отложения Байкальской рифтовой впадины // Геология и геофизика, 2012, т. 53, № 4. - С. 461 – 475.

83. Намсараев 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.
84. Намсараев Б. Б., Земская Т. И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал //Новосибирск: Изд-во со ран. – 2000. – Т. 160.
85. Намсараев, Б. Б. Бактериальное окисление метана в озере Байкал Текст. / Б. Намсараев, Т. И. Земская, О.П. Дагурова, Е.А. Гайнутдинова, О.В. Шубенкова, А.В. Егорова // Труды института микробиологии им.С.Н. Виноградова. 2006 - вып. XIII. - С. 113-146.
86. Николаев Н.И. Закономерности тектонических движений и осадконакопления в позднем кайнозое // Докл. 27ой сессии МГК. М.: Наука, 1984. Т. 3. С. 22–32.
87. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993, 139 с.
88. Павлова, О. Н., Букин, С. В., Ломакина, А. В., Калмычков, Г. В., Иванов, В. Г., Морозов, И. В., ... и Земская, Т. И. Образование углеводородных газов микробным сообществом донных осадков оз. Байкал //Микробиология. – 2014. – Т. 83. – №. 6. – С. 694-694.
89. Петухов А.В., Старобинец И.С. (ред). Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. - М.: Недра, 1993. - 332 с.
90. Пименов, Н. В., Захарова, Е. Е., Брюханов, А. Л., Корнеева, В. А., Кузнецов, Б. Б., Турова, Т. П., ... и Земская, Т. И. Активность и структура сообщества сульфат-редуцирующих бактерий в осадках южной котловины оз. Байкал //Микробиология. – 2014. – Т. 83. – №. 2. – С. 180-180.
91. Погодаева, Т. В., Земская, Т. И., Доля, И. Н., Хлыстов, О. М. Формирование химического состава поровых вод глубоководных донных отложений озера Байкал. – 2007.
92. Попова С.М., Мац В.Д., Черняева Г.П., Шимараева М.К., Кульчицкий А.А., Воробьева Г.А., Климанова В.М., Кононов Е.Е., Кравчинский А.Я., Кулагина Н.В., Лазо Ф.И., Орлова Л.А., Мац В.Д., Покатилов А.Г., Попова С.М., Кравчинский А.Я., Кулагина Н.В., Шимараева М.К. Плиоцен и плейстоцен Среднего Байкала. - Новосибирск: Наука, 1982. - 192 с.
93. Попова С.М. К познанию палеогеновых и неогеновых пресноводных моллюсков Прибайкалья и юга Советского Дальнего Востока // Стратиграфия и

палеонтология мезозойских и кайнозойских отложений Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.–Л.: Наука. 1964. С. 151–271.

94. Попова С.М., Мац В.Д., Черняева Г.П. и др. Палеолимнологические реконструкции (Байкальская рифтовая зона). Новосибирск: Наука, 1989. 111 с.

95. Пуцилло В.Г., Миронов С.И. Нефти, битумы и битуминозные породы района оз. Байкал // Нефти и битумы Сибири. - М., 1958. - С. 7 – 53.

96. 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 //Геодинамика и тектонофизика. – 2014. – Т. 5. – №. 4. – С. 993-1032.

97. Решения 3-го Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири. Новосибирск, Наука, 1981, 91 с.

98. Рогожина В. А., Кожевников В.М. Область аномальной мантии под Байкальским рифтом. Новосибирск: Наука. 1979. 104 с.

99. Русинек О.Т., Тахтеев В.В., Гладкочуб Д.П., Плешанов А.С., Шаманова С.И. Байкаловедение: в 2 кн.- Новосибирск: Наука, 2012. - Кн. 1. - 468с.// Кн. 2. - 644с.

100. Самсонов В.В. Происхождение Байкальской нефти и проблемы нефтегазоносности Бурятии // Проблемы сибирской нефти. – Новосибирск, 1963. – С. 127 – 150.

101. Семилетов И.П., Пивоваров Н.Я., Пипко И.И., Гуков А.Ю., Волкова Т.И., и др. О динамике растворенных  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в дельте р. Лены и море Лаптевых // ДАН. 1996. Т. 350. № 3. С. 406-409.

102. Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых: Учебник. - М.: Издательство Московского университета, 2010. - 312 с.

103. Соколов В. А. Прямые геохимические методы поисков нефти //Гос. научно-технич. издат. нефтяной и горно-топливной литературы. – 1947.

104. Флоренсов Н.А. Байкальская рифтовая зона и некоторые задачи ее изучения // Байкальский рифт. - М.:Наука, 1968. - С.40 – 56.

105. Хант Д. Геология и геохимия нефти и газа. - М.: Мир, 1982. - 704 с.

106. Хассан А., Чувашова И.С., Аль Хамуд А. Полный разрез стратонов Байкальской рифтовой зоны в Баргузинской долине и его значение для неотектонических

реконструкций // строение литосферы и геодинамика. Материалы совещания. Вып. XXVII. Иркутск: Институт земной коры СО РАН. 2017. С. 246–246.

107. Хассан А., Коломиец В., Рассказов С., Будаев Р., Чувашова И., Аль Хамуд А. Палеопотамология плейстоценовых отложений в Баргузинской долине (Байкальская рифтовая зона) // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2019. 4. С. 37–46.

108. Хатчинсон Д.Р., Гольмшток А.Я., Зоненшайн Л.П., Мур Т.К., Шольц К.А., Клитгорд К.Д. Особенности строения осадочной толщи оз. Байкал по результатам многоканальной сейсмической съемки // Геология и геофизика, 1993, т. 34, №10/11, С. 25 – 36.

109. Хлыстов О.М., Горшков А.Г., Егоров А.В. и др. Нефть в озере Мирового наследия/Доклады академии наук, 2007, том 414, №5, с. 1 – 4.

110. Хлыстов, О. М., Вайнер-Кротов, А. В., Китаев, А. В., Погодаева, Т. В. Находки углей Танхойского поля в донных отложениях Южного Байкала //Науки о Земле и недропользование. – 2021. – Т. 44. – №. 3 (76). – С. 285-292.

111. Цеховский, Ю. Г., Балугев, А. С., Стукалова, И. Е., Корнева, Р. Г. Седиментогенез в мезозойских и кайнозойских рифтовых впадинах Центральной Азии //Труды Геологического института. – 2018. – №. 617. – С. 1-168.

112. Цеховский Ю. Г., Леонов М. Г. Осадочные формации и основные этапы развития территории Западного Забайкалья и Юго-Восточного Прибайкалья в позднем мелу и кайнозое //Литология и полезные ископаемые. – 2007.

113. Черемисинова Е.А. Диатомовая флора неогеновых отложений Прибайкалья. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. 83 с.

114. Черемисинова Е.А. Новые данные о диатомеях неогеновых отложений Прибайкалья. В кн.: Ископаемые диатомовые водоросли СССР. М., "Наука", 1968. С. 71–74.

115. Шакиров Р. Б., Сырбу Н. С., Обжиров А. И. Изотопно-газогеохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря //Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. – 2012.

116. Шакиров Р. Б., Сырбу Н. С., Обжиров А. И. Распределение гелия и водорода в отложениях и воде на склоне о. Сахалин //Литология и полезные ископаемые. – 2016. – №. 1. – С. 68-81.

117. Шакиров Р. Б., Обжиров А. И. Морфотектонический контроль потоков метана в Охотском море //Подводные исследования и робототехника. – 2009. – №. 1. – С. 31-39.
118. Шакиров, Р. Б. Газогеохимические поля окраинных морей Восточной Азии / Р. Б. Шакиров. – Москва : Общество с ограниченной ответственностью "Издательство ГЕОС", 2018. – 341 с. – ISBN 978-5-89118-783-2. – EDN XXTSYR.
119. Шапоренко С. И., Шимараев М. Н. Байкал // Большая российская энциклопедия, 2005, т.2. - С.659 – 661.
120. Шиманский В.К. Байкальская нефть // Геохимический сборник, № 6, Тр. ВНИГРИ, т.155. - Л.: Гостоптехиздат, 1960. - С. 75.
121. Ширибон А.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук «Геология и геохимия углеводородов южнобайкальской впадины». - Иркутск, 2008 г.
122. Abrams M. A., Segall M. P., Burtell S. G. Best practices for detecting, identifying and characterizing near-surface migration of hydrocarbons within marine sediments //Offshore Technology Conference. – OnePetro, 2001.
123. Archer D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change //Biogeosciences. – 2007. – Т. 4. – №. 4. – С. 521-544.
124. Barker, J., Fritz, P. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. Nature 293, 289–291 (1981).
125. Berner, U., Faber, E., 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogen and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. Organic Geochemistry 24, 947–955.
126. Bernard B.B., Brooks J.M. Sackett W.M. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments/ In<sup>^</sup> Off-shore Technology Conference (May 1977). OTC 2934, pp. 435-438. 1977.
127. Bernard B.B., Brooks J.M. and Sackett W.M. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments // Journal of geophysical research, 1978, vol.83. - P.4053 – 4061.
128. Bernard B.B., Brooks J.M. Light hydrocarbons in sediments from west Africa and the Gulf of Mexico // Abstracts and guide book. V International conference on gas in marine sediments. 9-12 September 1998, Bologna, Italy. - Bologna, 1998. – P.132-136.

129. Belay N., Daniels L. Production of ethane, ethylene, and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria // *Applied and environmental microbiology*. – 1987. – T. 53. – №. 7. – C. 1604-1610.
130. Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C. et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623–626 (2000).
131. Bokhoven, C., Theeuwen, H.J., 1966. Determination of the abundance of carbon and nitrogen isotopes in Dutch coals and natural gas. *Nature* 211, 927–929.
132. Brooks, J.M., M.C. Kennicutt II, and B.D. Carey, Jr. Offshore surface geochemical exploration // *Oil and Gas Journal*, 84(42): 66-72, 1986.
133. Brekke Trond, Sverre Ohm. Light hydrocarbons in the shallow sediments in the northern part of the North Sea // *Marine Geology*. -1997 – T. 137. – №. 1-2. – P. 81-108.
134. Chung, H.M., Gormly, J.R., Squires, R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology* 71, 97–104.
135. Claypool, G. E., AAPG Hedberg Conference Abstracts, Natural Gas Formation and Occurrence, June 6–11, 1999, Durango, CO, pp. 27–29 (abstr.).
136. Claypool, G.E., Kaplan, I.R., 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Kaplan, I.R. (Ed.), *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum, New York, pp. 99–139.
137. Clayton, C., 1991. Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates. *Organic Geochemistry* 17, 887–899.
138. Clayton C. J., Hay S. J. Gas migration mechanisms from accumulation to surface // *Bulletin of the Geological Society of Denmark*. – 1994. – T. 41. – №. 1. – C. 12-23.
139. Coleman D. D., Risatti J. B., Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – T. 45. – №. 7. – C. 1033-1037.
140. Cumming V. M. et al. Re–Os geochronology and Os isotope fingerprinting of petroleum sourced from a Type I lacustrine kerogen: Insights from the natural Green River petroleum system in the Uinta Basin and hydrous pyrolysis experiments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – T. 138. – C. 32-56.

141. Curtis J. B. et al. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: insights from hydrous pyrolysis experiments //Organic Geochemistry. – 2004. – T. 35. – №. 11-12. – C. 1573-1596.
142. Dai J. X. Identification and distinction of various alkane gases //Science in China Series B-Chemistry. – 1992. – T. 35. – №. 10. – C. 1246-1257.
143. Dai, J.X., 1999. Significant advancement in research on coal-derived gas in China. Petrol. Explor. Dev. 26 (3), 1–10.
144. Dai, J., Li, J., Luo, X., Zhang, W., Hu, G., Ma, C., ... Ge, S. Stable carbon isotope compositions and source rock geochemistry of the giant gas accumulations in the Ordos Basin, China //Organic Geochemistry. – 2005. – T. 36. – №. 12. – C. 1617-1635.
145. Dai J., Ni Y., Zou C. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China //Organic geochemistry. – 2012. – T. 43. – C. 103-111.
146. Darcy H. Determination of the Laws of Flow of Water Through Sand, / Appendix to Histoire des Fontaines Publiques de Dijon, p590-595, 1856, republished on Fluid/Particle Separation Journal, Vol. 2, 33-35, 1989.
147. Daskalopoulou, K., Calabrese, S., Grassa, F., Kyriakopoulos, K., Parello, F., Tassi, F., D'Alessandro, W., 2018. Origin of methane and light hydrocarbons in natural fluid emissions: a key study from Greece. Chem. Geol. 479, 286–301.
148. De Batist M., Canals M., Sherstyankin P., Alekseev S. & the INTAS Project 99 - 1669 Team, 2002. A new bathymetric map of Lake Baikal. [Электронный ресурс] - URL: <http://www.lin.irk.ru/intas/index.htm>
149. Du, J., Jin, Z., Xie, H., Bai, L., Liu, W. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite // Organic Geochemistry. – 2003. – T. 34. – №. 1. – C. 97-104.
150. Evans C. R., Staplin F. L. Geochemical prospecting for petroleum and natural gas. Regional facies of organic metamorphism //Geochemical Exploration. Can. Inst. Min. Metall., Spec. – 1971. – T. 2.
151. Faber E., Stahl W. Geochemical surface exploration for hydrocarbons in the North Sea: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 68. – 1984.
152. Faber, E., 1987. Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Erdöl Erdgas und Kohle 103, 210–218.

153. Feng, Z., Dong, D., Tian, J., Zhou, S., Wu, W., Xie, C., 2021. Geochemical characteristics of the Paleozoic natural gas in the Yichuan-Huanglong area, southeastern margin of the Ordos Basin: based on late gas generation mechanisms. *Marine and Petroleum Geology* 124, 104867.
154. Fuex, A.N., 1977. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 7, 155–188.
155. Galimov, E.M., Posyagin, V.I., Prokhorov, V.S., 1972. Experimental study of carbon isotope fractionation in the CH<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> system at different temperatures. *Geokhimiya* 8, 977–987.
156. Galimov E. M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks // *Chemical Geology*. – 1988. – T. 71. – №. 1-3. – C. 77-95.
157. Galimov, E.M., 1989. Sources and formation mechanisms of hydrocarbon gases in sediments. *Geochemistry International* 26, 1–15.
158. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry // *Organic geochemistry*. – 2006. – T. 37. – №. 10. – C. 1200-1262.
159. Goldsmith, M., Abrams, M.A., 2016. Gas isotope analysis: A cost effective method to Huangimprove understanding of vertical drainage in the Delaware Basin. *Proceedings of the 4th Unconventional Resources Technology Conference*.
160. Goranson, R. W., 1931, The solubility of water in granite magmas, *Am. J. Sci.* 22:481.
161. Goranson, R. W., 1932, Some notes on the melting of granite, *Am. J. Sci.* 23:227.
162. Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Nunokawa Y., Yamashita S., Takahashi N., Shoji H., Nishio S., Kida M., Ebinuma T., Kalmychkov G., Poort J. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate - bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal, Springer, *Geo - Marine Letters*, 2010, № 30, P.321 – 329.
163. Hachikubo A. et al. Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal) // *Scientific reports*. – 2020. – T. 10. – №. 1. – C. 1-12.
164. Hachikubo A., Kosaka T., Kida M., Krylov A., Sakagami H., Minami H., Takahashi N., Shoji H. Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases // *Geophysical Research Letters*. – 2007. – T. 34. – №. 21.
165. Hanson, R.S., Hanson, T.E., 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiological Review* 60, 439–471.

166. Hao R., Huang W., Jiu B. Characteristics and the Model of Thermal Evolution and Gas Generation of Late Paleozoic Coal in the Qinshui Basin, Based on Hydrous Pyrolysis //ACS omega. – 2021. – T. 6. – №. 27. – C. 17660-17673.
167. Harwood R.J. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. AAPG Bull., 61 (12), 2082-2102, 1977.
168. Hayes J. M. Fractionation et al.: an introduction to isotopic measurements and terminology //Spectra. – 1982. – T. 8. – №. 4. – C. 3-8.
169. Head I. M., Jones D. M., Larter S. R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil //Nature. – 2003. – T. 426. – №. 6964. – C. 344-352.
170. Henry A. A., Lewan M. D. Chapter D. Comparison of kinetic-model predictions of deep gas generation: in T //Geological studies of deep natural gas resources: US Geological Survey DDS-67, CD-ROM. – 2001.
171. Hinrichs, K. U., Hayes, J. M., Bach, W., Spivack, A. J., Hmelo, L. R., Holm, N. G., ... Sylva, S. P. Biological formation of ethane and propane in the deep marine subsurface //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – T. 103. – №. 40. – C. 14684-14689.
172. Hoehler T. M. et al. Acetogenesis from CO<sub>2</sub> in an anoxic marine sediment //Limnology and Oceanography. – 1999. – T. 44. – №. 3. – C. 662-667.
173. Horsfield B., Yordy K. L., Crelling J. C. Determining the petroleum-generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology //Organic Geochemistry in Petroleum Exploration. – Pergamon, 1988. – C. 121-129.
174. Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 739–745.
175. Huang, S., Feng, Z., Gu, T., Gong, D., Peng, W., Yuan, M. Multiple origins of the Paleogene natural gases and effects of secondary alteration in Liaohe Basin, northeast China: Insights from the molecular and stable isotopic compositions //International Journal of Coal Geology. – 2017. – T. 172. – C. 134-148.
176. Hunt, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Co., San Francisco. 1996, pp. 301 – 322.
177. Hutchinson, D. R., Golmshtok, A. J., Zonenshain, L. P., Moore, T. C., Scholz, C. A., Klitgord, K. D. Depositional and tectonic framework of the rift basins of Lake Baikal from multichannel seismic data //Geology. – 1992. – T. 20. – №. 7. – C. 589-592.
178. Jahnke, L.L., Summons, R.E., Hope, J.M., Des Marais, D.J., 1999. Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria II: The effects of physiology and

environmental parameters on the biosynthesis and isotopic signatures of biomarkers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 79–93.

179. James, A.T., 1983. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *AAPG Bulletin* 67, 1176–1191.

180. James, A.T., Burns, B.J., 1984. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bulletin* 68, 957–960.

181. Janiga M., Kania M., Matyasik I., 2015. The isotopic composition of gaseous hydrocarbons –tool for polish shale gas system evaluation. *Nafta-Gaz*, 6, 370-375.

182. Jenden P. D., Tittley P. A., Worden R. H. Enrichment of nitrogen and <sup>13</sup>C of methane in natural gases from the Khuff Formation, Saudi Arabia, caused by thermochemical sulfate reduction // *Organic Geochemistry*. – 2015. – T. 82. – C. 54-68.

183. Jeffrey Poort, Jan Klerkx Absence of a regional surface thermal high in the Baikal rift; new insights from detailed contouring of heat flow anomalies // *Tectonophysics*, 2004, № 383. - P. 217 – 241.

184. Kadnikov, V. V., Mardanov, A. V., Beletsky, A. V., Shubenkova, O. V., Pogodaeva, T. V., Zemskaya, T. I., ... Skryabin, K. G. Microbial community structure in methane hydrate-bearing sediments of freshwater Lake Baikal // *FEMS microbiology ecology*. – 2012. – T. 79. – №. 2. – C. 348-358.

185. Kadnikov, V. V., Lomakina, A. V., Likhoshvai, A. V., Gorshkov, A. G., Pogodaeva, T. V., Beletsky, A. V., ... Ravin, N. V. Composition of the microbial communities of bituminous constructions at natural oil seeps at the bottom of Lake Baikal // *Microbiology*. – 2013. – T. 82. – C. 373-382.

186. Kashi S., Saberi M. H., Hormozi F. Investigation of Hydrous Pyrolysis on Type-II Kerogen-bearing Source Rocks from Iran and its Application in Geochemical and Kinetic Analyses of Hydrocarbon Products // *Acta Geologica Sinica-English Edition*. – 2021. – T. 95. – №. 5. – C. 1736-1745.

187. Kashik, S. A., and V. N. Masilov (1994), Main stages and palaeogeography of Cenozoic sedimentation in the Baikal rift system (eastern Siberia), *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, 18, 453 – 461.

188. Katz B. J. Microbial processes and natural gas accumulations // *The Open Geology Journal*. – 2011. – T. 5. – №. 1.

189. Kettel, D., 1996, A method for processing adsorbed methane stable isotope data from the near surface based on fractionation, in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., Hydrocarbon migration and its near-surface expression: AAPG Memoir 66, p. 319-336.
190. Khlystov O.M., Khabuev A.V., Minami H., Hachikubo A., Krylov A.A Gas hydrates in Lake Baikal // Limnology and Freshwater Biology, 2018, № 1, P.66 -70.
191. Khlystov, O. M., De Batist, M., Minami, H., Hachikubo, A., Khabuev, A. V., Kazakov, A. V. The Position of Gas Hydrates in the Sedimentary Strata and in the Geological Structure of Lake Baikal //World Atlas of Submarine Gas Hydrates in Continental Margins. – 2022. – C. 465-471.
192. Killops S. D. et al. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand //AAPG bulletin. – 1994. – T. 78. – №. 10. – C. 1560-1585.
193. Killops S. D. et al. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals //Organic Geochemistry. – 1998. – T. 29. – №. 1-3. – C. 1-21.
194. Koene-Cottaar F. H. M., Schraa G. Anaerobic reduction of ethene to ethane in an enrichment culture //FEMS microbiology ecology. – 1998. – T. 25. – №. 3. – C. 251-256.
195. Koopmans M. P. et al. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – T. 60. – №. 22. – C. 4467-4496.
196. Kravchinsky V. A. Magnetostratigraphy of the Lake Baikal sediments: A unique record of 8.4 Ma of continuous sedimentation in the continental environment //Global and Planetary Change. – 2017. – T. 152. – C. 209-226.
197. Landais P., Gerard L. Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal //International journal of coal geology. – 1996. – T. 30. – №. 4. – C. 285-301.
198. Larter S. & di Primio R. Effects of biodegradation on oil and gas field PVT properties and the origin of oil rimmed gas accumulations. Organic Geochemistry, 2005, № 36, P.299 – 310.
199. Le Doan T. V. et al. Green River oil shale pyrolysis: Semi-open conditions //Energy & Fuels. – 2013. – T. 27. – №. 11. – C. 6447-6459.
200. Lewan M. D., Winters J. C., McDonald J. H. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales //Science. – 1979. – T. 203. – №. 4383. – C. 897-899.
201. Lewan M. D., Bjorøy M., Dolcater D. L. Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1986. – T. 50. – №. 9. – C. 1977-1987.

202. Lewan, M. A., Kotarba, M. J., Curtis, J. B., Więclaw, D., & Kosakowski, P. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and-IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – T. 70. – №. 13. – C. 3351-3368
203. Lewan, M.D., Kotarba, M.J., Wieclaw, D., Piestrzyński, A., 2008. Evaluating transition-metal catalysis in gas generation from the Permian Kupferschiefer by hydrous pyrolysis. *Geochem. Cosmochim. Acta* 72, 4069–4093.
204. Lewan M. D. Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1983. – T. 47. – №. 8. – C. 1471-1479.
205. Lewan M. D. Evaluation of petroleum generation by hydrous phrolysis experimentation // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1985. – T. 315. – №. 1531. – C. 123-134.
206. Lewan M. D. Petrographic study of primary petroleum migration in the Woodford Shale and related rock units // *Collection colloques et séminaires-Institut français du pétrole*. – 1987. – №. 45. – C. 113-130.
207. Lewan M. D., Kotarba M. J. Thermal-maturity limit for primary thermogenic-gas generation from humic coals as determined by hydrous pyrolysis Coal Rank Limit for Thermogenic Gas // *AAPG Bulletin*. – 2014. – T. 98. – №. 12. – C. 2581-2610.
208. Levi, K. G., Miroshnichenko, A. I., San'kov, V. A., Babushkin, S. M., Larkin, G. V., Badardinov, A. A., ... Delvaux, D. Active Faults of the Baikal Depression. Failles actives de la depression du Baikal. *Bull. Centre Research Elf Exploration Production*. – 1997. – T. 21. – №. 2. – C. 399-434.
209. Li R., Jin K., Lehrmann D. J. Hydrocarbon potential of Pennsylvanian coal in Bohai Gulf Basin, Eastern China, as revealed by hydrous pyrolysis // *International journal of coal geology*. – 2008. – T. 73. – №. 1. – C. 88-97.
210. Liang, T., Zou, Y.-R., Zhan, Z.-W., Lin, X.-H., Shi, J., Peng, P. An evaluation of kerogen molecular structures during artificial maturation // *Fuel*. – 2020. – T. 265. – C. 116979.
211. Lillis P. G. Upper Cretaceous microbial petroleum systems in north-central Montana. – 2007.
212. Liu S. Y., Taylor G. H. TEM observations on type III kerogen, with special reference to coal as a source rock // *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*. – 1991. – T. 5. – №. 1-4. – C. 43-52.

213. Liu, Q., Wu, X., Wang, X., Jin, Z., Zhu, D., Meng, Q., Huang, S., Liu, J., Fu, Q., 2019. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: A review of genetic identification of natural gas. *Earth-Science Reviews* 190, 247–272.
214. Liu, Q., Dai, J., Li, J., Zhou, Q. Hydrogen isotope composition of natural gases from the Tarim Basin and its indication of depositional environments of the source rocks // *Science in China Series D: Earth Sciences*. – 2008. – T. 51. – №. 2. – C. 300-311.
215. Liu, C., McGovern, G. P., Liu, P., Zhao, H., Horita, J. Position-specific carbon and hydrogen isotopic compositions of propane from natural gases with quantitative NMR // *Chemical Geology*. – 2018. – T. 491. – C. 14-26.
216. Logatchev, N. A., and Y. A. Zorin (1992), Baikal rift zone: Structure and geodynamics, *Tectonophysics*, 1992. 208, 273–286.
217. Milkov A. V. Integrate instead of ignoring: Base rate neglect as a common fallacy of petroleum explorers // *AAPG Bulletin*. – 2017. – T. 101. – №. 12. – C. 1905-1916.
218. Madigan M. T. Bacterial habitats in extreme environments // *Journey to Diverse Microbial Worlds: Adaptation to Exotic Environments*. – 2000. – C. 61-72.
219. Mats V. D. et al. Upper Cretaceous–Cenozoic clay minerals of the Baikal region (eastern Siberia) // *Applied clay science*. – 2004. – T. 24. – №. 3-4. – C. 327-336.
220. Milkov, A.V., Claypool, G.E., Lee, Y.-J., Torres, M.E., Borowski, W.S., Tomaru, H., Sassen, R., Long, P.E., ODP Leg 204 Scientific Party, 2004. Ethane enrichment and propane depletion in subsurface gases indicate gas hydrate occurrence in marine sediments at southern Hydrate Ridge offshore Oregon. *Organic Geochemistry* 35, 1067-1080.
221. Milkov, A.V., Goebel, E., Dzou, L., Fisher, D.A., Kutch, A., McCaslin, N., Bergman, D., 2007. Compartmentalization and time-lapse geochemical reservoir surveillance of the Horn Mountain oil field, deep-water Gulf of Mexico. *AAPG Bulletin* 91, 847–876.
222. Milkov, A.V., 2011. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs. *Organic Geochemistry* 42, 184–207.
223. Milkov A. & Etiope G. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples. *Organic Geochemistry*, 2018, №125, P. 109 – 120.
224. Milkov A. V. New approaches to distinguish shale-sourced and coal-sourced gases in petroleum systems // *Organic geochemistry*. – 2021. – T. 158. – C. 104271.

225. Moore Jr, T. C., Klitgord, K. D., Golmshtok, A. J., Weber, E. Sedimentation and subsidence patterns in the central and north basins of Lake Baikal from seismic stratigraphy //Geological Society of America Bulletin. – 1997. – T. 109. – №. 6. – C. 746-766.
226. Mukhopadhyay P. K., Hatcher P. G., Calder J. H. Hydrocarbon generation from deltaic and intermontane fluviodeltaic coal and coaly shale from the Tertiary of Texas and Carboniferous of Nova Scotia //Organic Geochemistry. – 1991. – T. 17. – №. 6. – C. 765-783.
227. Nakai, N., 1961. Geochemical studies on the formation of natural gas. Journal of the Earth Science (Nagoya University) 9, 59.
228. Newman J., Newman N. A. Reflectance anomalies in Pike River coals: evidence of variability in vitrinite type, with implications for maturation studies and “Suggate rank” //New Zealand Journal of Geology and Geophysics. – 1982. – T. 25. – №. 2. – C. 233-243.
229. Ni, Y., Zhang, D., Liao, F., Gong, D., Xue, P., Yu, F., Yu, J., Chen, J., Zhao, C., Hu, J., Jin, Y., 2015. Stable hydrogen and carbon isotopic ratios of coal-derived gases from the Turpan-Hami Basin, NW China. International Journal of Coal Geology 152, 144–155.
230. Norgate, C. M., Boreham, C. J., Kamp, P. J. J., Newman, J. Relationships between hydrocarbon generation, coal type and rank for Middle Eocene coals, Buller Coalfield, New Zealand //Journal of Petroleum Geology. – 1997. – T. 20. – №. 4. – C. 427-458.
231. Oremland R. S. Microbial formation of ethane in anoxic estuarine sediments //Applied and environmental microbiology. – 1981. – T. 42. – №. 1. – C. 122-129.
232. Oremland, R. S., Whiticar, M. J., Strohmaier, F. E., Kiene, R. P. Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – T. 52. – №. 7. – C. 1895-1904.
233. Oremland R. S., Whiticar M. J., Strohmaier F. E. and Kiene R. P. Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, vol. 52.-P. 1895-1904.
234. Ozgul E. Geochemical assessment of gaseous hydrocarbons: mixing of bacterial and thermogenic methane in the deep subsurface petroleum system, Gulf of Mexico continental slope : дис. – Texas A&M University, 2004.
235. Pavlova, O. N., Bukin, S. V., Lomakina, A. V., Kalmychkov, G. V., Ivanov, V. G., Morozov, I. V., ... Zemskaya, T. I. Production of gaseous hydrocarbons by microbial communities of Lake Baikal bottom sediments //Microbiology. – 2014. – T. 83. – C. 798-804.
236. Peters K.E., Moldovan J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Nes Jersey: Hall. Englewood Cliffs, vol.1 - 2, 1993

237. Peters, K.E., Walters, C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide, 2nd ed. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History Cambridge University Press, Cambridge.
238. Petersen, H. I., Hillock, P., Milner, S., Pendlebury, M., Scarlett, D. Monitoring gas distribution and origin in the Culzean field, UK Central North Sea, using data from a continuous isotope logging tool and IsoTube and test samples //Journal of Petroleum Geology. – 2019. – T. 42. – №. 4. – C. 435-449.
239. Petit C., Deverchere J. Structure and evolution of the Baikal rift: a synthesis //Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2006. – T. 7. – №. 11.
240. Pimenov, N. V., Zakharova, E. E., Bryukhanov, A. L., Korneeva, V. A., Kuznetsov, B. B., Tourova, T. P., ... & Zemskaya, T. I. Activity and structure of the sulfate-reducing bacterial community in the sediments of the southern part of Lake Baikal //Microbiology. – 2014. – T. 83. – C. 47-55.
241. Popov E. et al. Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – T. 156. – C. 852-857.
242. Price L. C., Schoell M. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin //Nature. – 1995. – T. 378. – №. 6555. – C. 368-371.
243. Price L. C., Schoell M. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin //Nature. – 1995. – T. 378. – №. 6555. – C. 368-371.
244. Prinzhofer A. A., Huc A. Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases //Chemical Geology. – 1995. – T. 126. – №. 3-4. – C. 281-290.
245. Prinzhofer A., Rocha Mello M., Takaki T. Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates //AAPG bulletin. – 2000. – T. 84. – №. 8. – C. 1152-1172.
246. Raghoebarsing A. A. et al. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification //Nature. – 2006. – T. 440. – №. 7086. – C. 918-921.
247. Rooney, M.A., Claypool, G.E., Chung, H.M., 1995. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. Chemical Geology 126, 219–232.
248. Rosenfeld, W.D., Silverman, S.R., 1959. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. Science 130, 1658–1667.

249. Ruble T. E., Lewan M. D., Philp R. P. New insights on the Green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments //AAPG bulletin. – 2001. – T. 85. – №. 8. – C. 1333-1371.
250. Saberi M. H.& Rabbani A.R. Origin of natural gases in the Permo-Triassic reservoirs of the Coastal Fars and Iranian sector of the Persian Gulf. *Journal of Natural Gas Science and Engineerin*,2015, № 26, P.558 – 569.
251. Sassen, R., Sweet, S.T., DeFreitas, D.A., Milkov, A.V., 2000. Exclusion of 2-methylbutane (isopentane) during crystallization of structure II gas hydrate in sea-floor sediment, Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry* 31, 1257–1262.
252. Sassen, R., Milkov, A.V., Roberts, H.H., Sweet, S.T., DeFreitas, D.A., 2003. Geochemical evidence of rapid hydrocarbon venting from a seafloor-piercing mud diapir, Gulf of Mexico continental shelf. *Marine Geology* 198, 319–329.
253. Schoell M. Genetic characterization of natural gases. *AAPG bulletin*,1983, № 67(12), P.2225 – 2238
254. Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 649–661.
255. Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the Earth. In: M. Schoell (Guest-Editor), *Origins of Methane in the Earth. Chemical Geology* 71, 1-10.
256. Semiletov, I., Shakhova, N., Romanovsky, V., Pipko, I. I. Methane climate forcing and methane observations in the Siberian Arctic land-shelf system //World Resource Review. – 2004. – T. 16. – №. 4. – C. 503-541.
257. Shen, P. Characteristics of carbon and hydrogen isotopic compositions of light hydrocarbons. *Sci. China Ser. B* 38 (2), 1995, 211–220.
258. Snowdon L. R. Oil from type III organic matter: resinite revisited //Organic Geochemistry. – 1991. – T. 17. – №. 6. – C. 743-747.
259. Solovyeva, M. A., Akhmanov, G. G., Mazzini, A., Khabuev, A. V., Khlystov, O. M. The gydratny fault zone of Lake Baikal //Limnology and Freshwater Biology. – 2020. – C. 368-373.
260. Spigolon A.L.D. et al. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen //Organic Geochemistry. – 2015. – T. 83. – C. 27-53.

261. Stahl W. J., Carey Jr B. D. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas //Chemical Geology. – 1975. – T. 16. – №. 4. – C. 257-267.
262. Stahl, W.J. Carbon isotope fractionations in natural gases. *Nature* 251, 1974, 134–135.
263. Strapoć D., Mastalerz, M., Dawson, K., Macalady, J., Callaghan, Wawrik A.V., B., Turich, C., Ashby, M., Biogeochemistry of microbial coal-bed methane. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2011, №39, P. 617–656.
264. Sundberg, K.R., Bennett, C.R., 1983. Carbon isotope paleothermometry of natural gas. In: Bjorrry, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, New York, pp. 69–774.
265. Sykes R. Depositional and rank controls on the petroleum potential of coaly source rocks. – 2001.
266. Tang, Y., Perry, J.K., Jenden, P.D., Schoell, M., 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2673–2687.
267. Tang X., Zhang J., Jin Z., Xiong J., Lin L., Yu Y., Han S. Experimental investigation of thermal maturation on shale reservoir properties from hydrous pyrolysis of Chang 7 shale, Ordos Basin //Marine and Petroleum Geology. – 2015. – T. 64. – C. 165-172.
268. Tapponnier P., Molnar P. Slip-line field theory and large-scale continental tectonics //Nature. – 1976. – T. 264. – №. 5584. – C. 319-324.
269. Thompson, S., Cooper, B. S., Morley, R. J., Barnard, P. C. Oil-generating coals //Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf: Proceedings of a Norwegian Petroleum Society (NPF) conference Organic Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf held in Stavanger, 22–24 October 1984. – Springer Netherlands, 1985. – C. 59-73.
270. Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed. Springer, Heidelberg.
271. Tuttle, O. F., and Bowen, N. L., 1958, Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Geol. Soc. Am. Mem.* 74.
272. Valentine, D.L., Chidthaisong, A., Rice, A., Reeburg, W.S., Tyler, C., 2004. Carbon and hydrogen isotope fractionation by moderately thermophilic methanogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1571–1590.
273. Walters, C.C., 2020. Organic geochemistry at varying scales: from kilometres to angstroms. In Dowey, P., Osborne, M., and Volk, H. (eds.) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, p. 121-137.

274. Wang Y.T, Lan W.F. Origin of hydrocarbons and its exploration in Cainan oilfield //Xinjiang Petroleum Geology. – 1994. – T. 15. – №. 1. – C. 30.
275. Wang, C.G., Wang, T.G., 2003. Investigation of oil secondary migration in Cainan oilfield using pyrrolic nitrogen compounds-A case study of the Jurassic xishanyao reservoirs in the eastern district of Cainan oilfield. *Petroleum Geology & Experiment* 6, 740–745
276. Wang, Q., Chen, X., Jha, A. N., Rogers, H. Natural gas from shale formation—the evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – T. 30. – C. 1-28.
277. Whelan J. K., Simoneit B. R. T., Tarafa M. E. C1C8 hydrocarbons in sediments from Guaymas Basin, Gulf of California—Comparison to Peru Margin, Japan Trench and California Borderlands //Organic geochemistry. – 1988. – T. 12. – №. 2. – C. 171-194.
278. Whiticar M.J. Correlation of natural gases with their sources // The petroleum system - from source to trap: AAPG Memoir, 1994, v.60. - P. 261 – 284
279. Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 161, 291–314.
280. Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction as acetate fermentation – isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 693–709.
281. Whiticar M. J., Faber E., Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation—isotope evidence //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1986. – T. 50. – №. 5. – C. 693-709.
282. Więclaw, D., Kotarba, M. J., Kosakowski, P., Kowalski, A., Grottek, I. Habitat and hydrocarbon potential of the lower Paleozoic source rocks in the Polish part of the Baltic region //Geological Quarterly. – 2010. – T. 54. – №. 2. – C. 159-182.
283. Winters, J. C., Williams, J. A., and Lewan, M. D., 1983, A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis, in: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjor0y, ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 524-533.
284. Worden, R. H., Smalley, P. C., Wanty, R., Seal, R. R. Does methane react during thermochemical sulphate reduction? Proof from the Khuff Formation, Abu Dhabi //Water–Rock Interaction. – 2004. – C. 1049-1053.
285. Xie, S., Lazar, C. S., Lin, Y. S., Teske, A., Hinrichs, K. U. Ethane-and propane-producing potential and molecular characterization of an ethanogenic enrichment in an anoxic estuarine sediment //Organic geochemistry. – 2013. – T. 59. – C. 37-48.

286. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. Chapter 3. Stable Isotope Fractionation // CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series. Vol. 65. Amsterdam, 2001. P. 141–250.
287. Zeikus J. G. The biology of methanogenic bacteria //Bacteriological reviews. – 1977. – T. 41. – №. 2. – C. 514-541.
288. Zenskaya, T. I., Pogodaeva, T. V., Shubenkova, O. V., Chernitsina, S. M., Dagurova, O. P., Buryukhaev, S. P., ... Kalmychkov, G. V. 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-Marine Letters. – 2010. – T. 30. – C. 411-425.
289. Zhu, G., Milkov, A.V., Chen, F., Weng, N., Zhang, Z., Yang, H., Liu, K., Zhu, Y., 2018. Non-cracked oil in ultra-deep high-temperature reservoirs in the Tarim basin, China. Marine and Petroleum Geology 89, 252–262.
290. Zou, Y. R., Cai, Y., Zhang, C., Zhang, X. Variations of natural gas carbon isotope-type curves and their interpretation—A case study //Organic geochemistry. – 2007. – T. 38. – №. 8. – C. 1398-1415.