

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Т.В. Погодаева, Т.И. Земская, Л.П. Голобокова, О.М. Хлыстов, Х. Минами\*, Х. Сакагами\*

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

*\* Research Center of New Energy Sources, Institute of Technologies, Koen-cho 165, Kitami 090-8507, Japan*

Приводятся результаты исследования поровых вод донных отложений различных районов оз. Байкал. Представлены наиболее характерные концентрационные профили распределения главных ионов, отражающие диагенетические процессы байкальских осадков. Установлено, что в районах со спокойным осадконакоплением при отсутствии разломов и подтоков химический состав поровых вод осадков всех трех котловин озера наследует состав воды Байкала, отличающегося стабильным во времени и пространстве химическим составом водной толщи. Изменения в составе поровых вод маркируют общие природные аномалии, такие как наличие активных разломов, тектонических подвижек, подтоков по проницаемым зонам.

В районах приповерхностного залегания газовых гидратов подробными многолетними исследованиями выявлены аномалии состава поровых вод, определен характер их проявлений. Установлено, что аномалии связаны с разгрузкой глубинных грязевулканических флюидов. Воды выбросов грязевых вулканов отличаются между собой по минерализации, ионному составу и характеру поступления, что, в свою очередь, определяет различие в процессах гидратообразования и отличие в составе самих газовых гидратов.

*Поровые воды, донные отложения, ионы, газовые гидраты, оз. Байкал.*

### CHEMICAL COMPOSITION OF PORE WATERS OF BOTTOM SEDIMENTS IN DIFFERENT BAIKAL BASINS

T.V. Pogodaeva, T.I. Zemskaya, L.P. Golobokova, O.M. Khlystov, H. Minami, and H. Sakagami

Results of study of pore waters of bottom sediments from different Baikal basins are presented. The most typical ion distribution patterns reflecting the Baikal sediment diagenesis are given. We have established that in areas with regular sedimentation and no faults and inflows, the sediment pore waters of three lake basins inherit the chemical composition of the Baikal water, which is stable in time and space. Changes in pore water composition mark general natural anomalies, such as the presence of active faults, tectonic movements, and inflows along permeable zones.

In areas with the subsurface occurrence of gas hydrates, thorough long-term research has revealed an anomalous composition of pore waters. It has been established that the anomalies are caused by a discharge of deep-level mud-volcanic fluids. The ejected mud-volcanic waters differ from each other in mineralization, ion composition, and sources, which determines the difference in hydrate formation and the composition of gas hydrates.

*Pore waters, bottom sediments, ions, gas hydrates, Lake Baikal*

### ВВЕДЕНИЕ

Данные по химическому составу поровых вод обладают высокой информативностью, являясь чувствительным индикатором самых разнообразных процессов, развивающихся в донных отложениях как на стадии эволюции бассейна седиментации, так и при последующих преобразованиях диагенетического и эпигенетического характера. Многие проблемы биогеохимии, геохимии диагенеза, аутигенного минералообразования, нефтегазообразования и рудогенеза не могут быть решены без изучения жидкой фазы донных отложений. Первое комплексное исследование химического состава поровых вод донных осадков оз. Байкал было выполнено И.Б. Мизандронцевым [1975]. Он показал, что общая минерализация поровых вод Байкала превышает минерализацию водных масс озера и увеличивается по мере углубления в толщу осадков, при этом происходит изменение соотношений между содержанием отдельных ионов, иногда меняется гидрохимический класс, а также группа и тип. Вместе с тем И.Б. Мизандронцевым [1975], а затем Л.З. Граниной с коллегами [Гранина и др., 2001] на отдельных станциях, расположенных вдоль тектонических разломов, были выявлены поровые воды аномального состава, на 1—2 порядка обогащенные рядом макрокомпонентов. Аномальный состав имеют также поровые воды в районе гидротермальной разгрузки в Северном Байкале. Здесь часть сульфатов и микроэлементов имеет сложный генезис, включающий поступление флюидов из глубинных зон земной коры. В Южном Байкале предполагается влияние на состав поровых вод реликтовых соленых озер дельты Селенги [Гранина и др., 2001], исследованных А.А. Дзюбой с соавторами [Дзюба и др., 2001], осуществляющееся по зонам повышенной проницаемости,

широко распространенным в сейсмически-активной зоне Байкальского рифта. Очень специфичен и неоднороден состав поровых вод в недавно обнаруженных районах приповерхностного залегания газовых гидратов [Granina et al., 2000; Клеркс и др., 2003; Matveeva et al., 2003]. Отмечается аномально высокая минерализация с обогащением поровых вод ионами сульфатов, хлоридов и кальция, притом, что вмещающие осадки не содержат перечисленные компоненты в значительных количествах.

Первоначально присутствие в осадках газовых гидратов установлено многоканальным сейсмическим профилированием и глубинным сейсмическим зондированием [Hutchinson et al., 1992; Scholz et al., 1993]. Геофизическими методами в данных районах выявлены также каналы разгрузки метана в водную толщу озера и в возвышенности над нею [Klerkx et al., 2000]. Первое вещественное обнаружение газогидратов на Байкале связано с бурением скв. BDP-97 [Кузьмин и др., 1998]. Впоследствии гидраты биогенного метана были обнаружены в приповерхностных осадках Южного Байкала на станции грязевого вулкана Маленький в марте 2000 г. [Клеркс и др., 2003]. В ходе дальнейших экспедиций 2000—2005 гг. газовые гидраты были неоднократно подняты нами в районе этой структуры, отнесенной к грязевым вулканам [Хлыстов, 2005].

Озеро Байкал — крупнейшее и глубочайшее пресноводное озеро в мире. Как показали современные исследования и сравнение их с данными предыдущих лет, воды Байкала обладают исключительным постоянством содержания главных ионов как в разных котловинах, так и по глубине [Грачев и др., 2004]. Поэтому отсутствие или наличие разгрузки вод, а также грязевулканических флюидов на дне Байкала наиболее четко проявляется в изменчивости состава поровых вод донных отложений.

Цель данной работы — выявление особенностей химического состава поровых вод донных осадков в районе приповерхностного залегания газовых гидратов и сопоставление их состава с поровыми водами районов со спокойным осадконакоплением, выбранными в качестве контрольных.

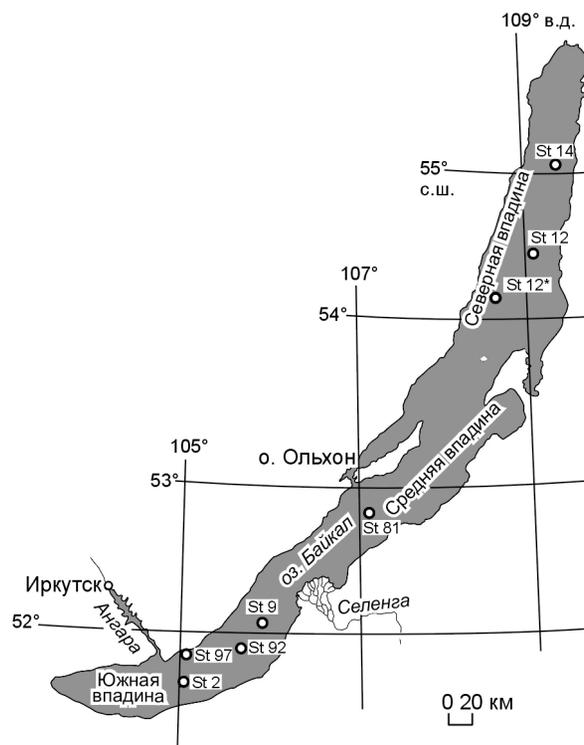
В статье представлены результаты исследований во время экспедиций 2000—2005 гг., полученные при использовании современных методов отбора проб и их химического анализа, позволяющие уточнить и расширить представление о химическом составе поровых вод донных отложений Байкала и процессах, происходящих в них.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керны донных осадков были отобраны в различные сезоны 2000—2005 гг. в разных районах Байкала (рис. 1). В качестве контрольных в трех котловинах были выбраны глубоководные районы, характеризующиеся спокойным осадконакоплением [Вологина и др., 2003]. В Южном Байкале на глубоководных станциях St 2 и St 97 (глубина 1483 м) отобраны два керна длиной 50 и 150 см соответственно. В Среднем Байкале на глубоководной станции St 81 (глубина 1421 м) отобран керн длиной 300 см. В Северном Байкале с глубины 940 м отобран керн длиной 340 см, с глубины 800 м на St 12 и St 14 отобраны пробы грунта бентосными трубками длиной 40 см. На подводной возвышенности Посольская банка (St 9), где, по данным сейсмопрофилирования, на глубине 200 м на склоне залегают ненарушенные горизонтально лежащие молодые осадки [Scholz et al., 1993], ежегодно (в течение 3 лет) отобраны три керна длиной 360 см.

В районе приповерхностного залегания газовых гидратов на структуре Маленький, отнесенной к грязевым вулканам [Хлыстов, 2005], 2 раза в год на протяжении 6 лет керны отбирали по одним и тем же координатам (в кратере) на глубине 1370—1393 м. Всего отобраны 52 керна, в 18 из них найдены газогидраты, глубина залегания которых варьировала от 30 до 100 см.

Отбор осадков осуществляли с помощью гравитационных труб, изготовленных в ЛИН СО РАН (диаметр наружной стальной трубы 128 мм, внутреннего пластикового вкладыша 100 мм; длина труб 3—5 м; вес 500—700 кг). Трубы имели верхний кла-



**Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб.**

St 92 — структура грязевого вулкана Маленький; St 9 — Посольская банка; St 12\* — GC 2005 г.

пан и лепестковый кернорватель, удерживающий керн внутри трубы. Пробоотбор осадков осуществлялся за счет свободного падения трубы в вертикальном положении. Во время подъема и отрыва пробоотборника от дна кернорватель отрезал нижнюю часть колонки, плотно закрыв низ пробоотборника лепестками и осадком. Клапан в верхней части трубы также закрывался и не пропускал воду внутрь вкладыша, защищая поверхность колонки от размыва и проникновения внутрь придонной воды. В некоторых случаях пробы грунта отбирали бентосной трубкой (диаметр 100 мм, длина 1 м).

Полученные керны исследовали с интервалом 2—3 см. Пробы на анализ отбирали из их срединной части. Разбор кернов осуществлялся в аргоновом боксе; использовалась одноразовая посуда. Поровые воды получали на борту судна сразу после отбора осадков, центрифугируя пробу осадка 20 мин со скоростью 8 тыс. оборотов в минуту. Концентрацию анионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) измеряли методом жидкостной хроматографии на хроматографе „Милихром-2А“ по методике [Барам и др., 1999] с относительной погрешностью 5—7 % (для хлоридов до 10 %). Концентрацию катионов определяли на спектрофотометре AAS-30 Carl Zeiss Jena методами атомной абсорбции ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и пламенной эмиссии ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [Фомин, 2000] с относительной погрешностью 3—5 %. Оценка полноты определения ионного состава пробы ( $R_1$ , %) производилась путем сопоставления эквивалентов концентраций катионов ( $\Sigma\text{C}$ ) и анионов ( $\Sigma\text{A}$ ) [Manual..., 1995] по формуле  $R_1 = 100 \cdot (\Sigma\text{C} - \Sigma\text{A}) / (\Sigma\text{C} + \Sigma\text{A})$ .

Расхождение баланса ионов не превышало 5—7 %.

Использование современных аналитических методов и техники непрерывного пошагового анализа проб позволили получить подробные достоверные данные.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Литоология донных осадков

**Контрольные станции.** Донные осадки, отобранные в пелагической зоне Южного, Среднего и Северного Байкала, представлены однородными пелитовыми биогенно-терригенными илами, имели окисленный слой 5—15 см, отличались четкой горизонтальной слоистостью (имели черные прослои гидротроилита), не были нарушены турбидитами, т. е. представляли собой результат непрерывного осадконакопления.

**Посольская банка.** Донные осадки этой возвышенности представлены тонкими алевритопелитовыми биогенно-терригенными илами, серого, почти оливково-черного цвета, что связано с восстановительными процессами, протекающими в осадках (это характерно и для глубоководных осадков). Поверхностный окисленный слой составлял 5—6 см. По всему разрезу были проявлены полосы, пятна и мелкие вкрапления гидротроилита.

**Район залегания газовых гидратов.** Донные осадки грязевого вулкана Маленький отличались по составу. Часть отобранных кернов имела четкую горизонтальную слоистость: голубой диатомовый ил с черными прослоями гидротроилита, ниже серая и серо-оливковая алевритовая и алевритопелитовая глина. Окисленный слой составлял 2—5 м.

Другая часть кернов имела массивную текстуру, представляя собой однородную темно-серую, сильно разубоженную глину, местами с кусками очень плотной темной, с зеленым отливом, брекчии. Керны после вскрытия разбухали под воздействием выделяющегося газа и увлажнялись, в некоторых слоях просматривались каналы газовой фильтрации. Окисленный слой отсутствовал. Именно в таких кернах были найдены газовые гидраты.

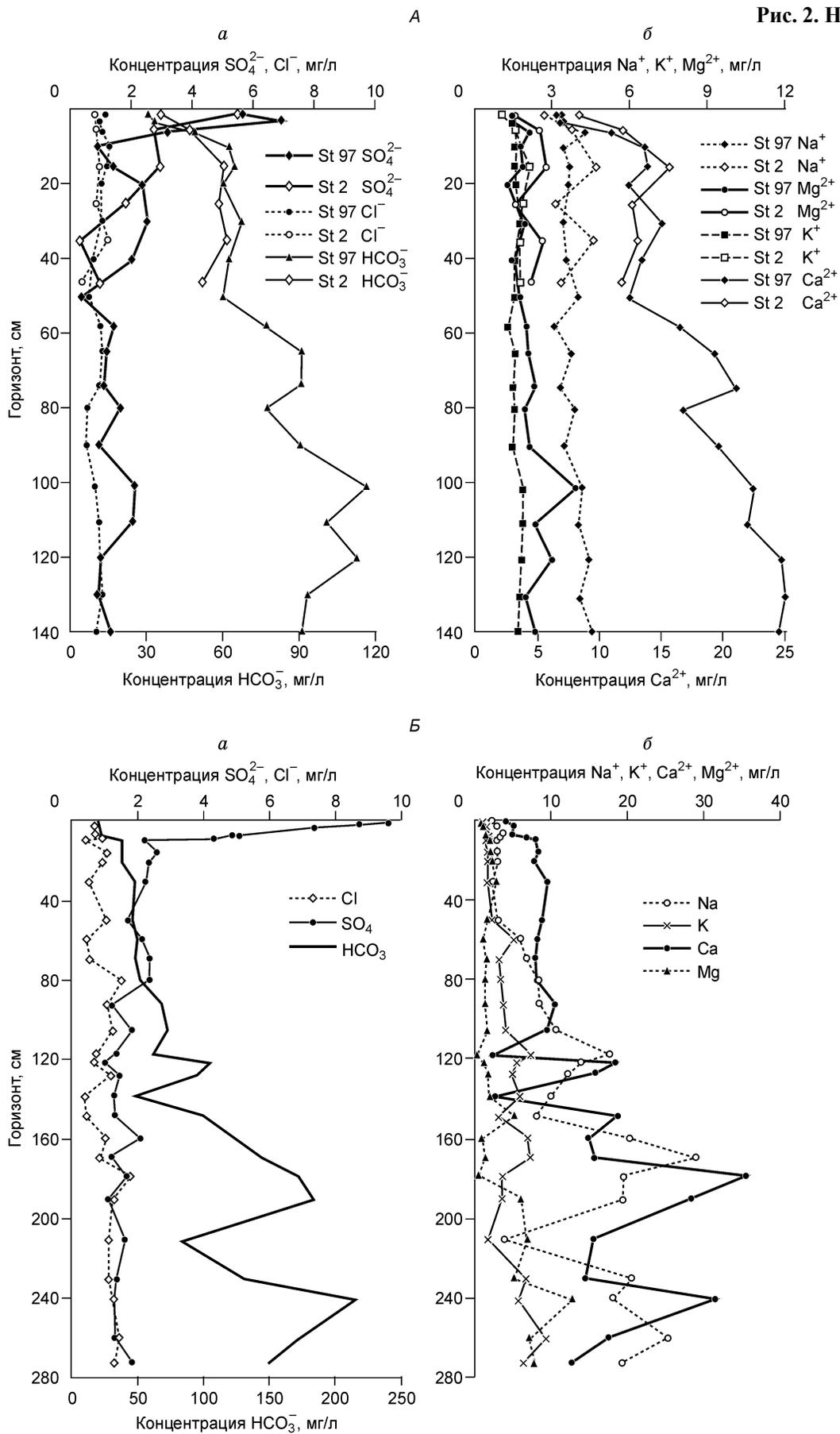
Третья группа кернов имела частично нарушенную слоистость, включающую участки с массивной текстурой. Керны этой группы были двух видов. Характерной особенностью одного был необычно большой окисленный слой, мощностью до 35 см. Четкая горизонтальная слоистость прослеживалась до горизонта 80—100 см. Ниже присутствовала массивная текстура с плотными комковатыми включениями, отмечалось интенсивное газовыделение. Газовые гидраты отсутствовали. Керны другого вида не имели окисленного слоя. Участки с массивной текстурой встречались хаотично с глубины до дна, газовыделение также было интенсивным. Газовые гидраты визуально не фиксировались.

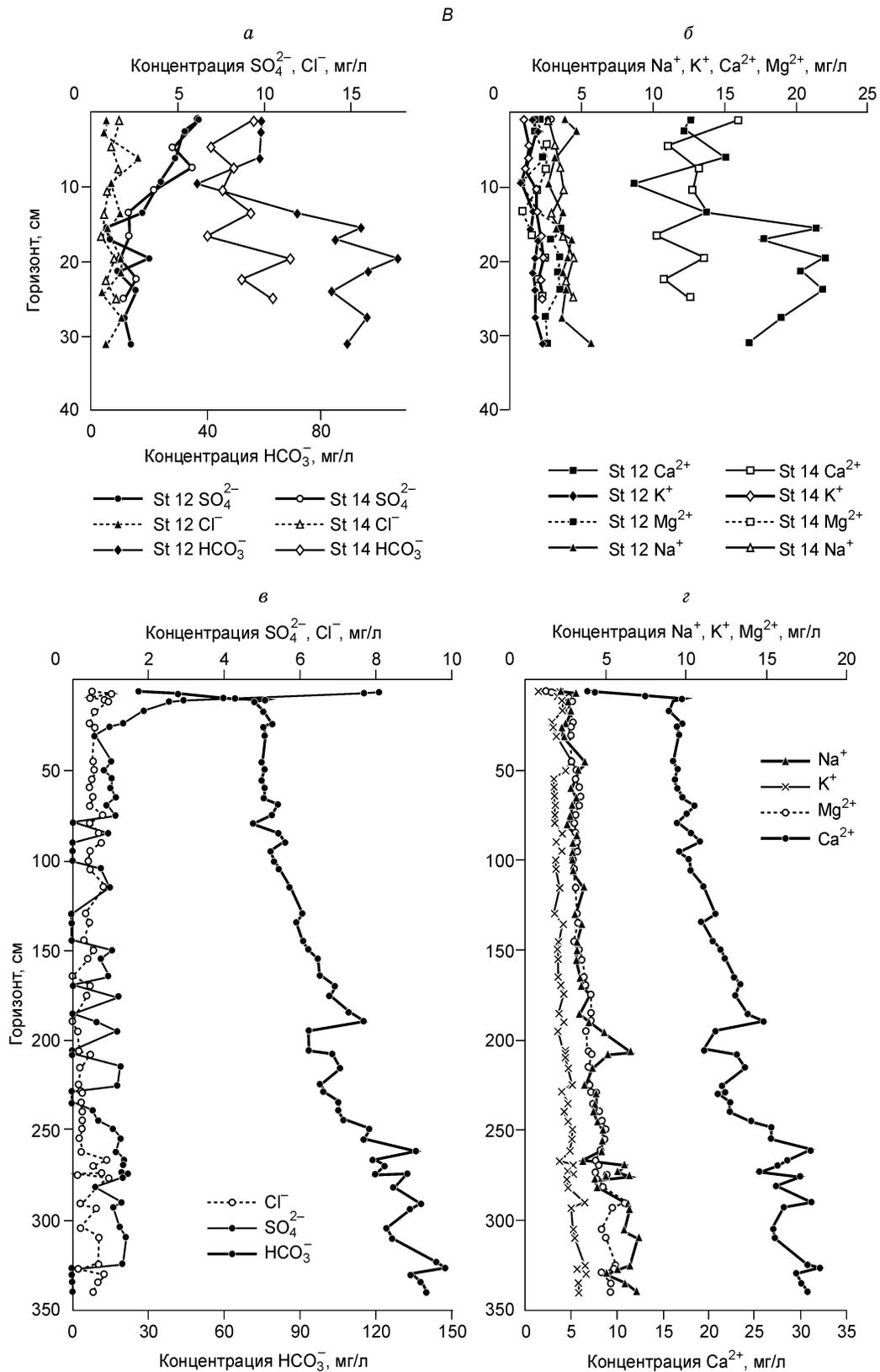
### Химический состав поровых вод

**Контрольные станции.** Химический состав поровых вод отложений Южного, Среднего и Северного Байкала представлен на рис. 2.

**Южный Байкал.** Концентрация гидрокарбонат-иона в поверхностном окисленном слое осадка составляет около 30 мг/л, что почти в 2 раза ниже, чем в озерной воде (рис. 2, А,а). В нижней части окисленного слоя на горизонте 10 см содержание гидрокарбонат-иона достигает значений, характерных для байкальской воды (66 мг/л) [Грачев и др., 2004]. Далее его концентрация растет с глубиной до 120 мг/л. Ион  $\text{HCO}_3^-$  является основным анионом поровых вод обоих кернов, составляя 98 % от суммы анионов. По

Рис. 2. Начало.





**Рис. 2. Профили концентраций главных ионов в поровых водах донных осадков:**

*А* — Южного Байкала: *а* — анионы, *б* — катионы; *Б* — Среднего Байкала: *а* — анионы, *б* — катионы; *В* — Северного Байкала: *а* — анионы (BGC 2003 г.), *б* — катионы (BGC 2003 г.), *в* — анионы (GC 2005 г.), *з* — катионы (GC 2005 г.).

всей длине кернов отмечается высокая корреляция концентраций ионов гидрокарбоната с содержанием ионов кальция (коэффициент корреляции  $r = 0,95$ ). Концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в окисленном 10-сантиметровом слое возрастают с глубиной от 7 до 16 мг/л (концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в байкальской воде). Далее с глубиной уже в восстановленном осадке значения повышаются до 25 мг/л (см. рис. 2, А, б). При абсолютном увеличении значений, соотношение концентраций ионов  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  не изменяется и соответствует таковому в байкальской воде (4.2).

Концентрации сульфат-ионов (см. рис. 2, А, а) в первых верхних сантиметрах осадка несколько выше (до 7 мг/л), чем в придонной воде озера (5.3 мг/л) [Грачев и др., 2004]. Далее, к концу 10-сантиметрового окисленного слоя, концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  снижаются на порядок, оставаясь на этом уровне до нижних горизонтов керна. Между концентрационными профилями сульфат- и гидрокарбонат-ионов наблюдается антикорреляция ( $r = -0,70$ ).

Концентрации хлорид-ионов в поровой воде колеблются на уровне 0.7 мг/л. Распределение ионов хлора по глубине не коррелирует ни с другими анионами, ни с катионами.

Концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в поровой воде существенно не изменяются на всем протяжении кернов (см. рис. 2, А, б). Их значения близки по величине к таковым для байкальской воды.

По классификации О.А. Алекина, поровые воды Южного Байкала, как и байкальская вода, относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция.

**Средний Байкал.** Как и на контрольной станции Южного Байкала, в поверхностном слое осадка присутствуют низкие концентрации иона  $\text{HCO}_3^-$  (20 мг/л), которые затем возрастают до 40—50 мг/л и практически не изменяются в интервале 10—80 см (см. рис. 2, Б, а). Далее с глубиной концентрации  $\text{HCO}_3^-$  растут до 200 мг/л. При этом отмечается положительная корреляция содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,86$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $r = 0,77$ ), доля которого здесь значительна.

Как и в Южном Байкале, в поверхностном окисленном слое осадка отмечаются повышенные концентрации сульфат-иона (9 мг/л), которые далее, к глубине 10 см (к концу окисленного слоя), снижаются до 2 мг/л. Содержание хлорид-ионов на всем протяжении 3-метрового керна остается постоянным, колеблясь около 1 мг/л.

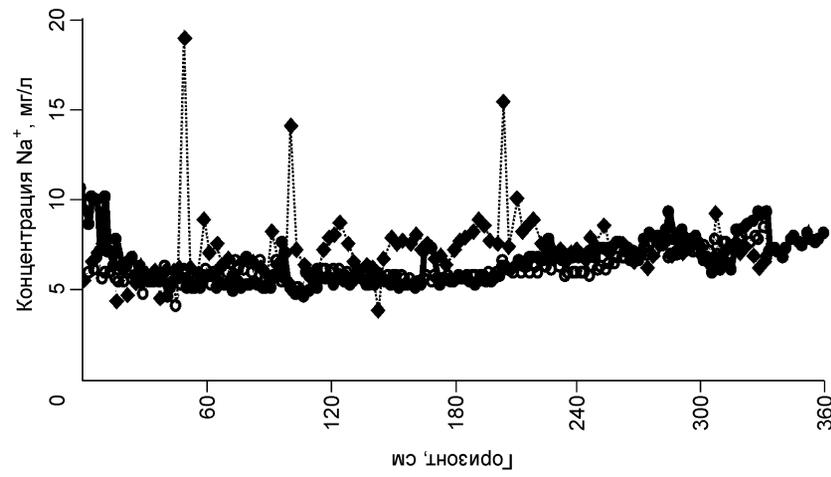
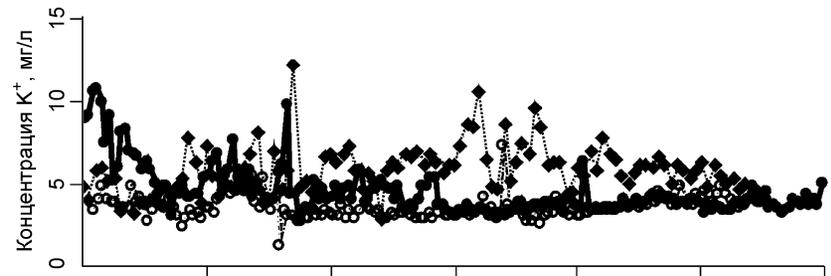
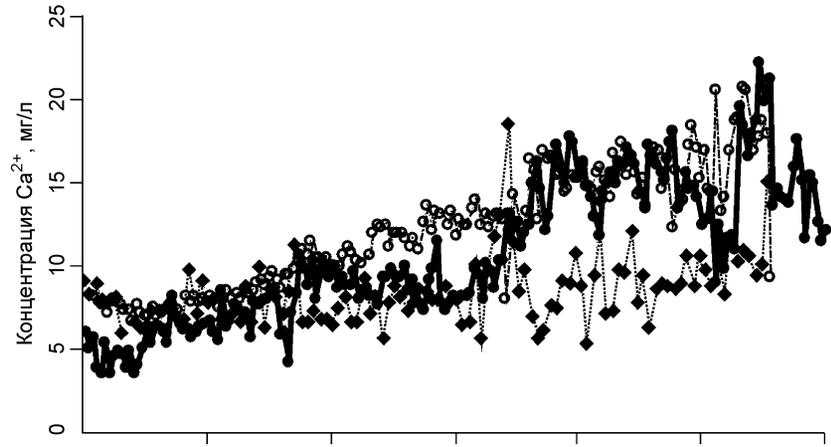
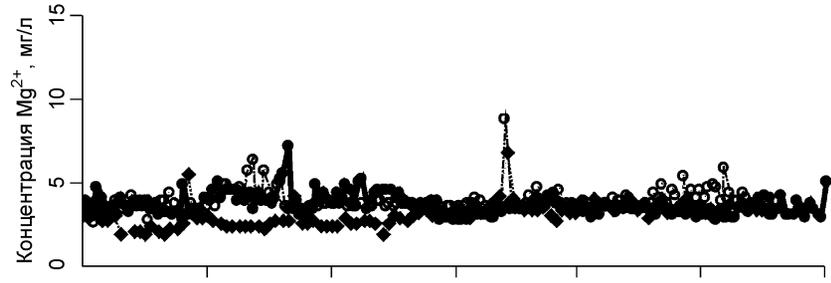
**Северный Байкал.** Поровые воды отложений, отобранных в Северном Байкале, характеризуются как гидрокарбонатные кальциевые. Низкие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  (20—35 мг/л) в поверхностном окисленном слое осадка увеличиваются до 66—76 мг/л, оставаясь на этом уровне в интервале 10—45 см (см. рис. 2, В). Далее с глубиной концентрация  $\text{HCO}_3^-$  возрастает до 150 мг/л. При этом отмечается положительная корреляция концентраций ионов  $\text{HCO}_3^-$  с  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,96$ ). Концентрации сульфат-ионов в поверхностном окисленном слое осадка с 7—8 мг/л снижаются на порядок (см. рис. 2, В, а, в). Содержание хлорид-ионов колеблется около 0.7 мг/л. Концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  существенно не изменяются, незначительно повышаясь лишь к концу 3-метрового керна (см. рис. 2, В, б, г).

**Посольская банка.** Поровые воды ее отложений гидрокарбонатные кальциевые маломинерализованные. Концентрации гидрокарбонат-ионов в керне 2000 г. (рис. 3) варьируют в более широких пределах, по сравнению с остальными (от 30 до 130 мг/л на разных горизонтах). В керне, полученном в 2001 г., отмечается плавный, почти линейный рост концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  от 40 до 130 мг/л от верхних горизонтов к нижним. В керне 2002 г. концентрации гидрокарбонат-ионов на всех горизонтах близки к величине, типичной для воды озера (66 мг/л). В целом же во всех трех кернах содержание гидрокарбонат-иона не превышает 130 мг/л и соответствует величине этого иона на контрольных глубоководных станциях.

Концентрационные профили сульфат-ионов значительно отличаются от таковых для контрольных станций. В керне 2000 г. содержание сульфат-ионов с первых сантиметров колеблется на уровне 3—4 мг/л, повышаясь на отдельных горизонтах до 30 мг/л. В керне 2001 г. концентрации сульфат-ионов варьируют около 2—3 мг/л по всей глубине керна, повышаясь на горизонтах 120 и 240 см до 10 и 15 мг/л соответственно. В керне 2002 г. ниже горизонта 120 см концентрации сульфат-ионов постепенно увеличиваются до 30 мг/л.

Концентрации хлорид-ионов низки, как и на контрольных станциях. Их значения колеблются во всех трех кернах вокруг уровня содержания в байкальской воде (0.4 мг/л).

Концентрационные профили катионов соответствуют профилям, полученным на контрольных станциях. Концентрация ионов магния остается постоянной и соответствует концентрации в байкальской воде (3 мг/л). Концентрации ионов натрия также постоянны, но несколько выше, чем в байкальской воде (5—6 мг/л). Содержание ионов калия варьирует в более широких пределах — 3—9 мг/л. Концентрации ионов кальция в придонных горизонтах кернов, как и на контрольных станциях, ниже, чем в байкальской воде. В керне 2000 г. уровень концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  соответствует 8 мг/л, в 2001 г. почти линейно возрастает с глубиной от 8 до 20 мг/л, хорошо коррелируя с содержанием ионов  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = 0,92$ ). В поровой воде



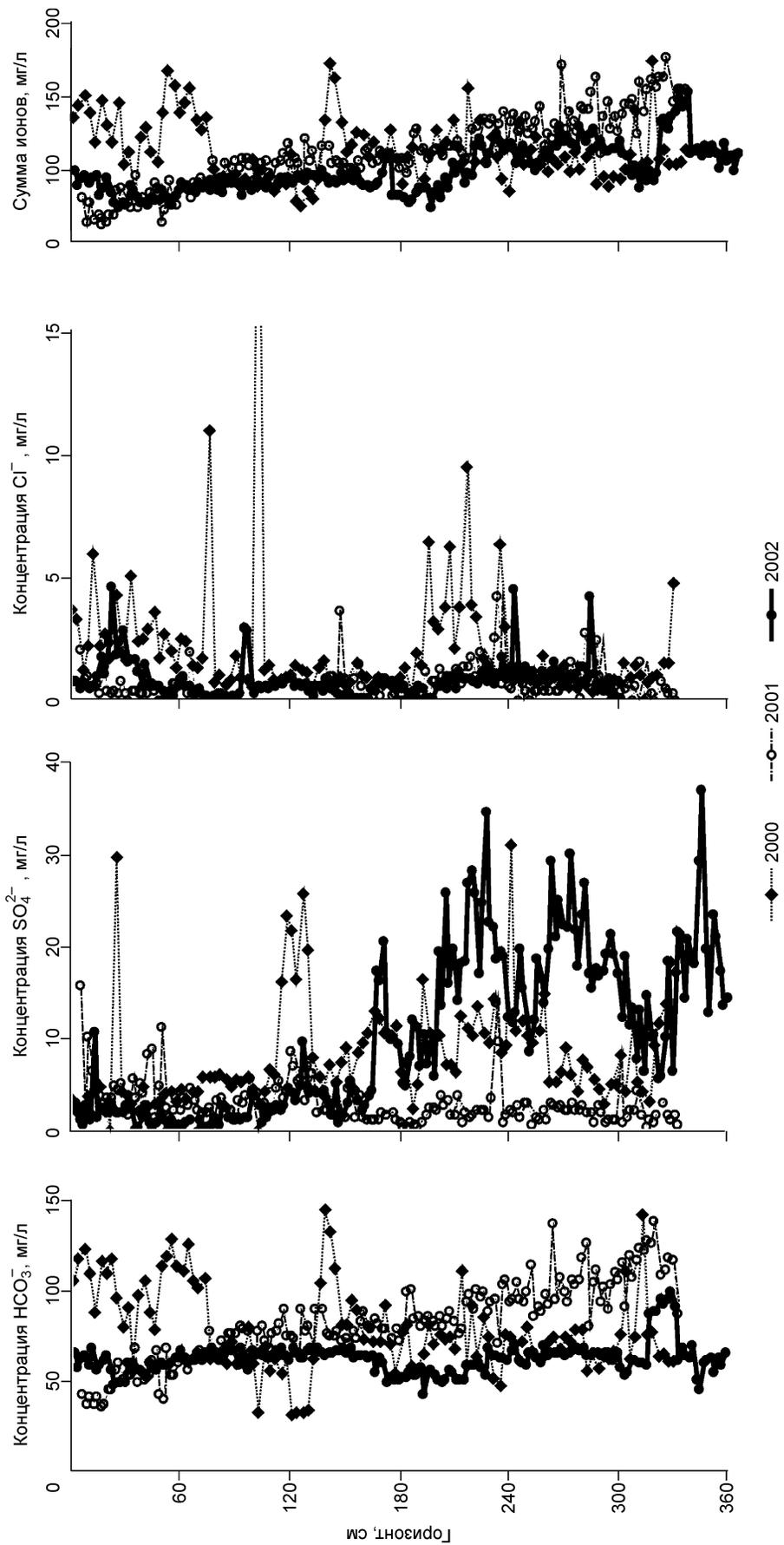


Рис. 3. Профили концентраций главных ионов в поровых водах донных осадков станции „Посольская банка“.

керн 2002 г. концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  варьируют между значениями 2000 и 2001 г., коррелируя с ионами сульфата ( $r = 0.87$ ).

**Район приповерхностного залегания газовых гидратов. Грязевый вулкан Маленький.** В керне с ненарушенной структурой (St 92) газовые гидраты и признаки их нахождения в осадке отсутствовали. Концентрации ионного состава поровых вод и их изменение по глубине, а также соотношение между ионами полностью соответствуют контрольным станциям. Низкие концентрации гидрокарбонат-иона присутствуют только в окисленной зоне осадка, в восстановленной они равномерно возрастают до 180 мг/л (рис. 4, в). Как и на контрольных станциях, значения концентраций сульфат-ионов снижаются в придонном окисленном слое (рис. 5, а, в). Далее по глубине присутствуют минимальные фоновые значения сульфат-ионов. Для хлорид-ионов отмечается ровный концентрационный профиль с наименьшим отклонением от средних значений.

Керны с частично нарушенной структурой, содержащие окисленный слой (иногда мощностью до 35 см), по химическому составу и минерализации поровых вод мало отличаются от таковых контрольных станций. Однако можно отметить более стабильные значения ионов гидрокарбоната по всей глубине кернов (в отличие от St 92) (см. рис. 4, в). Концентрации сульфат-ионов, как и на контрольных станциях, снижаются от придонного к концу окисленного слоя в верхних 4—35 см осадка с 5—18 до 0.7—1 мг/л (см. рис. 5, в). При этом просматривается закономерность: чем больше толщина окисленного слоя (нижняя граница которого в большинстве случаев соответствует горизонту установления минимального значения сульфата), тем больше концентрации сульфат-ионов в верхнем придонном окисленном слое осадка.

Керны с нарушенной структурой, но без окисленного слоя имеют пониженную по сравнению с контрольными станциями минерализацию поровых вод. Концентрация гидрокарбонат-ионов здесь не превышает 70 мг/л на всех горизонтах (см. рис. 4, а). Сульфат-ионы распределены по керну хаотично (см. рис. 5, а), на отдельных горизонтах концентрации достигают 10 и даже 30 мг/л, что наблюдается и в поровой воде кернов Посольской банки. Концентрация хлорид-ионов не превышает 3 мг/л на всем протяжении кернов (кроме керна BGC-7 2003 г., где в 5-сантиметровом поверхностном слое обнаружено 30 мг/л  $\text{Cl}^-$ ).

От рассмотренных групп кернов резко отличаются керны с массивной текстурой без окисленного слоя: BGC-8, BGC-9 и GC-1 марта 2003 г. и M 7/4 марта 2005 г. (см. рис. 4, б; 5, б). Повышенная минерализация (до 1200 мг/л) поровых вод в поверхностном слое осадков и на отдельных участках керна достигается за счет высоких концентраций ионов сульфатов (до 900 мг/л), кальция (до 300 мг/л) и, в меньшей степени, магния (до 40 мг/л). Гидрокарбонат-ионы при высоких содержаниях сульфатов отсутствуют и появляются на отдельных горизонтах с концентрацией от 20 до 80 мг/л, обнаруживая отрицательную связь с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = -0.61$ ). Содержание ионов хлора не превышает 4 мг/л. Коэффициенты корреляции концентраций сульфат-ионов с содержанием ионов кальция и магния составляют 0.997, с содержанием ионов натрия и калия — 0.840—0.950 во всех кернах. Соотношение между концентрациями сульфат-ионов на участках с высокой минерализацией и катионами практически постоянно во всех кернах и равно 35 ( $\text{Na}^+$ ), 52 ( $\text{K}^+$ ), 3,5 ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 20 ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Это подтверждает единую природу данных вод.

Керны, содержащие газогидраты, имели массивную текстуру, в большом количестве содержали вулканическую брекчию, отличались обильной газонасыщенностью по всей длине керна. Газовые гидраты присутствовали на глубине 30—100 см, располагаясь сплошным слоем от 1 до 10 см. Поровые воды этих кернов оказались маломинерализованными. Концентрации ионов в поровых водах были идентичны на всех горизонтах кернов. Результаты химического анализа поровой воды (на примере керна GC-1 2004 г.) и воды, полученной при разложении присутствующих в керне газовых гидратов, представлены в таблице.

**Химический состав (мг/л) поровой воды и воды, полученной при разложении газовых гидратов**

Ион	Ст. грязевого вулкана Маленький			
	2002 г.		2004 г. (GC-1)	
	ГГ	ПВ	ГГ	ПВ
$\text{HCO}_3^-$	45.6	42.6	36.2	156
$\text{Cl}^-$	20.1	0.9	0.3	0.7
$\text{SO}_4^{2-}$	5.6	2.1	0.6	1.0
$\text{Na}^+$	8.2	5.4	6.0	11.5
$\text{K}^+$	4.0	3.8	3.9	10.1
$\text{Ca}^{2+}$	13.0	2.7	5.1	22.2
$\text{Mg}^{2+}$	4.1	4.0	1.6	5.1
$\Sigma$ ионов	100.6	61.5	53.7	206.6

Примечание. ПВ — поровые воды в среднем по керну; ГГ — вода, полученная при разложении газового гидрата.

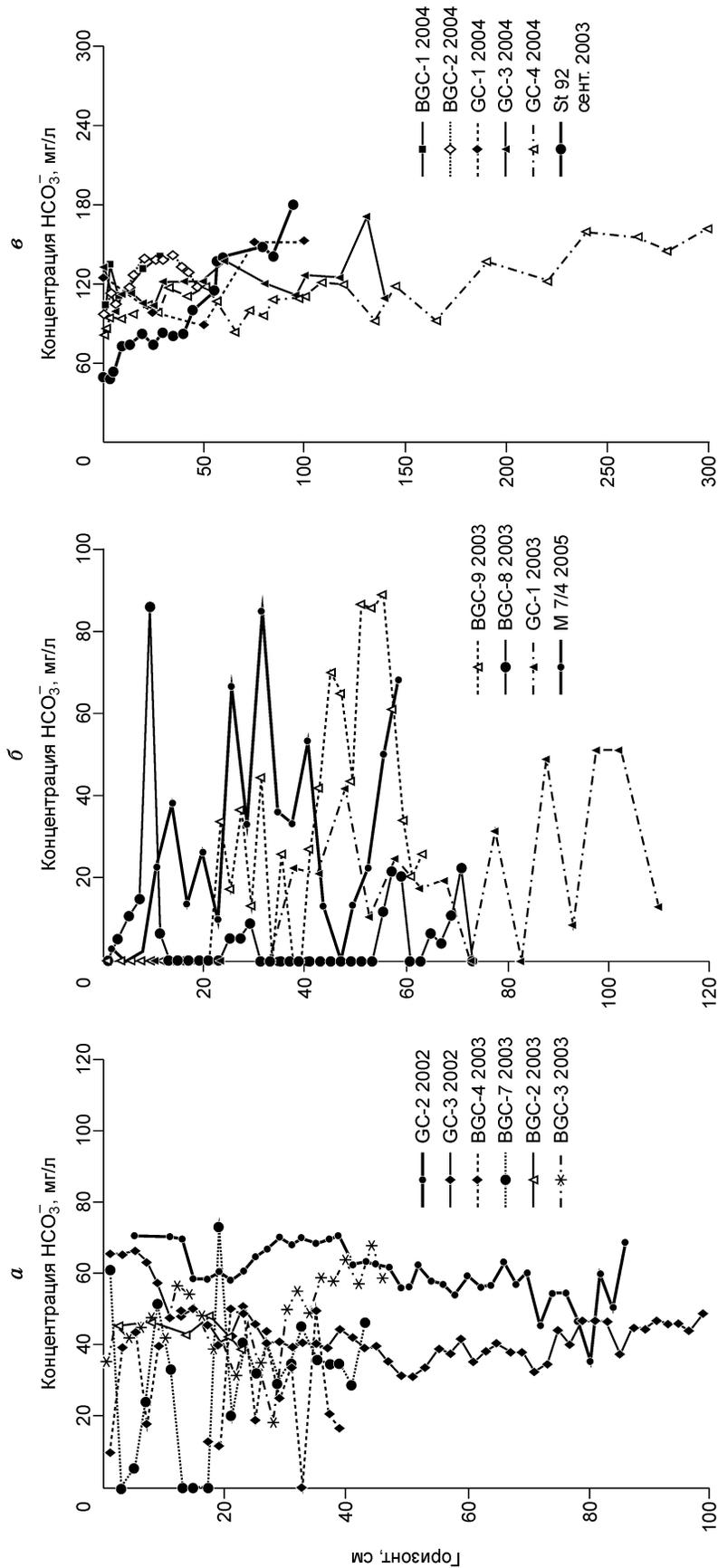


Рис. 4. Профили концентраций гидрокарбонат-ионов в поровых водах донных осадков станции «Маленький».

Пояснения см. в тексте.

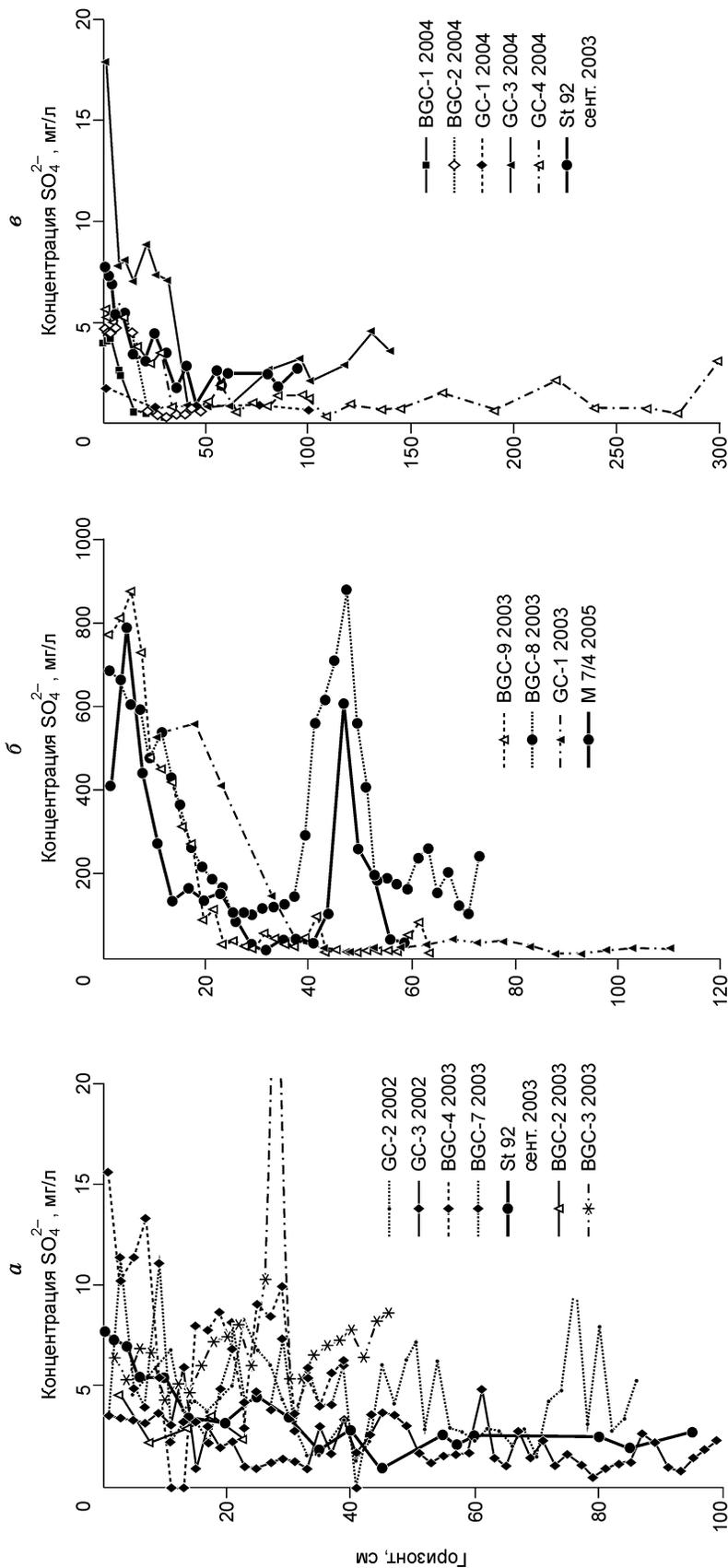


Рис. 5. Профили концентраций сульфат-ионов в поровых водах донных осадков станции „Маленький“.

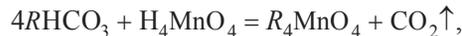
Пояснения см. в тексте.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

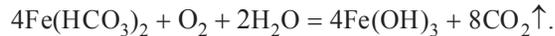
При трансформации озерной воды в поровую ее химический состав на ранних стадиях формирования определяется совокупностью биогеохимических процессов, таких как акватоллиз минеральной части осадка, распад органического вещества, процессы окисления—восстановления, катионного обмена, гидратации, микробиальные процессы и т. д. [Мизандронцев, 1975]. Воды оз. Байкал, по данным последних исследований, обладают исключительным постоянством содержания главных ионов как в разных котловинах, так и по глубине [Грачев и др., 2004]. Кроме того, на всех глубинах, в том числе и придонных, содержится большое количество кислорода (от 9.6 до 12.8 мг/л) [Killworth et al., 1996]. Он проникает и в донные отложения, поверхностные осадки окислены почти по всей площади дна [Атлас..., 1993]. Важной особенностью Байкала является то, что благодаря гомогенизации тонких фракций поступающего терригенного материала при переносе системой постоянных течений, в глубоководных котловинах Южного, Среднего и Северного Байкала формируются осадки, близкие по своему химическому составу [Гвоздков, 1998].

Проведенные нами исследования поровых вод глубоководных донных отложений трех разных котловин оз. Байкал выявили близость их химического состава и общие закономерности его изменения.

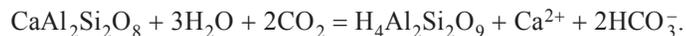
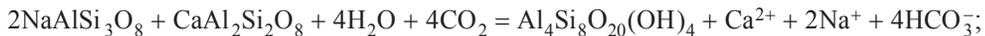
Во всех трех котловинах, как и в водной толще, основным анионом поровых вод является ион  $\text{HCO}_3^-$  (см. рис. 2). В верхнем окисленном слое осадка его концентрации значительно (в 2—3 раза) ниже, чем в придонной воде озера. Снижение щелочности объясняется химическим взаимодействием  $\text{HCO}_3^-$  с гидратами высших окислов марганца, накапливающимися здесь при окислительном диагенезе [Мизандронцев, 1975; Бруевич, 1978]. Гидратированная двуокись марганца может рассматриваться как марганцеватистая кислота  $\text{H}_4\text{MnO}_4$  и снижать щелочность по схеме



что подтверждено экспериментально [Гранина, 1987]. Частично снижение концентраций  $\text{HCO}_3^-$  в окисленной зоне осадка может быть связано с гидролизом соединений двухвалентного железа, диффундирующего из восстановительной зоны осадков в окислительную [Семенович, 1964],



Ниже, в восстановленной зоне осадка, наблюдается увеличение концентраций  $\text{HCO}_3^-$ . Гидрокарбонаты в поровых водах являются прямым продуктом распада захороненного органического вещества. Генерируемая в ходе этого процесса углекислота вступает в химическое взаимодействие с минералами осадка, что приводит к образованию ионов  $\text{HCO}_3^-$  [История..., 1981]:



Степень распада органического вещества в толще осадков возрастает с увеличением глубины горизонта, в связи с чем происходит последовательное увеличение содержания гидрокарбонат-иона в поровых водах от верхних частей колонок к нижним. Итогом является постепенная замена первичных минералов коренных пород, преобладающих в поверхностных донных отложениях Байкала, на гидрослюды и смектиты, что, по последним данным, на общий химический состав осадков влияет незначительно [Гвоздков, 1998].

Значения и профили распределения концентраций сульфат-ионов в поровых водах осадков всех трех котловин также близки.

Содержание сульфат-ионов в пресных гидрокарбонатных водах Байкала невелико (5.3 мг/л) [Грачев и др., 2004]. Дефицит серы наблюдается и в донных отложениях (0.08 %) [Гвоздков, 1998]. При окислительном диагенезе максимум концентраций сульфат-ионов в поровых водах наблюдается в верхней придонной части окисленного слоя осадка, где концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  несколько выше (7—8 мг/л), чем в придонной воде озера (5.3 мг/л). Источником является разрушение серосодержащего органического вещества и окисление сульфидных минералов как поступивших, так и вновь образовавшихся [Мизандронцев, 1975; История..., 1981; Гриненко и др., 2004]. Далее, к концу окисленного слоя, расходуясь в процессе сульфатредукции, концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  снижаются на порядок, оставаясь на этом уровне до нижних горизонтов керна. Превалирующая деятельность сульфатредуцирующих бактерий по потреблению сульфатов подтверждена последними микробиологическими исследованиями [Намсараев, Земская, 2000]. Отличительной чертой сульфатредукции в байкальских осадках является практически полное отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$ . При общем низком содержании серы и высоком содержании Fe в осадках образование  $\text{H}_2\text{S}$  происходит более медленно, чем его последующее взаимодействие с  $\text{Fe}^{2+}$  [Мизандронцев, 1975]. В

результате снижение содержания сульфатов в поровой воде сопровождается черными вкраплениями и полосами гидротроилита в осадке.

Между концентрационными профилями сульфат-ионов и гидрокарбонат-ионов в поровых водах наблюдается антикорреляция ( $r = -0.70$ ), так как восстановление сульфатов также сопровождается образованием ионов  $\text{HCO}_3^-$  [Бруевич, 1978].

Концентрации хлорид-ионов в поровой воде во всех котловинах не превышают 1 мг/л. Распределение ионов хлора по глубине не коррелирует ни с другими анионами, ни с катионами.

Преобладающим катионом поровых вод является кальций, при этом отмечается высокая корреляция концентраций ионов кальция с содержанием ионов гидрокарбоната (коэффициент корреляции  $r = 0.95$ ). При выщелачивании минеральной части осадка в раствор извлекаются и щелочные, и щелочноземельные металлы, однако за счет катионного обмена  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переходят в поглощающий комплекс осадка, вытесняя из него ионы кальция, которые и накапливаются в поровой воде [История..., 1981]. Вероятно, поэтому в поверхностных осадках концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в поровой воде существенно не изменяются, их значения близки по величине к значениям концентраций этих ионов для байкальской воды. В более глубоких горизонтах осадка (St 81, Средний Байкал) с ростом минерализации в поровых водах возрастает доля натрия. Подобная закономерность, отмеченная ранее [Мизандронцев, 1975; Гранина и др., 2001], вероятно, определяется повышением доли вторичных минералов (монтмориллонита и гидрослюда) [Гвоздков, 1998; Кашик и др., 2001].

Таким образом, в пелагической зоне Южного, Среднего и Северного Байкала при спокойном осадко-накоплении поровые воды поверхностных донных отложений маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые, наследующие химический состав водной толщи озера. Тренды концентрационных профилей, построенные по данным для всех станций, в том числе разных котловин, идентичны (рис. 6). Итак, характер распределения ионного состава поровых вод по глубине осадка одинаков для всех трех котловин.

В районе приповерхностного залегания газовых гидратов (кратер влк. Маленький) кроме поровых вод, соответствующих контрольным станциям, были обнаружены высокоминерализованные (до 1200 мг/л) сульфатно-кальциевые поровые воды. Вмещающий осадок был газонасыщен, перемешан, в большом количестве содержал грязевулканическую брекчию, которая отличалась от основной массы по физико-механическим свойствам и составу глинистых частиц, что дает основания предполагать ее вынос на поверхность из более древних горизонтов осадочного чехла потоком газонасыщенной воды — флюидом [Хлыстов, 2006]. О поступлении флюида через канал свидетельствует также обнаружение древних видов диатомей рода *Tertiarius*, поступающих с флюидом из более глубоких слоев осадка. *Tertiarius* доминировали в плиоцене (2.8—2.7 млн лет до н.в.) и должны были бы располагаться на глубине осадка около 300 м [Клеркс и др., 2003]. Кроме того, в газовом составе осадков кратера влк. Маленький отмечается присутствие мантийного гелия [Matveeva et al., 2003].

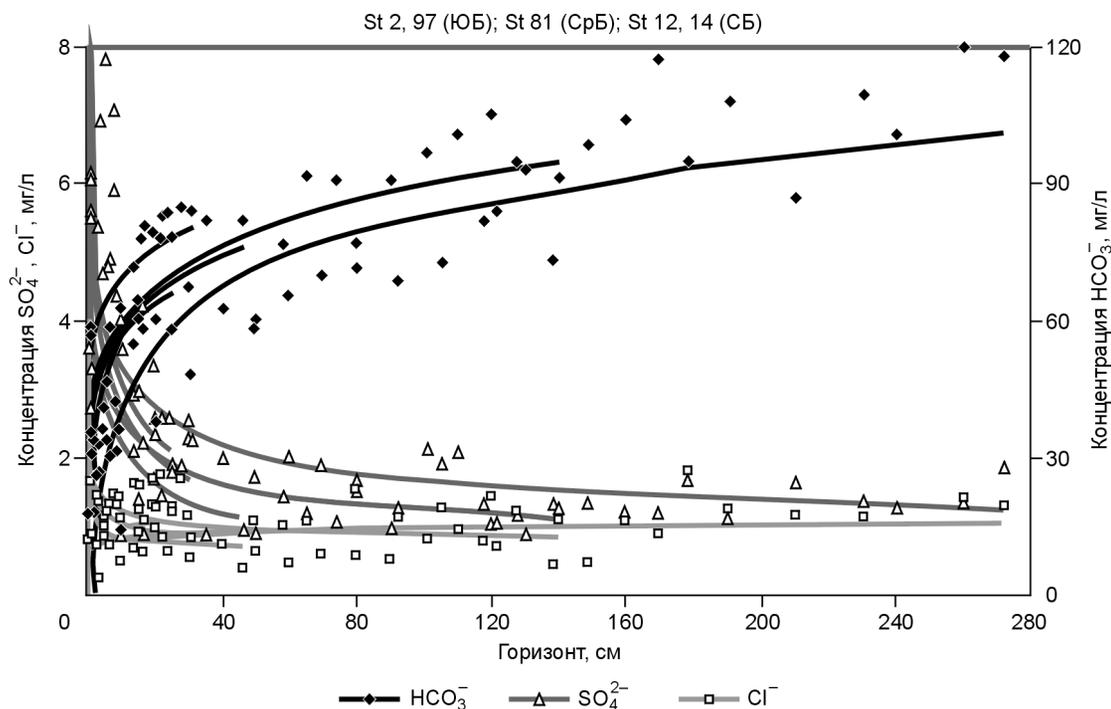
Грязевый вулкан Маленький расположен в сейсмически-активной зоне Посольского разлома [Scholz, Hutchinson, 2000; Van Rensbergen et al., 2002; Vanneste et al., 2003; Клеркс и др., 2003; Klerkx et al., 2006]. Действующие здесь напряжения растяжения и сжатия способствуют прохождению глубинных вод через осадок [Klerkx et al., 2006]. Существование такого канала (разгрузки глубинного флюида) зафиксировано методами высокоразрешающего сейсмопрофилирования и зондирования [De Batist et al., 2002]. Кроме того, над каналом регистрируется повышенный тепловой поток [Vanneste et al., 2003].

Высокоминерализованные сульфатные воды не характерны для поверхностных байкальских осадков (как показано выше), однако широко распространены в Байкальской рифтовой зоне в составе современных гидротерм [Ломоносов, 1974; Гранина и др., 2001]. Сульфатные гидротермы формируются в зоне активных разломов на больших глубинах (3—6 км) при больших давлениях и температуре в бескислородных (восстановительных) условиях [Ломоносов, 1974]. Аналогичный генезис могут иметь и высокоминерализованные сульфатные воды флюида грязевого вулкана Маленький.

Судя по характеру распределения концентраций сульфат-ионов по глубине, разгрузка флюида происходит импульсно. В противном случае высокие (и относительно стабильные) концентрации сульфат-ионов наблюдались бы по всей глубине осадка. Возможно, уровень минерализации напрямую зависит от близости к каналу разгрузки флюида.

Разгрузка флюида произошла относительно недавно, так как высокие концентрации сульфат-ионов не могут долго сохраняться в восстановительных условиях без постоянного подтока снизу. Концентрации сульфат-ионов снижаются в процессе сульфатредукции и анаэробного метанового окисления [Jørgensen et al., 2001]. Учитывая насыщенность осадка метаном (по данным А.В. Егорова, любезно предоставленным нам) и высокую активность метаноокисляющих бактерий [Шубенкова, 2006], основной расход сульфатов здесь приходится на окисление метана:





**Рис. 6. Тренды концентрационных профилей главных анионов в поровых водах донных осадков Южного, Среднего и Северного Байкала.**

Вероятно, поэтому распределение ионов  $\text{HCO}_3^-$  имеет пилообразный профиль, противостоящий с антикорреляцией ( $r = -0.61$ ) профилю  $\text{SO}_4^{2-}$ .

По литературным данным, каждый выброс грязевого вулкана в пределах одного и того же кратерного поля может выносить воды разного класса и типа [Холодов, 2006]. Это подтверждается и нашими данными. Поровая вода кернов, поднятых экспедицией 2000 г., была обогащена не сульфат-, а хлорид-ионами [Клеркс и др., 2003; Matveeva et al., 2003].

В кратере влк. Маленький в газонасыщенных осадках нами обнаружены поровые воды не только с высокой, но и с аномально низкой минерализацией. Сочетание низкой минерализации и щелочности поровых вод данных кернов с повышенной влажностью после вскрытия и газонасыщенностью, а также отличие соотношений между ионами на разных горизонтах, по нашему мнению, являются следствием присутствия в этих осадках разложившихся микровключений газовых гидратов. Поскольку при разрушении гидратов выделяется чистая вода, поровые воды вмещающих пород разбавляются. Таким образом, низкая минерализация поровых вод (в том числе щелочность как основной компонент поровых вод байкальских осадков), отмеченная ранее [Granina et al., 2000] и неоднократно подтвержденная нами, вероятно, может рассматриваться как один из признаков наличия газогидратов в осадках пресноводного водоёма.

Керны, вмещающие прослойки газогидратов, также содержали маломинерализованную гидрокарбонатно-кальциевую поровую воду. Концентрации ионов в поровых водах были практически идентичны на всех горизонтах кернов, однако в смежных с гидратами интервалах отмечалось повышение концентраций по всем ионам на 30—50 %. Подобное обогащение возникает при образовании газовых гидратов, когда чистая вода мигрирует к фронту гидратообразования из поровой воды близлежащих отложений [Гинсбург, Соловьев, 1994]. Из-за трудности отделения газовых гидратов от осадка (гидраты содержат 15—50 мас.% породы) вода, полученная при разложении газовых гидратов, кроме „чистой гидратной“ воды, частично содержит и поровую воду включенных в гидрат осадков. Другими словами, вода, полученная при разложении газовых гидратов, содержит информацию о той воде, из которой гидрат образовался. Так, по нашим данным 2004 г. (см. таблицу), исходя из низких значений ионов и их сохранившихся соотношений, можно предположить, что в данном случае газовые гидраты образовались из окружающей маломинерализованной поровой воды фильтрующимся потоком газа. По данным же 2002 г., гидратная вода (по отношению к окружающей поровой воде) обогащена ионами хлора, кальция и сульфата. Учитывая, что гидратная вода содержит значительную долю чистой воды, эти газовые гидраты сформировались

из высокоминерализованной воды, ранее привнесенной грязевулканическим флюидом, о чем говорит высокое содержание ионов хлора, не характерное для поровых вод осадков Байкала.

Поровые воды осадков подводной возвышенности Посольская банка гидрокарбонатно-кальциевые маломинерализованные, как и поровые воды глубоководных осадков. Однако выявлены повышенные концентрации сульфат-ионов, не характерные для поровых вод байкальских осадков. Расположение подводной возвышенности в той же зоне активного разлома, что и вулкан Маленький, наводит на мысль о едином источнике сульфатов — глубинном флюиде, неравномерное и разновременное просачивание вод которого зависит, вероятно, от проницаемости осадков во время сейсмической активности. В пользу этого довода говорят повышенные содержания микроэлементов в пробах, где регистрировалось повышенное содержание сульфат-ионов (мг/л): Al — 1.5; Fe, Mn — 0.8; Br, I — 0.7; Ba, Ti, Mo, W — десятки доли мг/л; La, Ge, Nd, Cd, Zr, Ag, Se — сотые доли мг/л.

Итак, приведенные выше материалы выявляют особенности химического состава поровых вод донных осадков различных районов Байкала. В районах пелагической зоны Южного, Среднего и Северного Байкала при спокойном осадконакоплении поровые воды маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые, наследующие химический состав водной толщи озера. Характер распределения ионного состава поровых вод по глубинам идентичен для всех трех котловин. Поровые воды донных осадков Посольской банки, расположенной в зоне разломов и тектонических подвижек, также маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые. Однако выявлены сульфатные аномалии, свидетельствующие о существовании подтоков глубинных вод по трещинам и проницаемым зонам, которые, в свою очередь, определяют различные био- и геохимические процессы. Химический состав поровых вод донных осадков района приповерхностного залегания газовых гидратов значительно отличается от районов со спокойным осадконакоплением и района Посольской банки. Для этого района характерны поровые воды как маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые, так и высокоминерализованные сульфатно-кальциевые. Отличительной особенностью является также и неравномерное пространственное распределение поровых вод различного ионного состава. Вероятно, данные поровые воды формируются при смешении вод высокоминерализованного газонасыщенного флюида, маломинерализованных нормальных поровых вод осадков и воды, участвующей в образовании и диссоциации газовых гидратов. Более подробному изучению процессов флюидодинамики будут посвящены наши дальнейшие исследования, которые будут способствовать углублению представлений о механизме гидратообразования в осадках пресноводного водоёма.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были проведены исследования поровых вод донных отложений различных районов оз. Байкал. Определены наиболее характерные концентрационные профили распределения главных ионов, отражающие диагенетические процессы байкальских осадков. В районах со спокойным осадконакоплением, при отсутствии разломов и подтоков, химический состав поровых вод осадков всех трех котловин озера наследует состав воды Байкала, отличающегося стабильным во времени и пространстве химическим составом водной толщи.

Изменения в составе поровых вод маркируют общие природные аномалии, такие как наличие разломов, тектонических подвижек, подтоков по проницаемым зонам.

В районах приповерхностного залегания газовых гидратов подробными многолетними исследованиями выявлены аномалии состава поровых вод, определен характер их проявлений. Установлено, что аномалии связаны с разгрузкой глубинных грязевулканических флюидов. Воды выбросов грязевых вулканов отличаются между собой по минерализации, ионному составу и характеру поступления, что, в свою очередь, определяет различие в процессах гидратообразования и в составе самих газовых гидратов.

Работа поддержана РФФИ (грант 03-05-65289), интеграционными проектами СО РАН № 147 и 58, грантом СО РАН для поддержки молодых ученых, а также программой Президиума РАН 13.8.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Атлас Байкала. 2-е изд. М., РАН. Федеральная служба геодезии и картографии России, 1993, 160 с.
- Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // ЖАХ, 1999, т. 54, № 9, с. 962—965.
- Брусевич С.В. Проблемы химии моря. М., Наука, 1978, 335 с.
- Вологина Е.Г., Штурм М., Воробьева С.С., Гранина Л.З., Тошаков С.Ю. Особенности осадконакопления в озере Байкал в голоцене // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (5), с. 407—421.
- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. СПб., ВНИИокеангеология, 1994, 200 с.

**Гвоздков А.Н.** Геохимия современных донных осадков озера Байкал: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, Ин-т геохимии СО РАН, 1998, 26 с.

**Гранина Л.З.** Закономерности изменения щелочности иловых растворов Байкала // XXIX Всесоюзное гидрохимическое совещание (Ростов-на-Дону, 28—30 октября, 1987). Ростов-на-Дону, 1987, с. 133—134.

**Гранина Л.З., Каллендер Е., Ломоносов И.С., Мац В.Д., Голобокова Л.П.** Аномалии состава поровых вод донных осадков Байкала // Геология и геофизика, 2001, т. 42(1—2), с. 362—372.

**Грачев М.А., Домышева В.М., Ходжер Т.В., Коровякова И.В., Голобокова Л.П., Погодаева Т.В., Верещагин А.Л., Гранин Н.Г., Гнатовский Р.Ю., Косторнова Т.Я.** Глубинная вода озера Байкал — природный стандарт пресной воды // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 417—429.

**Гриненко В.Я., Волков И.И., Устинов В.И., Кокрятская Н.М.** Изменение значений  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  по глубине осадков Белого моря // XVII симпозиум по геохимии изотопов. М., 2004, с. 74—75.

**Дзюба А.А., Кулагина Н.В., Богатырева Т.Ю., Исаев В.П., Коновалова Н.Г., Ломоносов И.С.** Ископаемые соленые озера и их разрушение в дельте Селенги // География и природные ресурсы, 2001, № 3, с. 61—65.

**История больших озер Центральной Субарктики** / Ред. Г.И. Галазий. Новосибирск, Наука, 1981, 137 с.

**Кашик С.А., Ломоносова Т.К., Филева Т.С.** Генетические типы глинистых минералов в донных отложениях Южной котловины озера Байкал // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 164—174.

**Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В., Хлыстов О.М., Намсараев Б.Б., Дагурова О.П., Голобокова Л.П., Воробьева С.С., Погодаева Т.В., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Пономарчук В.А., Шоджи Х., Мазуренко Л.Л., Каулио В.В., Соловьев В.А., Грачев М.А.** Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // Докл. РАН, 2003, т. 393, № 6, с. 822—826.

**Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Гнилуша В.А., Горегляд А.В., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Каваи Т., Иошида Н., Дучков А.Д., Пономарчук В.А., Конторович А.Э., Бажин Н.М., Махов Г.А., Дядин Ю.А., Кузнецов Ф.А., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Смоляков Б.С., Мандельбаум М.М., Железняков Н.К.** Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // Докл. РАН, 1998, т. 362, № 4, с. 541—543.

**Ломоносов И.С.** Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Наука, 1974, 166 с.

**Мизандронцев И.Б.** К геохимии грунтовых растворов // Динамика Байкальской впадины. Новосибирск, Наука, 1975, С. 203—230.

**Намсараев Б.Б., Земская Т.И.** Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал „Гео“, 2000, 158 с.

**Семенович Н.И.** Исследование окислительно-восстановительного потенциала и активной реакции донных отложений Ладожского озера // Элементы режима Ладожского озера. М., Наука, 1964, с. 45—56.

**Фомин Г.С.** Вода. Контроль химический, бактериальный и радиационной безопасности по международным стандартам. М., Изд-во Протектор, 2000, 840 с.

**Хлыстов О.М.** Новые находки скоплений газовых гидратов озера Байкал // Четвертая Верещагинская Байкальская конференция (Иркутск, 26 сентября—1 октября, 2005). Иркутск, 2005, с. 208—209.

**Хлыстов О.М.** Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 979—981.

**Холодов В.Н.** О природе грязевых вулканов. Неофициальный сайт геологического факультета МГУ, 2006. <http://geo.com.ru/db/msg.htm/?uri...>

**Шубенкова О.В.** Биоразнообразие микробного сообщества районов залегания газовых гидратов и бухты Фролиха озера Байкал: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, БГУ, 2006, 25 с.

**De Batist M., Klerkx J., Van Rensbergen P., Vanneste M., Poort J., Golmshtok A., Kremlev A., Khlystov O., Krinitsky P.** Active hydrate destabilization in Lake Baikal, Siberia? // Terra Nova, 2002, v. 14(6), p. 436—442.

**Granin L.Z., Golobokova L.P., Zemskaya T.I., Khlystov O.M., Granin N.G., Baikal-2000 Team.** Geochemical characteristic of the surface sediments in the region of gas hydrates occurrence in Southern Lake Baikal // VI Intern. Conf. Gas in Marine Sediments (St. Petersburg, September 5—9, 2000). St. Petersburg, 2000, p. 37—39.

**Jørgensen B., Weber A., Zopfi J.** Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments // Deep-Sea Research, 2001, v. 48, p. 2097—2121.

**Hutchinson D.R., Golmshtok A.S., Zonenshain L.P., Moore T.C., Scholz C.A., Klitgord K.D.** Depositional and tectonic framework of the rift basin of Lake Baikal from multichannel seismic data // *Geology*, 1992, v. 20, p. 21—30.

**Killworth P.D., Carmack E.C., Weiss R.F., Matear R.** Modeling deep-water renewal in Lake Baikal // *Limnol. Oceanogr.*, 1996, v. 41, p. 1521—1538.

**Klerkx J., Hus R., De Batist M., Khlystov O., Van Rensbergen P., Poort J.** The structural control of the methane venting area at the southern basin of Lake Baikal, Siberia // VI Intern. Conf. Gas in Marine Sediments (St Petersburg, September 5—9, 2000). St Petersburg, 2000, p. 56.

**Klerkx J., De Batist M., Poort J., Hus R., Van Rensbergen P., Khlystov O., Granin N.** Tectonically controlled methane escape in Lake Baikal // *Advances in the geological storage of carbon dioxide. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences*, 2006, v. 65, p. 203—219.

**Manual** for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC — Report/95/0-7726/ June. 1995, p. 176.

**Matveeva T.V., Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Klerkx J., Kaulio V.V., Prasolov E.M.** Gas hydrate accumulation in the subsurface sediments of Lake Baikal (eastern Siberia) // *Geo-Mar Lett.*, 2003, v. 23, p. 289—299.

**Scholz V.A., Hutchinson D.R.** Stratigraphic and structural evolution of the Selenga Delta Accommodation zone, Lake Baikal Rift, Siberia // *Int. J. Earth Sci.*, 2000, v. 89, p. 212—228.

**Scholz C.A., Klitgord K.D., Hutchinson D.R.** Results of 1992 seismic reflection experiment in Lake Baikal // *EOS (Transactions, American Geological Union)*, 1993, v. 74, p. 465—470.

**Vanneste M., Poort J., De Batist M., Klerkx J.** Atypical heat flow near gas hydrate irregularities and cold seeps in the Baikal Rift Zone // *Marine and Petroleum Geology*, 2003, v. 19, p. 1257—1274.

**Van Rensbergen P., De Batist M., Klerkx J., Hus R., Poort J., Vanneste M., Granin N., Khlystov O., Krinitsky P.** Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused a dissociation of gas hydrates in Lake Baikal // *Geology*, 2002, v. 30(7), p. 631—634.

*Рекомендована к печати 19 марта 2007 г.  
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию 27 февраля 2006 г.,  
после доработки — 21 февраля 2007 г.*