

УДК 553.981;552.578.1;550.42

МЕТАН С АНОМАЛЬНО ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ $\delta^{13}\text{C}$ И δD ИЗ ПРИБРЕЖНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

© 2020 г. Г. В. Калмычков^а*, А. Nachikubo^б, Б. Г. Покровский^в**,
Н. Minami^б, S. Yamashita^б, О. М. Хлыстов^д

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

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

^вГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^дЛимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: gkalm@igc.irk.ru

**e-mail: pokrov@ginras.ru

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 11.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Изучен компонентный состав и изотопные характеристики ($\delta^{13}\text{C}$, δD) углеводородных газов из термальных источников Котельниковский, Змеиный и Горячинск, расположенных в прибрежной зоне озера Байкал. Наибольший интерес представляет расположенный на восточном берегу источник Змеиный, в метане которого установлены аномально высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ – до +11‰ и δD – до +267‰. Показано, что они являются результатом фракционирования изотопов углерода и водорода в процессе окисления микробного метана. Значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -40.2\%$ в источнике Горячинск формально можно рассматривать как признак термогенного происхождения метана, однако более вероятным представляется модификация изотопного состава углерода в этом источнике вследствие окисления метана. В качестве примеси газ источника Горячинск содержит этан микробного происхождения. Типичные для газов микробного происхождения изотопные характеристики, не искаженные вторичным окислением ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -61.5\%$; $\delta\text{D}-\text{C}_1 = -230.2\%$; $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2 = -56.6\%$) установлены в источнике Котельниковский на северо-западе Байкала.

Ключевые слова: Байкальская рифтовая зона, азотные термы, углеводородные газы, окисление метана.

DOI: 10.31857/S0024497X20040035

Термальные источники широко распространены на территории Байкальской рифтовой зоны (БРЗ). В настоящее время изучен их газовый состав и основные гидрологические и гидрохимические характеристики [Ломоносов, 1974; Борисенко, Замана, 1978], изотопный состав водорода и кислорода термальных вод [Замана, 2012], изотопный состав сульфидной и сульфатной серы [Замана и др., 2010], изотопный состав гелия в газовой фазе [Поляк и др., 1992; Поляк, 2000; Плюснин и др., 2013]. В монографии Б.Б. Намсараева с соавторами [Намсараев и др., 2007] описано также микробное сообщество некоторых гидротерм.

Вместе с тем, особенности изотопного состава метана, позволяющие определить его генезис в термах БЗР, изучены фрагментарно. В работе [Поляк и др. 1992], приводится значение $\delta^{13}\text{C}$ метана из скважины, вскрывшей термальные воды метанового типа в поселке Жемчуг (Тункинский район, Республика Бурятия), а в работе [Калмыч-

ков и др., 2006] определен изотопный состав углерода в метане из трех термальных источников азотного типа. Подобная ситуация отчасти связана с низкими концентрациями метана в газах азотных терм БЗР. Однако в последние годы появилась возможность получения более полной изотопной характеристики метана и его гомологов, связанная, в частности с измерением, наряду с $\delta^{13}\text{C}$, величины δD в метане. В настоящем сообщении приведены результаты, изучения изотопных характеристик метана, присутствующего в термальных источниках азотного типа Котельниковском, Змеином и Горячинск.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСТОЧНИКОВ

Термальные источники Котельниковский, Змеиный и Горячинск расположены в прибрежной полосе озера Байкал (рис. 1). Они относятся к азотным термам, наиболее широко распространенным в пределах БЗР [Ломоносов, 1974], кото-

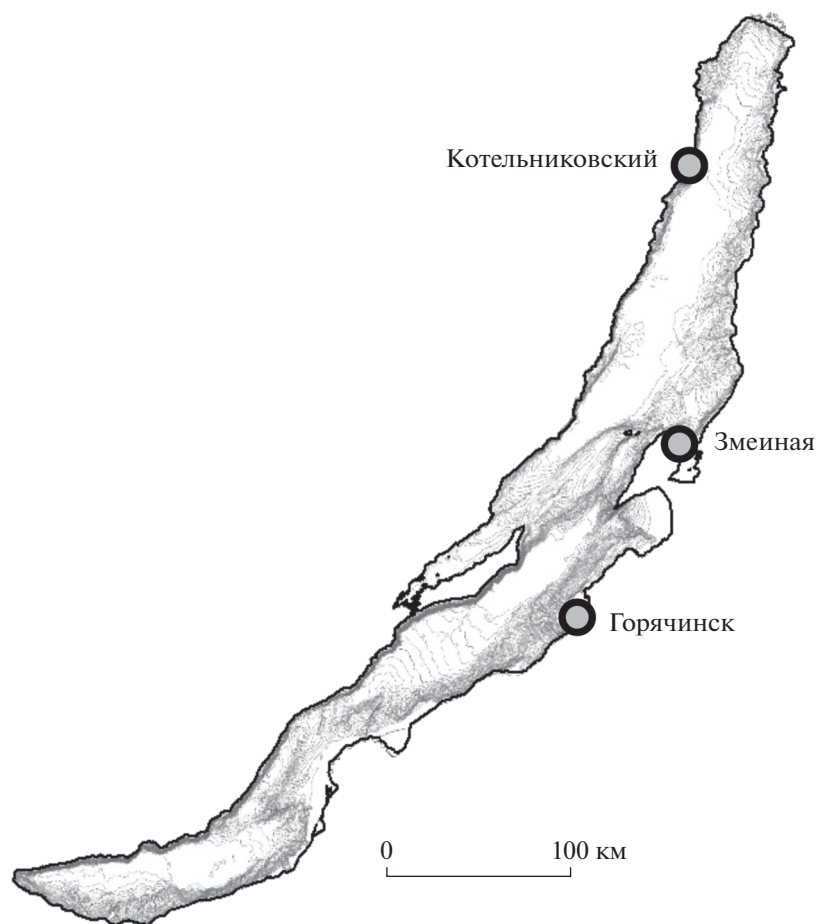


Рис. 1. Схема расположения исследованных термальных источников.

рые формируются за счет инфильтрационных вод, циркулирующим по сейсмоактивным разломам и оперяющим эти разломы трещинам (см. например [Борисенко, Замана, 1968]). Согласно оценкам В.А. Голубева [Голубев, 2007], основанным на геотермометрии, глубина формирования термальных вод в этих источниках 5.2, 3.7 и 4.2 км соответственно.

Химический состав термальной воды в исследованных источниках приведен в табл. 1. Данные для источников Котельниковский и Змеиный заимствованы из работы [Sklyagov et al., 2015], а для источника Горячинск — из работы [Плюснин и др., 2013]. Вода в источниках Змеиный и Горячинск содержит сероводород.

Источник Котельниковский находится на северо-западном побережье оз. Байкал, в северной части одноименного мыса. Температура в естественном выходе термальной воды достигает 71°C. В настоящее время источник каптирован скважиной (температура воды 80°C), из которой был отобран образец газа.

Термальный источник Змеиный находится на берегу одноименной бухты, на полуострове Святой Нос. Температура воды 40–45°C. На берегу, в 10–15 м от уреза воды в бухте, источник имеет два выхода термальных вод (ЗМ-1 и ЗМ-2), которые каптированы деревянными срубам (ваннами). Пузырьковая разгрузка газа наблюдается только в ванне ЗМ-1, причем выделение пузырей происхо-

Таблица 1. Химический состав воды в исследованных термальных источниках, мг/л

Источник	pH	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
Котельниковский	9.2	111.9	10.04	31	20	2.6	0.1	3.49	62.1
Змеиный	8.28	76.6	24.10	140	11.15	1.4	0.1	2.54	122.9
Горячинск	9.7	21	14.8	245.7	3	8.1	0.1	2	129

Таблица 2. Характеристика углеводородных газов в исследованных термальных источниках

Источник	C ₁ , об. %	Состав УВГ, об. %			C ₁ /(C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C, ‰ PDB		δD-C ₁ , ‰ VSMOW
		C ₁	C ₂	C ₃		C ₁	C ₂	
Котельниковский	6.65	99.830	0.150	0.0172	609	-61.5	-56.6	-230.2
Змеиный (ЗМ-1)	0.31	99.90	0.0537	0.0076	1632	11.0	6.1	267.0
Змеиный (ЗМ-2)	25.23	99.998	0.002	0.0002	55062	-60.9		-423.8
Змеиный (ЗМ-3)	0.47	99.934	0.058	0.0076	1514	1.2	5.4	170.8
Змеиный (ЗМ-4)	0.44	99.931	0.059	0.0097	1452	3.1	3.8	226.0
Змеиный (ЗМ-5)	0.09	99.960	0.004	0.0030	2299	-29.7		-68.2
Горячинск	0.13	99.850	0.149	0.0042	651	-42.3	-60.5	-48.5

дит периодически, по мере накопления газа в илисто-песчаном осадке на дне ванны. Пузыри газа выделяются также на берегу у уреза воды (ЗМ-3, ЗМ-4) и в воде в 10–15 м от берега (ЗМ-5). В ванне ЗМ-2 пузыри газа выделяются из осадка только при его перемешивании.

Источник Горячинск расположен на восточном побережье Байкала. Температура воды достигает 55°C. Образцы газа были отобраны из скважины, пробуренной около источника.

Основным компонентом газа в исследованных источниках является азот. Состав и изотопные характеристики углеводородных газов (УВГ) приведены в табл. 2. Основным компонентом УВГ является метан (C₁). Гомологи представлены этаном (C₂) и пропаном (C₃). Бутан присутствует в следовых количествах.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химический состав газов был определен с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-14B, снабженного насадочной колонкой Shimadzu Sunpak-S, а также детектором теплопроводности (TCD) и пламенно-ионизационным детектором (FID), соединенными последовательно. Для определения изотопного состава углерода и водорода в пробах газа, был использован комплекс аппаратуры корпорации Thermo Fisher Scientific, включающий масс-спектрометр CF-IRMS, DELTAplus XP, газовый хроматограф Trace GC и реактор GC-C/TC III. Газовый хроматограф был укомплектован капиллярной колонкой Sigma-Aldrich Carboxen-1006 PLOT (длина 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина пленки 15 μm). Для анализа газовых смесей с низким содержанием метана использовалась также капиллярная колонка Sigma-Aldrich Carboxen-1010 PLOT (длина 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина пленки 15 μm), которая обеспечивает лучшие возможности для отделения углеводороды от воздуха. Значения δ¹³C и δD приводятся в промилле относительно стандартов V-PDB

и V-SMOW, для привязки к которым использованы соответственно стандарты NIST RM8544 (NBS19) и NIST RM8561 (NGS3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Более 40 лет назад была опубликована генетическая классификация метана, основанная на особенностях изотопного состава углерода и соотношения метана с его гомологами [Bernard et al., 1976]. Согласно этой классификации, которая в дальнейшем претерпела незначительные уточнения (см. например [Whiticar, 1999; Milkov, Etiope, 2018]), выделяется: а) низкотемпературный биогенный (микробный) метан, который характеризуется значениями δ¹³C от -55 до -80‰ и величиной отношения C₁/(C₂ + C₃) > 1000; б) термогенный метан, с более высокими значениями δ¹³C (от ~ -20‰ до -50‰) и с высоким содержанием гомологов (величина отношения C₁/(C₂ + C₃) < 100).

Значение δD микробного метана варьирует от -400 до -150‰, а термогенного – от -275 до -100‰ [Whiticar, 1999]. В абиогенном метане, как правило, значение δ¹³C > -30‰, а вариации δD лежат в пределах от -419 до -100‰ (см., например, [Ni, Dai, 2009]).

Судя по изотопному составу углерода, газ в источнике Котельниковский (δ¹³C-C₁ = -61.5‰; δ¹³C-C₂ = -56.6‰; δ¹³C-C₃ = -34.6‰) имеет микробное происхождение [Whiticar, 1999], а относительно высокие значения δD = -230‰ позволяют предполагать, что его образование в основном было связано с восстановлением CO₂ [Whiticar, 1999].

В газе источника Котельниковский величина отношения C₁/(C₂ + C₃) = 609, что несколько ниже, чем в типичном микробном газе [Bernard et al., 1976; Whiticar, 1999]. Это может свидетельствовать о присутствии в метане примеси термогенного газа. Однако авторы более поздней рабо-

ты [Milkov, Etiope, 2018] существенно расширили поле микробного метана на диаграмме $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1-\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$, и, согласно этой новой схеме, метан в источнике Котельниковский может иметь исключительно микробное происхождение. В термальных источниках микробный метан образуется при участии термофильных метаногенов, которые жизнеспособны до температур 80–88°C [Liu, Whitman, 2008]. Ранее газ в источнике Котельниковский был опробован в естественном выходе термальной воды [Калмычков и др., 2006]. Измеренные в газе значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ (–64.2‰) согласуются с характеристиками газа из скважины, пробуренной недалеко от источника (см. табл. 2).

Широкие вариации содержания УВГ и изотопных составов углерода и водорода выявлены в источнике Змеиный. В местах пузырьковой разгрузки газа в этом источнике концентрация метана не превышает 0.47%, гомологи содержатся в небольших количествах ($\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) = 1452-2229$), а метан характеризуется аномально высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ – до 11.0‰ и δD – до 267‰; положительные величины $\delta^{13}\text{C}$ (3.8–6.1‰) установлены также в этане (см. табл. 2). Аномально высокие величины $\delta^{13}\text{C}$ метана этого источника воспроизводятся в пробах, отобранных в разное время и проанализированных в разных лабораториях и на разном оборудовании. В лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН для метана из ванны ЗМ-1 было получено значение $\delta^{13}\text{C} = +12.3‰$ (Калмычков, Покровский, неопубликованные определения 2012 г.); близкие величины $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ – до +13‰ приводятся в работе [Яковлев и др., 2019].

Вместе с тем, в образце газа ЗМ-2, который был отобран при перемешивании осадка в ванне, зафиксирована самая высокая, по сравнению со всеми исследованными источниками, концентрация метана (25.23%), а также очень низкое содержание гомологов и типичные для микробного метана изотопные составы углерода ($\delta^{13}\text{C} = -60.9‰$) и водорода ($\delta\text{D} = -423.8‰$). Метан с подобными изотопными характеристиками мог образоваться в процессе ферментации метилированных субстратов (methyl type fermentation) [Milkov, Etiope, 2018]. Такой газ, на наш взгляд, формируется непосредственно в осадках ванны ЗМ-2.

В источнике Горячинск газ был отобран из скважины и содержал небольшое количество метана (0.17%). Значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ (–40.2‰) является типичным для термогенного газа, но в качестве примеси термогенный метан содержит этан микробного происхождения ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2 = -53.8‰$) [Milkov, 2005], причем в значительном количестве ($\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) = 685$). Газ, отобранный ранее в

местах пузырьковой разгрузки на территории курорта Горячинск [Калмычков и др., 2006] содержал значительно больше метана – до 3%, характеризовался существенно иным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -24‰$) и содержал меньшее количество гомологов ($\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) = 2043$).

Изотопные характеристики газа, зафиксированные в источниках Змеиный и Горячинск, не характерны ни для одного из известных генетических типов метана [Whiticar, 1999; Etiope, Sherwood Lollar, 2013]. Подобный газ мог образоваться только в результате “рэлеевского истощения” исходного источника-резервуара, которое сопровождается изотопным фракционированием между остаточной и удаляемой фазами. По мнению авторов работы [Яковлев и др., 2019], такими фазами могут быть растворенный и газообразный метан, однако в настоящее время нет никаких данных, свидетельствующих о фракционировании изотопов углерода между этими фазами. Этот процесс представляется маловероятным также и из-за относительно низкой растворимости метана. Мы полагаем, что значительно более вероятным является “рэлеевский процесс”, в ходе которого фракционирование осуществляется при окислении метана с образованием CO_2 , обедненного ^{13}C , и воды, обедненной D, а остаточный метан, таким образом, обогащается тяжелыми изотопами углерода и водорода.

В настоящее время установлено, что такого рода эффекты сопровождают как биогенное, так и абиогенное окисление метана [Coleman et al., 1981; Kiyosu et al., 1996; Kinnaman et al., 2007]. Обогащение растворенного в воде метана изотопом ^{13}C зафиксировано вблизи морских гидротермальных плюмов [Cowen et al., 2002; Gamo et al., 2010] и в некоторых озерах [Nishimura et al., 1999; Cadieux et al., 2016]. В газопрооявлениях Греции процессами микробного окисления объясняются чрезвычайно высокие ($\delta^{13}\text{C}$ до +45‰ и δD до +301‰) значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ и $\delta\text{D}-\text{C}_1$ [Daskalorouliou et al., 2018]. В результате абиогенного окисления метан достигает положительных значений δD (+124‰) в грязевом вулкане Homorod [Etiope et al., 2011].

Возможность потребления метана аэробными метанотрофами в грунтах источников Змеиный и Горячинск показана в работе [Зеленкина и др., 2009]. Этот процесс протекает и внутри самих источников, в приповерхностных горизонтах, где в термальной воде в результате смешивания с грунтовыми или поверхностными водами появляется кислород. Вероятно, на более глубоких горизонтах происходит и анаэробное окисление метана.

Степень окисления метана в источнике Змеиный существенно выше, чем в источнике Горя-

чинск, что может быть связано с различной температурой термальной воды. Кроме того, в источнике Змеиный наряду с метаном происходит также и окисление этана, о чем свидетельствуют высокие положительные значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2$ (см. табл. 2). В источнике Горячинск этан практически не окислен или окислен незначительно.

На основании имеющихся данных сложно восстановить изотопные характеристики исходного метана в источниках Змеиный и Горячинск и провести его генетическую типизацию. В термальных источниках возможно образование как метана биогенного происхождения (микробный, термогенный), так и абиогенного метана, который образуется в результате дегазации мантии или в химических процессах, протекающих без участия органического вещества (см., например, [Ni, Dai, 2009]).

Образование абиогенного метана в исследованных источниках Змеиный и Горячинск маловероятно. Прежде всего, если предположить, что мантийный метан существует, то значения $\delta^{13}\text{C}$ такого метана должны быть близкими к значениям $\delta^{13}\text{C}$ мантийного углерода (около -5‰). Данные по изотопному составу гелия азотных терм ВЗР [Поляк 2000; Плюснин и др., 2013] свидетельствуют об отсутствии интенсивного поступления мантийного газа в термальные воды, а средние значения температуры, рассчитанные по двум геотермометрам, даже на глубине формирования термальных вод составляют всего 95 и 107°C соответственно [Голубев, 2007]. Для абиогенного синтеза метана в земной коре, как правило, требуются более высокие температуры [Tapan et al., 2007; Etiope, Sherwood Lollar, 2013].

По нашему мнению, исходный газ в источниках Горячинск и Змеиный имел микробное происхождение и по своим изотопным характеристикам был близок к метану, который в настоящее время присутствует в термальном источнике Котельниковский. Об этом, в частности, свидетельствует типичное для микробного газа значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2$ в источнике Горячинск (см. табл. 2). Низкое значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2$ в источнике Горячинск также не позволяет предположить образование значительного количества термогенного метана. В противном случае за счет смешения термогенного метана, который в качестве примеси содержит большое количество этана, и микробного газа значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2$ в источнике Горячинск было бы существенно выше.

Если считать исходный газ близким по изотопному составу метану источника Котельниковский, то при микробном окислении такого газа (коэффициент фракционирования 1.056 для углерода и 1.2 для водорода) [Coleman et al., 1981] вполне возможно достичь значений $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ и

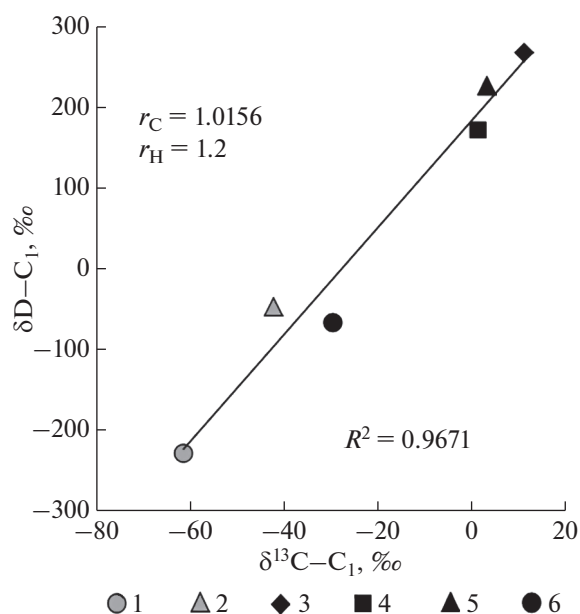


Рис. 2. Соотношение $\delta^{13}\text{C}$ и δD в метане исследованных термальных источников. 1 – Котельниковский; 2 – Горячинск; 3 – ЗМ-1; 4 – ЗМ-3; 5 – ЗМ-4; 6 – ЗМ-5.

$\delta\text{D}-\text{C}_1$ зафиксированных в источниках Змеиный и Горячинск (рис. 2).

Вместе с тем, содержание гомологов метана в газе из источника Змеиный существенно ниже, чем в газе источника Котельниковский (см. табл. 2), хотя при окислении метана содержание его гомологов должно возрастать. Об этом свидетельствует, например, диаграммы в координатах $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) - \delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$, приведенные в работах [Whiticar, 1999; Milkov, Etiope, 2018]. Однако в источнике Змеиный происходит окисление как метана, так и этана (см. табл. 2), вследствие этого их концентрации в газе снижаются, что может привести к высоким значениям отношения $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$.

Для того, чтобы получить зафиксированные в источниках Змеиный и Горячинск значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ и $\delta\text{D}-\text{C}_1$, необходимо окислить примерно 95 и 60% исходного метана, соответственно. Маловероятно, что такое значительное количество газа может быть окислено аэробными метанотрофами в приповерхностных горизонтах источников, а также в осадке на дне ванны ЗМ-1. Если бы окисление происходило непосредственно в осадках источника Змеиный, следы модификации изотопных составов углерода и водорода присутствовали бы и в газе из ванны ЗМ-2, чего не наблюдается.

Таким образом, окисление метана, на наш взгляд, происходит в основном в анаэробных условиях, на глубоких горизонтах. Непрямым доказательством подобных процессов может слу-

жить присутствие сероводорода в источниках Горячинск и Змеиный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Азотные термальные источники прибрежной полосы озера Байкал содержат небольшое количество метана, характеризующегося исключительно широкими вариациями величин $\delta^{13}\text{C}$ (от -61.5 до $+11.0\text{‰}$) и δD (от -423.8 до 267.0‰). На основании проведенных исследований и анализа литературных данных, сделан вывод об одинаковом происхождении УВГ, во всех термальных источниках, связанном с микробной деструкцией органического вещества. В своем исходном “первоначальном” виде газ, образовавшийся в микробных процессах, в настоящее время представлен только в источнике Котельниковский ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -61.5\text{‰}$; $\delta\text{D}-\text{C}_1 = -230.2\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2 = -56.6\text{‰}$). В термальных источниках Змеиный и Горячинск зафиксировано заметное обогащение УВГ тяжелыми изотопами углерода и водорода, что является результатом фракционирования в процессах окисления микробного метана. Наиболее явно результат этих процессов проявлен в источнике Змеиный, в котором установлены крайне редко встречающиеся в метане положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ — до $+11\text{‰}$ и δD — до $+267\text{‰}$. В закрытых системах подобная существенная модификация исходных изотопных характеристик метана обычно описывается моделью “рэллеевского исчерпания”. Однако горячие источники не являются закрытой системой. Установленный эффект, очевидно, скорее следует связывать с динамическим дефицитом метана, диффундирующего в зону окисления, при котором скорость окисления метана превосходит скорость его генерации.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту ИГХ СО РАН IX.127.1.2. (№ 0350-2019-0004), а также проектов ЛИИ СО РАН № 0345-2019-0007, РФФ № 18-17-00245 (обработка результатов) и проекта № 26303021 Японского общества содействия развитию науки (JSPS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1978. 163 с.

Голубев В.А. Кондуктивный и конвективный вынос тепла в Байкальской рифтовой зоне. Новосибирск: “Гео”, 2007. 222 с.

Замана Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с по-

зиций взаимодействия в системе вода–порода // ДАН. 2012. Т. 442. № 1. С. 102–106.

Замана Л.В., Аскарлов Ш.А., Борзенко С.В. и др. Изотопы сульфидной и сульфатной серы в азотных термах Бантовской группы (Байкальская рифтовая зона) // ДАН. 2010. Т. 435. № 3. С. 369–371.

Зеленкина Т.С., Ешинимеев Б.Ц., Дагурова О.П. и др. Аэробные метанотрофы прибрежных гидротерм озера Байкал // Микробиология. 2009. Т. 78. № 4. С. 545–551.

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

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

Намсараев Б.Б., Хахинов В.В., Гармаев Е.Ж., Бархуртова Д.Д. и др. Водные системы Баргузинской котловины. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2007. 154 с.

Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л. и др. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 5. С. 647–664.

Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Толстихин И.Н. и др. Изотопы гелия во флюидах Байкальской рифтовой зоны // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 10. С. 18–33.

Поляк Б.Г. Изотопы гелия в подземных флюидах Байкальского рифта и его обрамления (к геодинамике континентального рифтогенеза) // Российский журнал наук о Земле. 2000. Т. 2. № 2.

Яковлев Д.В., Прасолов Э.М., Петров В.В., Хабарова А.А. Изотопно сверхтяжелый углерод метана в газах гидротерм полуострова Святой Нос // XXII симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова (29–31 октября 2019 г., ГЕОХИ РАН, г. Москва). Расширенные тезисы докладов. М.: Акварель, 2019. С. 542–555.

Bernard V.B., Brooks J.M., Sackett W.M. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V. 31. № 1. P. 48–54.

Cadioux S.B., White J.R., Sauer P.E. et al. Large fractionations of C and H isotopes related to methane oxidation in Arctic lakes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 187. P. 141–155.

Coleman D.D., Risatti J.B., Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methanoxidizing bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 1033–1037.

Cowen J.P., Wen X., Popp B.N. Methane in aging hydrothermal plumes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 20. P. 3563–3571.

Daskalopoulou K., Calabrese S., Grassa F. et al. Origin of methane and light hydrocarbons in natural fluid emissions: A key study from Greece // Chem. Geol. 2018. V. 479. P. 286–301.

Etiopie G., Baciu C.L., Schoell M. Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from the Homorod seep (Romania) // Chem. Geol. 2011. V. 280. № 1–2. P. 89–96.

Etiopie G., Sherwood Lollar B. Abiotic methane on Earth // Rev. Geophys. 2013. V. 51. № 2. P. 276–299.

- Gamo T., Tunogai U., Ichibayashi S., Chiba H. et al.* Microbial carbon isotope fractionation to produce extraordinarily heavy methane in aging hydrothermal plumes over the southwestern Okinawa Trough // *Geochem. J.* 2010. V. 44. P. 477–487.
- Kinnaman F.S., Valentine D.L., Tyler S.C.* Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 271–283.
- Kiyosu Y., Imaizumi S.* Carbon and hydrogen isotope fractionation during oxidation of methane by metal oxides at temperatures from 400 to 530°C // *Chem. Geol.* 1996. V. 133. P. 279–287.
- Liu Y., Whitman W.B.* Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea // *Ann NY Acad Sci.* 2008. V. 1125. P. 171–189.
- Milkov A.V.* Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. P. 681–702.
- Milkov A.V., Etiope G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples // *Org. Geochem.* 2018. V. 125. P. 109–120.
- Ni Y., Dai J.* Geochemical characteristics of abiogenic alkane gases // *Petroleum Science.* 2009. V. 6. № 4. P. 327–338.
- Nishimura R., Tsunogai U., Ishibashi J. et al.* Origin of ^{13}C -enriched methane in the crater lake Towada, Japan // *Geochem. J.* 1999. V. 33. P. 277–283.
- Sklyarov E.V., Sklyarova O.A., Lavrenchuk A. V. et al.* Natural pollutants of Northern Lake Baikal // *Environ. Earth Sci.* 2015. V. 74. P. 2143–2155.
- Taran Y.A., Kliger G.A., Sevastianov V.S.* Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4474–4487.
- Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geology.* 1999. V. 161. P. 291–314.

Methane with Abnormally High Values of $\delta^{13}\text{C}$ and δD from the Coastal Hot Springs of Lake Baikal

G. V. Kalmychkov^{1,*}, A. Hachikubo², B. G. Pokrovsky^{3,**},
H. Minami², S. Yamashita², O. M. Khlystov⁴

¹*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Favorsky str., 1a, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Kitami Institute of Technology, 165 Koen-cho, Kitami 090-8507, Japan*

³*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, Moscow, 119017 Russia*

⁴*Limnological Institute SB RAS, Ulan-Batorskaya str., 3, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: gkalm@igc.irk.ru*

***e-mail: pokrov@ginras.ru*

We studied composition and isotopic characteristics ($\delta^{13}\text{C}$ and δD) of hydrocarbon gases from the hot springs Kotelnikovskiy, Zmeiny and Goryachnisk located in the coastal zone of Lake Baikal. Of greatest interest is the Zmeiny spring located on the east coast, whose methane has abnormally high values of $\delta^{13}\text{C}$, up to +11‰, and δD , up to +267‰. We show that these values result from fractionation of carbon and hydrogen isotopes during the oxidation of microbial methane. The value of $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -40.2\text{‰}$ in the Goryachnisk spring can formally indicate the thermogenic origin of methane. However, the modification of carbon isotope composition in this spring due to the methane oxidation is more likely because the gas from the Goryachnisk spring contains ethane of microbial origin as an admixture. Northwest of Baikal, in the Kotelnikovskiy spring, there were isotopic characteristics typical of microbial gases, with no distortion from secondary oxidation ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1 = -61.5\text{‰}$; $\delta\text{D}-\text{C}_1 = -230.2\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2 = -56.6\text{‰}$).

Keywords: the Baikal Rift Zone, nitrogen hydrothermal system, hydrocarbon gases, methane oxidation.