

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕСУРСНЫМ ОЦЕНКАМ МЕТАНА В ФОРМЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

А.В. Егоров
Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
e-mail: avegorov@ocean.ru

Оценка ресурсов природного газа в виде газовых гидратов (ГГ) – важная задача, от решения которой зависит перераспределение энергетических ресурсов разных стран. Развернувшаяся в последние годы полемика на тему сланцевого газа показывает, что это может привести к серьезным экономическим и политическим последствиям для всего мира и для России в частности.

Газовые гидраты – твердые льдоподобные соединения газа с водой, устойчивые при относительно низких температурах и высоких давлениях. Такие условия существуют на континентах, в районах развития вечной мерзлоты, и в осадках дна Мирового океана. По оценкам (Макагон, 2003), доля морских гидратов достигает 98%.

Во многих странах с недостаточными собственными энергетическими ресурсами созданы и финансируются национальные программы по исследованию проблем природных ГГ. Такие программы осуществляются в Японии, Южной Корее, Индии, а также в Канаде и США. Самые активные исследования в этом направлении ведет Япония.

В настоящее время к подобным исследованиям в первую очередь поддерживаются первыми ресурсными оценками, из которых следует, что ресурсов метана в ГГ ($21000 \cdot 10^9$ т) существенно больше, чем в традиционных залежах природного газа ($135.2 \cdot 10^9$ т), нефти ($142.1 \cdot 10^9$ т) и угля ($498 \cdot 10^9$ т). Здесь цифры приведены в условных тоннах нефтяного эквивалента.

В то же время уровень доверия к оценкам ресурсов метана в ГГ не может быть слишком высоким вследствие чрезвычайно большого диапазона получаемых величин. Хотя нижние и верхние значения отличаются более чем на четыре порядка (от $2 \cdot 10^{14}$ м³ до $7.6 \cdot 10^{18}$ м³), большинство оценок находится вблизи величины $2 \cdot 10^{16}$ м³. Эта величина многими учеными в настоящее время признается в качестве оценочной, что не снижает важности проведения достоверной ресурсной оценки ГГ.

Необходимо хотя бы вкратце отметить основные подходы к решению данной проблемы.

1. Ресурсная оценка с учетом геофизических данных о распространенности в осадках отражающего горизонта BSR, маркирующего, как предполагается, нижнюю подошву слоя ГГ.

2. Ресурсная оценка на основе расчета количества отжимаемой воды при уплотнении осадков. Предполагается изначально полное газонасыщение воды.

3. Ресурсная оценка в рамках диагенетической модели, учитывающей микробное образование метана в верхней части осадочного чехла и переход его в газогидратное состояние.

4. Оценка ресурсов на основе компиляций данных наблюдений ГГ в осадках и статистических данных о распределении запасов газа в традиционных месторождениях.

Результаты систематических работ по разбуриванию зоны с наличием BSR показали, вопреки ожиданиям, невысокий уровень содержания ГГ вблизи ее, в области стабильности ГГ (Milkov, 2004). Эти результаты уменьшают величину ресурсов, первоначально подсчитанных по первому способу (см. выше). Второй и третий способы оценки ресурсов дают количество ГГ в целом по площадям без локализации, что не позволяет выделить запасы в отдельных залежах. Четвертый способ оценки ресурсов (Гинсбург, Соловьев, 1994; Соловьев, 2002, 2003), разработанный во ВНИИОкеангеологии (СПб), дает наименьшую оценку от $(1.8 \cdot 10^{14} \text{ м}^3)$ до $(1 \cdot 10^{15} \text{ м}^3)$.

Даже самые минимальные оценки ресурсов метана в газогидратных залежах превышают его запасы в традиционных скоплениях. Однако рентабельных методов разработки глубоководных ГГ все еще не создано. Это связано не только со сложностью технологических схем работы в морских условиях на больших глубинах, но и с проблемой недостаточности информации о размерах и свойствах газогидратного скопления. Например, залежи морских ГГ могут фиксироваться на глубине от многих сотен метров под морским дном и непосредственно на дне. Ясно, что технологические приемы разработки разных форм скопления ГГ будут различными.

Все ресурсы метана в форме ГГ можно условно разделить на глубинные, расположенные вблизи границы BSR, и приповерхностные. Первые отмечаются по геофизическим данным и в ходе своего исследования должны быть разбурены. Глубина моря при этом от 300 до 4000 м и более, а глубина расположения залежей под дном, как правило, от 300 до 600 м. С учетом неопределенности запасов и отсутствия технологий добычи ГГ исследование таких скоплений с применением бурения крайне ограничено. На

основании сейсмических данных можно говорить только о распространенности такого типа скоплений, но не о количественной оценке ресурсов.

Приповерхностные скопления ГГ в современных осадках более доступны для изучения, и оценки ресурсов метана в них представляются более достоверными. В данной работе рассматриваются два разных подхода к изучению и ресурсной оценке этого типа газогидратных скоплений. Один из них основан на традиционных методах поиска и исследования ГГ с надводных судов, а второй связан с использованием подводных обитаемых аппаратов. Оба методических подхода были опробованы при изучении газогидратных скоплений в оз. Байкал, которое стало природной лабораторией для таких исследований не только российских, но и зарубежных ученых из целого ряда стран, таких как Япония, Индия, Бельгия и др. (Van Rensbergen et al., 2002; De Batist et al., 2002; Хлыстов, 2006; Nachikubo et al., 2010; Khlystov et al., 2013).

В ходе комплексной экспедиции «Миры на Байкале» 2008–2010 гг. было проведено более 180 спусков глубоководных обитаемых аппаратов (ГОО) «Мир» на дно и детально изучено несколько гидратоносных районов. Несмотря на то, что ГГ на Байкале обнаружены уже более 10 лет назад и с тех пор интенсивно изучаются (Клеркс и др., 2003; Хлыстов, 2006; Khlystov et al., 2013), работа с ГОО «Мир» принесла удивительные открытия как в области геологии ГГ (Хлыстов и др., 2009), так и в области технологических работ с ними на глубине (Sagalevich, Rimskiy-Korsakov, 2009; Егоров и др., 2010–2012). В частности, на дне Байкала были обнаружены обнажения монолитных ГГ. Это редкое геологическое явление ранее наблюдалось лишь в Мексиканском заливе (Macdonald et al., 2002) и у побережья близ Ванкувера (Chapman et al., 2004). Исследования выходов ГГ на Байкале показали, что линейные размеры приповерхностного их скопления могут достигать многих сотен метров. Большой опыт работ с использованием подводных аппаратов позволил обнаруживать ГГ, скрытые под тонким слоем осадков. Вывод, к которому мы пришли на основании подводных исследований ГГ с помощью ГОО «Мир», состоит в том, что выходы газогидратных скоплений на поверхность дна – более распространенное явление, чем считалось ранее. Причиной такой недооценки явилось редкое использование ГОО для исследования данных ресурсов. Это необходимо учесть при поисках ГГ в Мировом океане в будущем. Нам также удалось опробовать технологическую схему доставки ГГ от такого скопления

на борт судна. В ходе этой работы разработаны новые направления исследования природных газовых гидратов и получены неожиданные результаты.

Обоснованием для проведения серии натуральных экспериментов послужило обнаружение выхода массивного газового гидрата непосредственно на дно (Егоров и др., 2011).



Рис. 1. Обнажение ГГ на дне Байкала (1400 м), полупрозрачный образец ГГ в схвате манипулятора

Известные успешные попытки целенаправленной доставки образцов ГГ с донных месторождений на борт судна связаны с использованием сложной техники типа подводных барокамер (Macdonald et al., 2002).

В ходе исследований появилась необходимость изучения процессов, происходящих во время всплывания фрагментов ГГ, а также создания простого и удобного в работе устройства, обеспечивающего доставку значительного количества ГГ со дна водоема на борт судна для дальнейшего их изучения. Эта задача была решена при проведении серии натуральных экспериментов с образцами природных ГГ, отобранными манипулятором из подводного обнажения на глубине 1400 м в оз. Байкал.

Устойчивость ГГ обеспечивается стабилизирующим воздействием молекул метана на кристаллическую решетку, образованную молекулами воды за счет сил Ван-дер-Ваальса в условиях низких температур и высоких давлений (Истомин, Квон, 2004). Так, например, для Байкала, где температура глубинных вод порядка $+3.3$ °С, ГГ устойчивы при давлениях, превышающих 38 атм. На глубинах свыше 380 м ГГ термодинамически устойчивы, однако при подъеме от границы фазовой устойчивости они разлагаются на воду и газ. На борту судна гидрат метана находится в термодинамических условиях,

далеко за границами фазовой устойчивости, и, казалось бы, он должен быстро разлагаться, однако этого не происходит. В частности, отобранные большие куски ГГ довольно долго (более часа) сохранялись на палубе, слегка потрескивая. Отломанные от такого гидрата куски, помещенные в воду, бурно разлагались с выделением газа. Замедление распада ГГ в газовой атмосфере есть проявление эффекта самоконсервации ГГ (Истомин и др., 2006), основанного на том, что энергия при разложении ГГ потребляется и они охлаждаются. При охлаждении ниже 0 °С выделяющаяся вода замерзает, превращается в лед, который покрывает всю поверхность ГГ и препятствует выходу метана из него в атмосферу

Для решения поставленной задачи транспортировки образца ГГ со дна на борт судна был использован эффект самоконсервации ГГ и создана специальная конструкция контейнера*.

Первый эксперимент был проведен с использованием ГОА «Мир» в точке с координатами 53°52.91 с.ш. и 107°09.92 в.д., в окрестности обнаруженного ранее выхода монолитного ГГ на поверхность подводного грязевого вулкана «Санкт-Петербург». Именно в глубоководных грязевых вулканах имеются благоприятные условия для формирования значительных залежей подводных ГГ. Процесс заполнения контейнеров ГГ оказался не простым. Каждая попытка отломать кусок от монолитной массы ГГ приводила к поднятию мути, и требовалось время, чтобы она рассеялась. Придонные течения на Байкале незначительны, поэтому иногда приходилось ждать десятки минут для осаждения взвеси. Это ситуация стимулировала проведение поисков ГГ в области невзмученной воды. В результате под тонким слоем осадков практически везде были обнаружены монолитные ГГ. Загрузка ГГ в контейнеры осложнялась тем, что ГГ легче воды, а налипший на их поверхности ил менял предполагаемое положение центра масс и при попытках помещения куска ГГ в контейнер образец мог непредсказуемо развернуться, выскочить из контейнера и уплыть вверх. Один обломок «потерянного» ГГ застрял над иллюминаторами под внешней обшивкой. Его удалось зажать в хвате манипулятора после окончания процедуры загрузки контейнера (рис. 2).

По мере всплывания проводились наблюдения за ГГ, в ходе которых были выявлены его изменения на разных глубинах*.

* Раздел 16 отчета ИОРАН за 2010 г.

– Режим доступа: fcp.ocean.ru/component/option,com_docman/task,doc.../gid,751/



Рис. 2. Этапы разложения ГГ при подъеме выше фазовой границы их устойчивости

Явного уменьшения размера куска ГГ за счет растворения в течение 3 часов наблюдения не зафиксировано. Определение скорости растворения важно для понимания того, как долго обнаженный ГГ может существовать в водной среде.

Мелкие куски поднятого образца, помещенные в воду, бурно разлагались, вся масса ГГ в целом при этом потрескивала, от нее отлетали мелкие кусочки. Из этого же образца были выбраны куски ГГ на различные виды анализов. Большой кусок был завернут в полиэтиленовую пленку и помещен в морозильную камеру бытового холодильника (с температурой $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$). Через неделю от куска были отколоты небольшие фрагменты и помещены в воду, при бурном разложении их отобрано 2 л газа для экспериментов. В дальнейшем кусок ГГ в морозильнике использовался как контейнер с газом. Через две недели кусок, визуально мало изменившийся, был расколот на две приблизительно равные части, на изломе их виднелось несколько полупрозрачных вкраплений зеленоватого цвета размером порядка $1\times 1\text{ см}$. Одна часть куска была передана для проведения рентгенофазовых анализов.

Основная цель – отобрать образец ГГ из донного обнажения на глубине 1400 м и доставить его без значительных потерь на борт судна – была достигнута с помощью специально созданной для этого конструкции контейнера, которая показала свою работоспособность. Удалось поднять более 2 л ГГ, которые длительное время хранились в охлажденном состоянии при температуре -18°C и служили удобным источником природного метана для различных экспериментов.

В дальнейшем эксперименты по транспортировке ГГ со дна были продолжены. Был сконструирован новый контейнер из акрилового стекла в виде прозрачного параллелепипеда размером $297\times 210\times 210$ мм (рис. 3). Первый эксперимент с новым контейнером закончился неудачей. Загруженный ГГ контейнер был благополучно поднят к двадцатиметровой отметке. На этой глубине из-под его края стали вырываться многочисленные струи газа, тяжелый (18 кг) контейнер стал подпрыгивать в бункере аппарата «МИР», и все ГГ были вынесены потоком газа наружу. При анализе ситуации стало ясно, что конический корпус ранее созданного контейнера и его материал были оптимальным техническим решением. Толстые вертикальные стенки нового контейнера замедляли теплообмен, и разлагающийся ГГ образовывал газогидратно-ледовую пробку, которая задерживала выход газа. Давление в верхней части контейнера поднималось, и пробка выскакивала, приподнимая тяжелый контейнер.

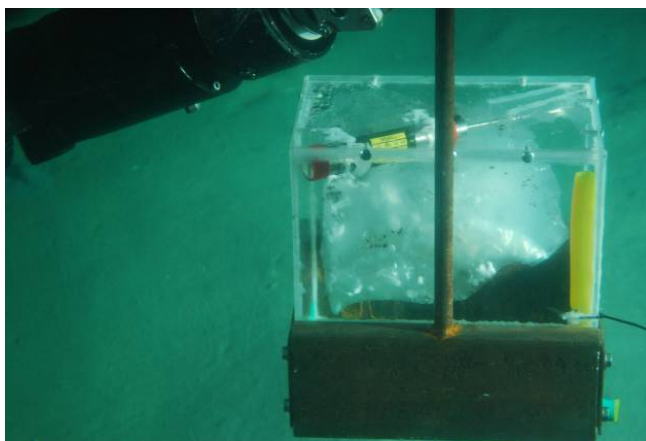


Рис. 3. Прозрачный контейнер с помещенным в него фрагментом ГГ. Под крышкой виден термодатчик, в правом углу – газоотводная трубка, внизу – грузы для придания отрицательной плавучести

В ходе работ контейнер был модернизирован. Чтобы стравливать давление из верхней его части, внутрь контейнера была вставлена газоотводная трубка (см. рис. 3). Установлены датчики температуры под крышкой контейнера на решетке для ГГ. Загруженный контейнер устанавливался в бункер таким образом, что подставка оказывалась внутри контейнера. При подъеме контейнера с ГГ оба датчика записали уменьшение температуры до уровня $-0.25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако, если верхний датчик, расположенный в газовой среде (из метана, выделяющегося при разложении ГГ), зафиксировал это при достижении глубины 200 м, то нижний датчик показал падение температуры ниже нуля лишь после пересечения 100-метровой отметки. На этой глубине газ полностью вытеснил воду из контейнера.

Как уже отмечалось выше, охлаждение до отрицательной температуры (по Цельсию) вызывает замерзание освобождающейся при разложении воды. Поверхность гидрата покрывается ледяной оболочкой, которая препятствует разложению. Возникает известный эффект самоконсервации гидрата (Истомин и др., 2006), что подтвердилось прямыми измерениями температуры внутри контейнера.

В проведенных экспериментах установлено, что фазовая граница для устойчивости гидрата метана в Байкале находится на глубине порядка 380 м. Наблюдались и были описаны различные фазы разложения ГГ. Разработан способ доставки ГГ на борт судна. Эти данные будут полезными при создании прогрессивных технологий промышленной добычи ГГ и доставки ГГ или газа из донных месторождений на поверхность акваторий. Полученный опыт показывает, что основой эффективности будущих технологий транспорта ГГ с глубоководных месторождений является обеспечение надлежащего качества управления тепловыми процессами при движении контейнеров с гидратами.

Обнаруженное на дне Байкала скопление монолитных ГГ может разрабатываться на базе описанной выше технологии. Размеры контейнеров и подводные аппараты, естественно, должны быть другими. Но именно такой тип месторождений оптимален для разработки. По нашим оценкам, запасы метана в приповерхностном скоплении ГГ на дне Байкала могут достигать $1.6 \cdot 10^9\text{ м}^3$. Если это подтвердится, то добыча такого газа может стать рентабельной (например, с помощью негерметичных контейнеров) и экологически чистой.

Далее рассмотрим оценку ресурсов метана в ГГ на примере оз. Байкал, полученную на основании традиционных методов исследований с надводных судов. В основу метода

были положены результаты измерений концентраций метана в осадках. Проанализированы распределения таких концентраций в фоновых районах и районах с аномально высоким содержанием метана как в присутствии в осадках ГГ, так и при их отсутствии. На основе анализа многочисленных работ в газогидратных областях Байкала установлена взаимосвязь нарастания концентрации метана с глубиной осадка и положением газогидратного горизонта. Ранее (Borovski, 2004) была установлена связь между темпом падения концентрации сульфат-иона в поровых водах и глубиной залегания ГГ-скоплений в районе Хребта Blake в Атлантическом океане. Однако на основании геохимической информации оценку ресурсов делать не предполагалось. По результатам многолетних работ на Байкале на основании данных метановой съемки по колонкам осадков нами разработан следующий метод оценки ресурсов.

Для оценки величины восходящего диффузионного потока метана в осадках (q) воспользуемся первым законом Фика

$$q = D_s m \text{ grad} C_w, \quad (1)$$

где D_s – коэффициент диффузии метана в осадках, m – пористость, а C_w – концентрация метана в поровой воде (Егоров, 2000).

С учетом того, что $m C_w = C_s$, получим

$$q = D_s \text{ grad} C_s, \quad (2)$$

где C_s – реально измеряемая по нашей методике концентрация метана в осадке. Коэффициент диффузии метана в осадках зависит от влажности осадков, но эта зависимость не велика для современных осадков (Егоров, 2000) и для 4 °С составляет величину $0.5 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Подставив это значение в формулу (2) и используя рассчитанные величины градиентов концентраций, получим значения восходящих диффузионных потоков метана для фоновых и аномальных станций (таблица).

Таблица

Расчетные данные диффузионного потока метана в осадках

	Величина диффузионного потока		
	см ³ /м ² сут	м ³ /км ² год	м ³ /(весь Байкал) год
q (фоновые станции)	0,3	107	2146200
q (аномалии без ГГ)	6	2192	-
q (аномалии с ГГ)	14	5059	-

Расчеты на весь Байкал проводились для фонового значения, площадь осадков считалась равной 20000 км². Суммарная величина потока метана порядка двух млн кубометров газа в год. Эта величина показывает масштаб годового оборота метана в оз. Байкал. С учетом газовых сипов, подводных грязевых вулканов и других аномальных зон величина потока будет больше, но оценить ее сейчас затруднительно в силу недостатка данных. Если при расчетах учесть, что площадь зон разрывных нарушений составляет 1% от общей гидратоносной площади (это вполне согласуется с выводами, представленными в книге (Гинсбург, Соловьев, 1994), то данная площадь составит 200 км². Диффузионный поток метана в таких зонах в 20–50 раз больше фонового потока (вторая и третья строки таблицы). Таким образом, суммарный восходящий поток метана через зоны локальных нарушений можно оценить в 0.4–1.0 млн м³/год. Это вполне сопоставимо с величиной рассеянного потока 2 млн м³/год.

Полученные величины восходящих потоков метана можно использовать также и для оценки потенциальных ресурсов метана в газогидратной форме. Поскольку в геологическом масштабе времени, за которое происходит накопление ГГ, локальные зоны вертикальной миграции могут многократно исчезать и вновь образовываться, мы для оценок воспользовались величиной среднего потока метана, связанной с обще-геологическими характеристиками оз. Байкал. Данные характеристики хотя и изменяются, однако "в среднем" достаточно устойчивы, по крайней мере, в четвертичном периоде, а вероятнее всего, и во временном интервале 5–6 млн лет, с учетом возраста Байкала (приблизительно 25 млн лет).

Известно, что при вертикальной миграции метана лишь часть его связывается в ГГ, а другая часть будет выходить в водную среду и там рассеиваться (Гинсбург, Соловьев, 1994; Egorov et al., 1999). Для пузырьковой формы миграции, по некоторым оценкам, лишь несколько процентов от восходящего потока метана связывается в ГГ. Для растворенных форм миграции соотношения проходящего и захваченного метана приблизительно одинаковы (Egorov et al., 1999). Таким образом, на площади в 1 км² за год в осадках Байкала будет связываться 107 м³ метана в год. Эта величина считается незначительной, однако с учетом геологического времени за четвертичный период в осадках Байкала могут накопиться запасы ГГ с плотностью, равной величине 1.07•10⁸ м³/км². За 5 млн лет плотность запасов ГГ может достигнуть 5.35•10⁸ м³/км².

Сравнивая эту величину с плотностями запасов метана в различных частях Мирового океана (Соловьев, 2002, 2003), мы видим, что она соответствует средней величине ($6.5 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{км}^2$) и очень близка к плотности запасов ($3.8 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{км}^2$) в крупнейшем на сегодняшний день скоплении ГГ на Хребте Blake. Потенциально газогидратоносные площади Байкала и Хребта Blake сопоставимы (20000 и 26000 км^2), по потенциальным ресурсам газогидратного метана в осадках ($\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ м}^3$) оз. Байкал может конкурировать с крупнейшим в Мировом океане скоплением ГГ на Хребте Blake (Borovski, 2004). Остается открытым вопрос о доступности таких ресурсов. Нетрудно видеть, что огромные суммарные ресурсы метана в форме ГГ получаются за счет потенциально гидратоносных площадей. Поскольку ГГ являются твердыми образованиями, их добыча из слабо литифицированных отложений (с содержанием в несколько процентов от объема породы) с поддонной глубины в десятки метров представляется труднорешаемой задачей. В то же время концентрированные скопления монолитных ГГ, расположенных вблизи дна, несмотря на существенно меньшие суммарные ресурсы, могут оказаться более перспективными.

Четыре принципиально разных метода глобальной оценки ресурсов метана в морских ГГ дают результаты, отличающиеся более чем на 3 порядка. Не все они равноценны. На сегодняшний день наиболее вероятна глобальная оценка запасов $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$. Проблема оценки ресурсов усложняется из-за отсутствия технологий подводной добычи гидратного метана и недостаточности знаний о строении залежей. Прослеживается тенденция к уменьшению величины оцениваемых ресурсов метана по мере вовлечения в анализ новых данных.

В России наиболее удобным полигоном для изучения подводных ГГ является оз. Байкал, где открыто более десятка газогидратных залежей.

Разработан метод оценки ресурсов метана в ГГ современных осадков с учетом данных газовой-геохимических исследований колонок осадков. На основе этого метода удалось оценить потенциальные ресурсы метана в виде ГГ (для осадков оз. Байкал).

ЛИТЕРАТУРА

- Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
- Егоров А.В.* Биогеохимия метана в осадках Балтийского и Черного морей: кинетические модели диагенеза // *Океанология*. 2000. Т. 40, № 5. С. 600–606.

- Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Римский-Корсаков Н.А.* и др. Разрушение глубоководных метановых пузырей // *Океанология*. 2010. Т. 50, № 4. С. 505–514.
- Егоров А.В., Римский-Корсаков Н.А., Рожков А.Н.* и др. Первый опыт транспорта глубоководных метановых гидратов в негерметичном контейнере // *Океанология*. 2011. Т. 51, № 2. С. 376–382.
- Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н., Черняев Е.С.* Тепловые эффекты при транспорте глубоководных гидратов метана в негерметичном контейнере: препр. ИПМ РАН. 2012. № 1009. 25 с.
- Истомин В.А., Квон В.Г.* Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. 506 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А.* и др. Эффект самоконсервации газовых гидратов // *Газовая пром-сть. Спецвып. «Газовые гидраты»*. 2006. С. 36–46.
- Клеркс Я., Земская Т.И., Матвеева Т.В.* и др. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал // *Докл. РАН*. 2003. Т. 393, № 6. С. 822–826.
- Макагон Ю.Ф.* К вопросу о ресурсах газа в гидратном состоянии // *Газовые гидраты в экосистеме Земли 2003: материалы конф.* Новосибирск, 2003. С. 53–56.
- Соловьев В.А.* Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // *Геология и геофизика*. 2002. Т. 43, № 7. С. 648–661.
- Соловьев В.А.* Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // *Росс. хим. журн.* 2003. Т. XLVII. С. 59–69.
- Хлыстов О.М.* Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал // *Геология и геофизика*. 2006. № 8. С. 979–981.
- Хлыстов О.М., Земская Т.И., Ситникова Т.Я.* и др. Донные битумные постройки и населяющая их биота по данным исследования озера Байкал с глубоководных обитаемых аппаратов «Мир» // *Докл. РАН*. 2009. Т. 428, № 5. С. 682–685.
- Borovski W.S.* A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America // *Chem. Geol.* 2004. Vol. 205. P. 311–346.
- Chapman R., Pohlman J., Coffin R.* et al. Thermogenic gas hydrates in the Northern Cascadia margin // *Eos*. 2004. Vol. 85, № 38. P. 361–368.
- De Batist M., Klerkx J., Van Rensbergen P.* et al. Active hydrate destabilisation in Lake Baikal, Siberia ? // *Terra Nova*. 2002. Vol. 14. P. 436–442.

- Egorov A.V., Vogt P.R., Crane K.* et al. Gas hydrates that outcrop on the sea floor: stability models // *Geo-Marine Lett.* 1999. Vol. 19, № 1/2. P. 68–75.
- Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A.* et al. Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // *Geo-Marine Lett.* 2010. Vol. 30, № 3/4. P. 321–329.
- Khlystov O., Khabuev A., Belousov O.* et al. Gas hydrate of Lake Baikal: discovery and varieties // *J. Asian Earth Sci.* 2013. Vol. 62. P. 162–166.
- Macdonald I.R., Leifer I., Sassen R.* et al. Transfer of hydrocarbons from natural seeps to the water column and atmosphere // *Geofluids.* 2002. Vol. 2. P. 95–107.
- Milkov A.V.* Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // *Earth-Science Rev.* 2004. Vol. 66. P. 183–197.
- Sagalevich A.M., Rimskiy-Korsakov N.A.* MIR submersibles explore the bottom of Russia's Lake Baikal. // *Sea Technology.* 2009. Vol. 50. № 12. P. 15–19.
- Van Rensbergen P., De Batist M., Klerkx J.* et al. Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused by dissociation of gas hydrates in Lake Baikal // *Geology.* 2002. Vol. 30. P. 631–634.