

ГИДРОХИМИЯ, ГИДРОБИОЛОГИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК [551.464.34:547.211]/(282.256.341)

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНА В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ БАЙКАЛА¹

© 2020 г. И. Б. Мизандронцев^а, В. В. Козлов^б, В. Г. Иванов^{а, *},
К. М. Кучер^а, Е. С. Корнева^а, Н. Г. Гранин^а

^аЛимнологический институт СО РАН, Иркутск, 664033 Россия

^бИнститут динамики систем и теории управления
им. В.М. Матросова СО РАН, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: vigo@lin.irk.ru

Поступила в редакцию 15.12.2018 г.

После доработки 07.03.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

Проведен анализ материалов по вертикальному распределению растворенного метана в водной толще Байкала. В зоне открытого озера в настоящее время отмечается увеличение концентраций растворенного метана по сравнению с 2002–2004 г. Рассмотрены возможные причины этого явления. Содержание метана в аэробной водной толще Байкала уменьшается от поверхности ко дну. В пределах деятельного слоя озера, как и в океане, существует максимум концентрации метана. В основной, глубинной части водной толщи концентрации метана ниже ее значений, равновесной с атмосферой, что обусловлено деятельностью аэробной метанотрофной микрофлоры. Стандартная процедура метода статического метода парового равновесия для определения метана дополнена измерением давления в закрытой системе. Проведено сопоставление результатов определения концентраций метана методами вакуумной дегазации и статического парового равновесия.

Ключевые слова: растворенный в воде метан, Байкал, газогидраты, метод парового равновесия, метановый парадокс.

DOI: 10.31857/S0321059620010101

ВВЕДЕНИЕ

Состав и концентрации растворенных в поверхностных водах газов определяются взаимодействием водоемов с атмосферой, биохимическими процессами в водной толще и донных отложениях (ДО), а также дегазацией мантии и метаморфизацией горных пород при высоких температурах и давлении [1]. В связи с глобальным изменением климата изучение содержания и распределения парниковых газов в Мировом океане и внутриконтинентальных водоемах представляет научный и практический интерес.

Первые данные о содержании и распределении метана в воде и ДО Южного Байкала в зоне влияния Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) получены Гидрохимическим институтом в 1988 и 1994 гг. [19]. Также были отобраны и исследованы 10 проб илов из Северного и Среднего Байкала. Определения микроконцентраций метана проводились методом парового равновесия. Содержание метана в поверхностной

воде открытого озера вне зоны влияния БЦБК составляло от 0.3 до 3 мкл/л (среднее значение 2 мкл/л).

В практике Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО) и Тихоокеанского океанологического института (ТОИ) ДВО РАН при определении содержания растворенного метана в воде и поровых водах ДО применяются метод статического парового равновесия [3, 40] и метод вакуумной дегазации [17] с последующим измерением метана в газовой фазе хроматографом с пламенно-ионизационным детектором. Эти методы различаются по способу извлечения летучего компонента из конденсированной фазы. Оба метода применялись на Байкале при совместных работах сотрудников Лимнологического института (ЛИН) СО РАН с океанологами в 2002–2004 гг. [11, 12, 14, 36] и в последующие годы.

В 2013 г. в связи с наметившимся увеличением фоновых концентраций метана в водах Байкала начат новый цикл исследований его содержания и распределения в водной толще. При этом встал вопрос об оптимизации метода определения метана.

¹ Работа выполнена в рамках бюджетного проекта 0345-2019-0008 и проекта 0348-2019-0012.

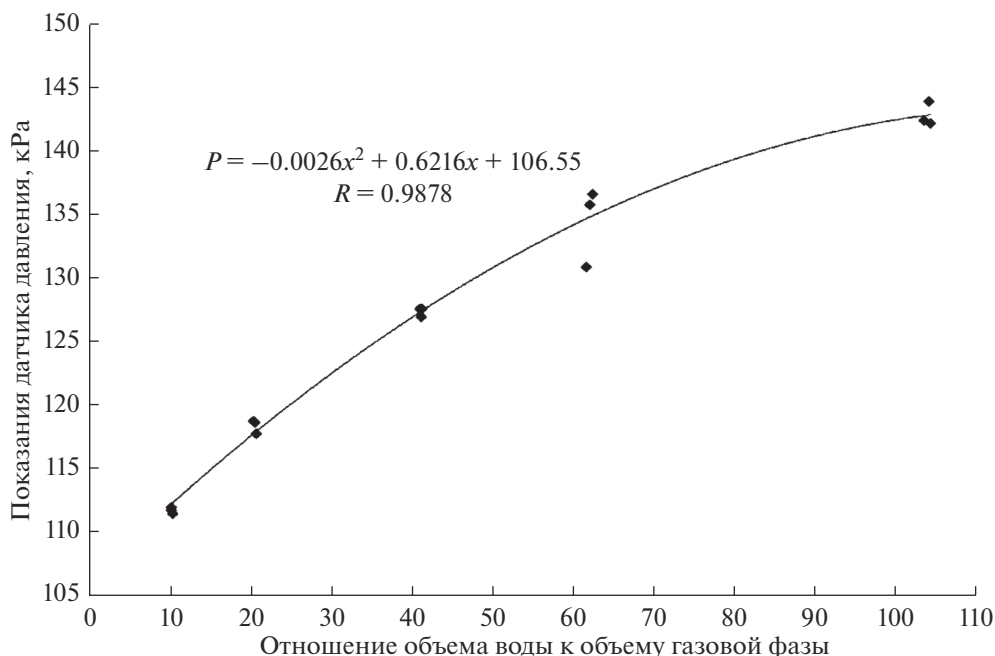


Рис. 1. Зависимость общего давления в закрытой системе газ–водный раствор смеси газов при установившемся фазовом равновесии от соотношения объемов газовой и конденсированной фазы.

Метод вакуумной дегазации [17] для выделения микроколичеств метана из природной воды и поровых вод ДО при всех его положительных качествах требует специального оборудования и контроля полноты извлечения летучего компонента, что создает дополнительные сложности при оперативной обработке большого количества проб в экспедиционных условиях. Повторная и трехкратная дегазация способствует более полному извлечению метана из водного раствора, но при этом увеличивается время подготовки проб к газохроматографическому анализу.

Процедура статического равновесного парового анализа [4–6, 30], используемая в океанологии [3, 13, 40], заключается в однократной экстракции исследуемого газа из конденсированной фазы в газовую фазу с последующим газохроматографическим определением его концентрации. В закрытой системе, исходно состоящей из разбавленного водного раствора смеси атмосферных газов и нейтральной газовой фазы, устанавливается фазовое равновесие. В отличие от метода вакуумной дегазации, при этом не требуется обязательной оценки полноты извлечения летучего компонента из конденсированной фазы в газовую фазу.

Начальное содержание исследуемого газа в водном растворе рассчитывается по основной формуле прямого парового анализа [5]:

$$C_w^0 = C_g(K + V_g/V_w), \quad (1)$$

где C_w^0 — исходная концентрация определяемого газа в конденсированной фазе, C_g — его концентрация в газовой фазе, $K = C_w/C_g$ — коэффициент распределения концентраций по фазам, V_g и V_w — объемы газовой и водной фаз соответственно. Формула (1) справедлива при постоянном соотношении объемов и коэффициенте распределения K , соблюдении изотермических условий и неизменного общего давления P в системе.

В работе А.Г. Витенберга и А.Н. Мариничева [7] приведены результаты теоретического анализа ситуации с увеличением общего давления P в закрытой системе газ–жидкость в изотермическом состоянии при сокращении доли объема газовой фазы. Изменение P вызывает сопряженные изменения равновесной массо-объемной концентрации исследуемого вещества в газовой фазе и коэффициента распределения K . Проведенные авторами настоящей статьи прямые измерения общего давления в закрытой системе показали, что изменение соотношения объемов конденсированной и газовой фаз сопровождается изменением давления при установившемся фазовом равновесии (рис. 1).

Таким образом, применение метода статического парового равновесия при газохроматографическом определении концентраций метана в природной воде требует прямого измерения начальных и конечных величин общего давления в закрытой системе, а также начальной и конечной температуры пробы. Выполнение этих условий не

предусматривается в методиках [3, 13, 40], что приводит к ошибкам в оценке искомой концентрации растворенного в воде метана вследствие нарушения закона сохранения массы.

При исследованиях авторами статьи фоновое содержание и распределения метана в Байкале стандартная процедура статического равновесного парофазного анализа была дополнена прямым измерением начального и конечного значений температуры и давления в закрытой системе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор озерной воды осуществлялся “Розеттой” с батометрами Нискина. Одновременно с измерением температуры *in situ* STD-зондом. Проба переносилась с двукратным переливом в бутылочку объемом 125 мл. Бутылочка закрывалась резиновой пробкой. Затем через пробку шприцем отбиралось 3 мл воды, которые синхронно замещались равным объемом чистого азота (99.99% без метана) из пластикового мешка при атмосферном давлении. (Эксперименты с газовым пузырьком от 3 до 24 мл показали, что при учете измеренного давления результаты не зависят от объема пузырька и его радиуса). Прибором, изготовленным в лаборатории гидрологии и гидрофизики ЛИН СО РАН, измерялось начальное общее давление в газовой фазе закрытой системы.

Стандартной процедурой равновесного парофазного анализа [5, 6, 30] в закрытой системе устанавливалось фазовое равновесие. Измерялась конечная величина общего давления в системе. Шприцем отбиралось 500 мкл газовой смеси, в которой на газовом хроматографе “ЭХО — ЕВ-ПВД” с пламенно-ионизационным детектором определялась молярная (объемная) доля метана. Измерение конечной температуры воды в бутылочке выполнялось сразу после отбора пробы газовой фазы на анализ.

Калибровка проводилась по стандартам фирмы ООО “ПГС-Сервис” (г. Заречный) “Нулевой воздух” (воздух + 4 ppm CH₄) и “Азот” (N₂ + 8.6 ppm CH₄), а также по стандарту Analysed Gases Scotty II mix 212 (100 ppm CH₄ in nitrogen) фирмы “Alltech Associates Inc.”. Оперативный контроль осуществлялся по воздуху (1.93 ppm CH₄). Кроме того, готовились разбавленные чистым азотом смеси с содержанием метана от 0.2 до 4.0 ppm.

При газохроматографических измерениях время удерживания метана составляет 7.8–12 с. Изотерма представляет собой фрагмент параболы со слабым отклонением от линейности, соотношение сигнал/шум увеличивается от 6.5 при 11 нл CH₄/л до 200 при 465 нл CH₄/л, относительная ошибка определения концентрации метана ±5%.

Расчет исходной концентрации метана в воде C₀ [нл CH₄/л H₂O], приведенной к нормальным условиям, проводился по формуле (2), следующей из закона сохранения массы метана в закрытой системе, уравнения состояния газовой смеси Менделеева–Клапейрона, уравнения растворимости Бунзена для метана, законов Генри и Дальтона:

$$C_0 = \left(\frac{P_k}{101.325} - p_k \right) N_k \times \\ \times 1000 \left(\alpha + \frac{273.15}{(273.15 + t_k)(V_w - V_g)} \right) - N_H \times \\ \times 1000 \left(\frac{P_H}{101.325} - p_H \right) \frac{273.15}{(273.15 + t_H)(V_w - V_g)}, \quad (2)$$

где P , кПа — общее давление в системе; p — давление насыщенного водяного пара в долях атмосферы; N , ppm_v — объемная (молярная) доля метана в газовой и водной фазах; α , нл CH₄/л H₂O — коэффициент Бунзена; T_0 , К = 273.15; t , °С — температура; V_w и V_g , л — исходный объем воды и объем газовой фазы соответственно. Нижний индекс k означает конечное (равновесное) состояние, индекс n — начальное состояние.

Поскольку в интервале температуры от 4–20°С расширением воды можно пренебречь, величины V_w и V_g в ходе измерений полагаются константами.

Прибор для измерения давления в газовой фазе закрытой системы газ–вода состоит из электронного датчика абсолютного давления, микроконтроллера, индикатора и аккумулятора. Все компоненты прибора размещены в прозрачном герметичном корпусе, оборудованном конусом Лиег для установки стандартных медицинских игл (рис. 2). Датчик давления имеет точность ±2 мбар в диапазоне температур от 0–50°С.

Проведенные эксперименты показали, что измерение концентрации растворенного в воде метана методом парофазного равновесия без контроля начальных и конечных значений давления и температуры в закрытой системе газ–вода [3, 40] в интервале 10–300 нл CH₄ л^{–1} дает заметно заниженные результаты. При этом происходит кажущееся нарушение закона сохранения массы. При постоянном объеме газовой фазы увеличение объема пробы воды сопровождается уменьшением определяемой в ней концентрации метана (рис. 3). Прямое измерение общего давления в данной гетерогенной системе обеспечивает получение данных о концентрации растворенного в воде метана, независимой от соотношения объемов газовой и конденсированной фаз (рис. 3).

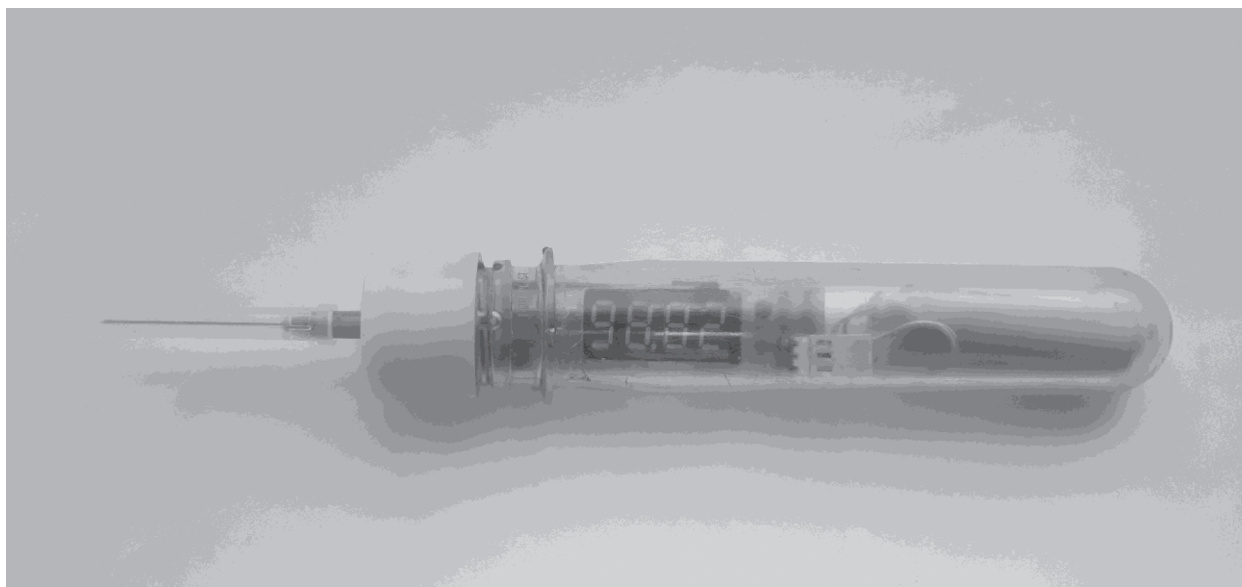


Рис. 2. Прибор для прямого измерения давления в закрытой системе газ—вода.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 2002–2004 гг. сотрудниками лаборатории гидрологии и гидрофизики Лимнологического института СО РАН совместно с сотрудниками Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН было исследовано фоновое содержание метана в 1280 пробах воды из всех трех котловин оз. Байкал методом однократной вакуумной дегазации (ВД) с поправкой на полноту извлечения 1.375 [11, 12, 36].

В 2013–2018 гг. эти работы были продолжены в связи с наметившейся тенденцией к увеличению концентраций растворенного метана в основной,

глубинной зоне озера. Схема станций отбора проб приведена в работе [36]. Определения концентрации метана выполнялись методом статического парового равновесия (ПФР) с прямым измерением общего давления в закрытой системе газ—вода. Сопоставление методов показало, что соотношение результатов анализа ПФР/ВД (коэффициент неполноты вакуумной дегазации) при доверительном уровне 0.95 составляет $1.39 \pm \pm 0.045$ с относительной ошибкой среднего значения $\pm 3.2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В водной толще озера в последние полтора десятилетия происходит увеличение концентрации растворенного метана за счет повышения интенсивности его выделения из донных отложений. Прирост содержания метана отмечается как в глубинной зоне озера (в среднем в 2–3 раза), так и его деятельном слое 0–200 м (в 1.2–1.7 раза) (рис. 4, 5).

Возможность повышения концентрации метана в водах Байкала рассмотрена в работе [24]. Предполагается, что это явление обусловлено переходным процессом, вызванным изменением уровня Байкала после пуска Иркутской ГЭС и заполнения Иркутского водохранилища. При подъеме уровня произошло смещение вниз границ зоны термодинамической устойчивости метановых газогидратов в толще донных отложений озера. Это привело к образованию газовых гидратов на нижней границе, с чем было связано уменьшение внутрипластового давления и интенсивности выходов газа. По завершении переход-

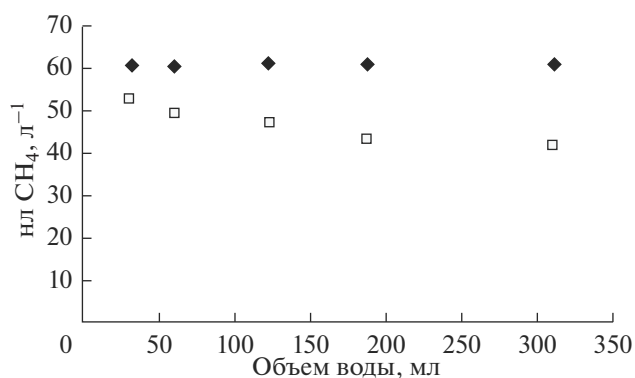


Рис. 3. Измеренные концентрации растворенного в воде метана методом статического парового равновесия с контролем начальных и конечных значений температуры и давления в закрытой системе (ромбы) и без учета давления (квадраты). Объем системы 125 мл, объем газовой фазы 3 мл (чистый азот), объем пробы воды переменный.

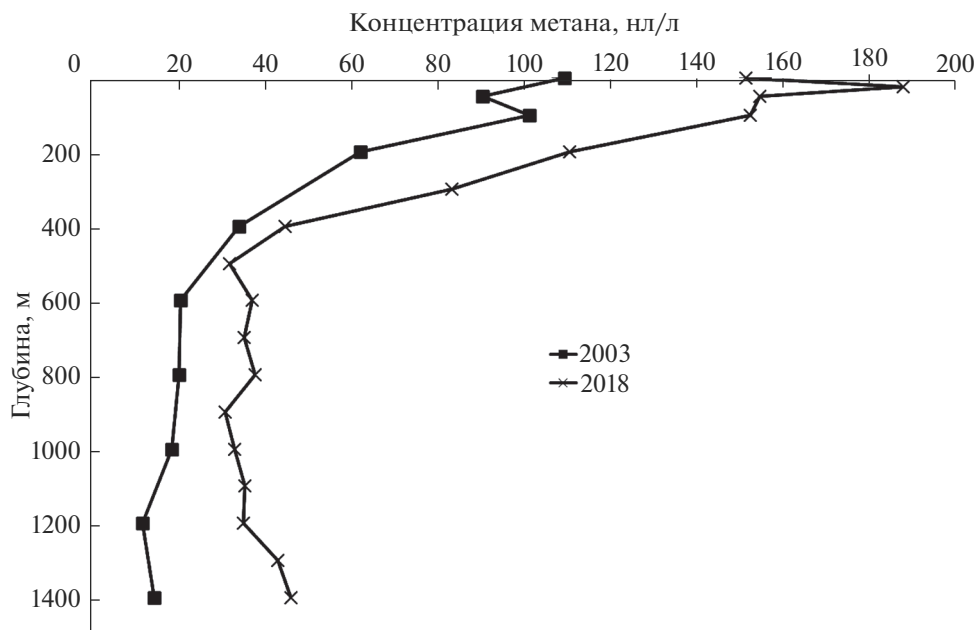


Рис. 4. Среднее по котловине вертикальное распределение метана в водной толще Южного Байкала в июне 2003 г. и июле 2018 г.

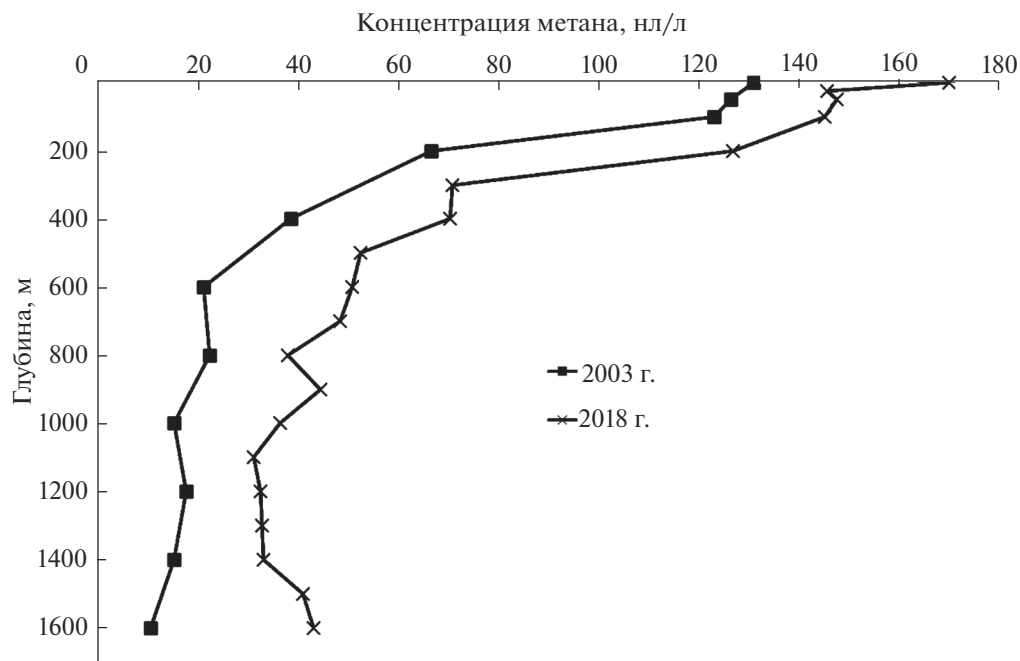


Рис. 5. Среднее по котловине вертикальное распределение метана в водной толще Среднего Байкала в июне 2003 г. и июле 2018 г.

ного процесса, продолжавшегося, по оценкам авторов статьи, ~50 лет, началось увеличение внутрипластового давления на нижней границе существования газовых гидратов, сопровождающееся повышением интенсивности выходов газа

из донных отложений и повышением концентраций метана в водной толще.

Перенос растворенного метана в водную толщу Байкала происходит при разгрузке продуктов разложения газогидратов по ослабленным зонам

осадков, приуроченным к многочисленным тектоническим нарушениям [15]. При этом восходящий поток воды и метана формирует вторичное накопление газогидратов в приповерхностной зоне донных отложений [24].

Увеличению содержания метана в водах озера также способствует активизация выделения растворенного и пузырькового газа. Переходный процесс должен закончиться, когда установится новое равновесное состояние в системе газ—вода—газогидраты при современном уровне воды Байкала. По-видимому, аналогичный переходный процесс и его последствия могут наблюдаться на Каспийском море в результате подъема его уровня.

Формирование вертикального распределения растворенного метана в Байкале происходит в условиях нормально аэрированного водоема. Водная толща озера от поверхности до дна обогащена растворенным кислородом, что определяет аэробный характер процессов, протекающих в ней и в поверхностном слое донных отложений. В деятельном слое открытого Байкала вне зон непосредственного влияния притоков, подводных грязевых вулканов и газовых сипов наблюдается повышенное (≥ 100 нл/л) содержание метана с максимумом его концентраций в пределах верхней сотни метров.

Далее, с ростом глубин содержание метана снижается, что обусловлено его окислением аэробной метанотрофной микрофлорой [8, 27]. В основной, глубинной части водной толщи концентрации метана, приведенные к нормальным условиям, ниже равновесных с атмосферой значений и составляют всего 30–75 нл/л [12, 14, 36]. В придонном слое обычно происходит небольшое повышение концентраций. В целом концентрации метана уменьшаются от поверхностности ко дну (рис. 4, 5).

Подобный тип вертикального распределения метана широко распространен в океане при низких ($\leq 10^{-5}$ мл/л) его концентрациях, нередко он встречается в морях [9, 16, 18, 20, 21, 23, 29, 31, 34, 35, 38]. При большем содержании метана этот тип распределения также отмечен в хорошо аэрированных озерах [26, 33, 37, 39].

О происхождении приповерхностного максимума концентраций метана (“mid-water methane oversaturation”) в хорошо аэрированных водах океана и в озерах, получившего название “метанового парадокса” [39], нет единой точки зрения. Согласно одной из них, относительное увеличение концентраций метана связано с активизацией биохимических процессов в зоне фотосинтеза [31]. Здесь сосредоточена основная масса фитопланктона, который может служить одним из источников метана. Существование пика концентраций метана в поверхностных водах океана сви-

детельствует о том, что скорость процессов его продуцирования выше, чем физическое перемешивание водных масс.

Предполагается также, что метан в поверхностных водах океана продуцируется в кишечном тракте зоопланктона и рыб [32, 34]. Локальное пересыщение метаном океанических вод этой зоны позволило заключить, что он может образовываться в микроразделах частиц детрита, содержащих метаногенную микрофлору [38]. Метаногенные бактерии были выделены из морского планктона, обитающего в прибрежных аэробных водах [22].

В кислородной зоне Черного моря присутствует легкий метан (δ^{13} от -40.0 до -60.0‰), образующийся в анаэробных микронишах (кишечник зоопланктона, пеллеты и частички детрита) в результате деятельности метаногенной микрофлоры [16]. Проведенными экспериментами установлено превышение бактериальной продукции метана над его окислением и ассимиляцией метанотрофами, что определяет формирование пиков содержания метана в аэробной зоне моря. Данные авторы полагают, что практически весь метан в верхней, кислородной зоне Черного моря — биогенного происхождения и генетически не связан с потоком газа из сероводородной зоны моря и анаэробных донных отложений.

В период открытой воды поверхностный максимум концентрации метана отмечен в аэробном эпилимнионе оз. Констанс (Германия) [37]. Придонные воды озера содержат повышенные концентрации метана за счет его выделения из донных отложений или продуцирования в гипolimнионе. Однако поверхностный и придонный максимумы отчетливо разделяются промежуточной зоной вод с низким содержанием растворенного метана [37].

В работе [39] на примере группы хорошо аэрированных озер северо-запада Германии с привлечением материалов по другим водоемам и океану сделан критический обзор возможных причин метанового парадокса. К ним относятся активный метаногенез в аэробных условиях, подавление интенсивности метанотрофного окисления в зоне фотосинтеза [34], перенос обогащенных метаном вод из периферической зоны в пелагиаль [27], метаногенез в анаэробных микроразделах [16, 32, 34, 38].

На Байкале приповерхностный максимум концентраций метана наблюдается как в период открытой воды, так и подо льдом. Это согласуется с сезонными изменениями вертикального распределения массового представителя байкальского зоопланктона эпишуры [2].

Эпишура (*Epischura baicalensis* Sars.) населяет всю водную толщу Байкала, при этом основная ее масса в течение всего года сосредоточена в слое

0–250 м [2]. В зимний период эпишура скапливается в самой верхней части подледного слоя воды мощностью 5–10 м (от 33 до 52% по численности от всей толщи 0–1400 м). В июле–сентябре до 80% всех рачков концентрируется в верхнем 50-метровом слое воды. В пределах этой зоны по мере летнего прогревания вод и погружения температурного скачка положение максимальной численности смещается по глубине от 5–10 м в начале лета до 25–50 м в сентябре (время наибольшего прогрева вод).

Таким образом, анаэробная генерация метана в восстановительных условиях микрониш — кишечников рыб и зоопланктона, пеллет и частиц детрита — может быть одной из причин формирования подповерхностного максимума содержания метана в верхней части водной толщи Байкала. Источниками метана также могут быть всплывающие со дна к поверхности озера газогидраты, разлагающиеся в приповерхностной зоне водной толщи [10], пузырьковый газ подводных сипов, а также перенос течениями и перераспределение по акватории более теплых вод притоков с высоким содержанием метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлением данных измерений, выполненных в 2002–2004 и 2016–2018 гг., установлено увеличение концентраций растворенного метана в водной толще Байкала. Это явление представляет собой последствие переходного процесса, обусловленного изменением уровня озера после постройки Иркутской ГЭС и заполнения Иркутского водохранилища. Подъем уровня вызвал заглубление границы устойчивости метановых газогидратов, залегающих в толще донных отложений, что вызвало уменьшения концентрации метана в озере. В настоящее время наблюдается обратный процесс: нарастание внутрипластового давления и разгрузка флюидов по ослабленным зонам, приуроченным к многочисленным разломам. Это определяет увеличение интенсивности выходов метана и рост его концентраций в водной толще. Приросту содержания метана в байкальских водах также может способствовать активизация глубоководных сипов, выделяющих пузырьковый газ.

Подповерхностный максимум метана в водах Байкала, обогащенных кислородом, может быть обусловлен продуцированием метана в анаэробных микронишах (кишечник рачка эпишуры, пеллеты, частицы органического детрита), а также разложением всплывающих из донных отложений газогидратов.

Для определения наноконцентраций метана в природной воде стандартная процедура метода статического парового равновесия дополнена

измерением начальных и конечных значений температуры и давления в закрытой системе газ–вода.

Авторы выражают глубокую благодарность С.К. Коновалову (ГИДРОФИЗИН РАН) за рекомендации по структуре статьи и А.А. Никоновой (ЛИН СО РАН) за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
2. *Афанасьева Э.Л.* Биология байкальской эпишуры. Новосибирск: Наука, 1977. 144 с.
3. *Большаков А.М., Егоров А.В.* Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*. Т. XXVII. Вып. 5. 1987. С. 861–862.
4. *Витенберг А.Г.* Статический паровый газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения // *Рос. химич. журн.* (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. XLVII. № 1. С. 7–22.
5. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 280 с.
6. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1992. 279 с.
7. *Витенберг А.Г., Мариничев А.Н.* Влияние изменений общего давления на точность газохроматографического парового анализа // *ДАН*. 1985. Т. 282. № 2. С. 353–358.
8. *Гальченко В.Ф.* Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.
9. *Геодакян А.А., Троцюк В.Я., Авилов В.И., Верховская З.И.* Углеводородные газы // *Океанология* / Под ред. Бордовского О.К., Иваненкова В.Н. Т. 1. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. С. 164–175.
10. *Гранин Н.Г., Мизандронцев И.Б., Козлов В.В., Цветова Е.А., Гнатовский Р.Ю., Блинов В.В., Асламов И.А., Кучер К.М., Иванов В.Г., Жданов А.А.* Кольцевые структуры на ледовом покрове озера Байкал: анализ экспериментальных данных и математическое моделирование // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59. № 11. С. 1890–1903. <https://doi.org/10.15372/GiG20181111>
11. *Гранин Н.Г., Мизандронцев И.Б., Обжиров А.И., Верещагина О.Ф., Гнатовский Р.Ю., Жданов А.А.* Окисление метана в водной толще озера Байкал // *Докл. РАН*. 2013. Т. 451. № 3. С. 332–335.
12. *Гранин Н.Г., Мизандронцев И.Б., Обжиров А.И., Салюк А.А., Верещагина О.Ф., Гнатовский Р.Ю.* Газообмен Байкала метаном с атмосферой // *Тез. докл. Четвертой Верещагинской Байкальской конф.* Иркутск, 2005. С. 56–57.
13. *Егоров А.В.* Биогеохимия метана в осадках Балтийского и Черного морей: кинетические модели диагенеза // *Океанология*. 2000. Т. 40. № 5. С. 690–696.
14. *Егоров А.В., Земская Т.И., Грачев М.А.* Основные закономерности распределения метана в воде и осадках озера Байкал // *Тез. докл. Четвертой Вере-*

- шагинской Байкальской конф. Иркутск, 2005. С. 76–77.
15. *Леви К.Г., Мирошниченко А.И., Ружич В.В., Саньков В.А., Алашкин А.М., Кириллов П.Г., Колман С., Лухнев А.В.* Современное разломообразование и сейсмичность в Байкальском рифте // Физ. механика. 1, 2. 1999. С. 171–180.
16. *Леин А.Ю., Иванов М.В.* Крупнейший на Земле метановый водоем // Природа. 2005. № 2. С. 19–25.
17. *Обжиров А.И.* Геохимические газовые поля в водах осадков морей и океанов. М.: Наука, 1993. 140 с.
18. *Обжиров А.И., Верещагина О.Ф., Зюсс Э., Ламмерс Ш., Винклер Г., Бибоу Н., Шакиров Р.Б., Дружинин В.В.* Распределение метана в водных колонках восточного шельфа и Склона Сахалина в Охотском море в различные сезоны 1998–2000 годов // Мониторинг метана в Охотском море / Под ред. Обжирова А.И., Салюк А.Н., Верещагиной О.Ф. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 8–37.
19. *Федоров Ю.А., Никаноров А.М., Тамбиева Н.С.* Первые данные о распределении содержания биогенного метана в воде и донных отложениях озера Байкал // Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 3. С. 394–397.
20. *Conrad R.* The Global methane cycle: Recent advances in understanding the microbial processes involved // Environ. Microbiol. 2009. Rep. 1. P. 285–292. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2009.00038.x>
21. *Craig H., Weiss R.F.* Dissolved gas saturation anomalies and excess helium in the ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. 1971. V. 10. № 3. P. 289–296.
22. *Cynar F.J., Yayanos A.A.* Enrichment and characterization of methanogenic bacterium from the oxic upper layer of the ocean // Curr. Microbiol. 1991. V. 23. P. 89–96.
23. *Damm E., Helmke E., Thoms S., Schauer U., Nothig E., Bakker K., Kiene R.P.* Methane production in aerobic surface water in central Arctic Ocean // Biogeosci. 2010. V. 7. P. 1099–1108. <https://doi.org/10.5194/bg-7-1099-2010>
24. *Granin N.G., Radzyminovich N.A., Granina L.Z., Blinov V.V., Gnatovsky R.Yu.* Freshening of near-bottom waters in Lake Baikal triggered by the Mw6. 2 Kultuk earthquake of August 2008 // Geo-Marine Lett. 2012. V. 32. № 5. P. 453–464. <https://doi.org/10.1007/s00367-012-0302>
25. *Granin N.G., Suetnova E.I., Granina L.Z.* Decomposition of gas hydrates in bottom sediments of Lake Baikal: possible causes and consequence // Abstr. Vol. Joint Conf. “Minerals of Ocean-5 and Deep-Sea Minerals”. 2010. P. 110–113.
26. *Grossart H.P., Frindte K., Dziallas C., Eckert W., Tang K.W.* Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake // Proc. Natl. Acad. Sci. USA/ 2011. V. 108. P. 19657–19661. <https://doi.org/10.1073/pnas.1110716108>
27. *Hanson R.S., Hanson T.E.* Methanotrophic bacteria // Microbiol. Rev. 1996. V. 60. P. 439–471.
28. *Hofmann H., Frederwisch L., Peeters F.* Wave-induced release of methane: Litoral zones as a source of methane in lakes // Limnol. Oceanogr. 2010. V. 55. P. 1990–2000. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.5.1990>
29. *Karl D.N., Beversdorf L., Björkman K.M., Church M.J., Martinez A., Delong E.F.* Aerobic production of methane in the sea // Nat. Geosci. 2008. V. 1. P. 473–478. <https://doi.org/10.1038/ngeo234>
30. *Kolb B., Ettre L.S.* Static Headspace–Gas Chromatography, Theory and Practice. N. Y.: John Wiley & Sons, 2006. 349 p.
31. *Lamontagne R.A., Swinnerton J.W., Linnenbom V.J., Smith W.D.* Methane concentration in various marine environments // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 4. P. 5317–5324.
32. *Lilley M.D., Baross J.A., Gordon L.I.* Dissolved hydrogen and methane in Saanich Inlet, British Columbia // Deep-Sea Res. 1982. V. 29. Pw. 1471–1484.
33. *Murase J., Sugimoto A.* Inhibitory effect of light on methane oxidation in pelagic water column of a mesotrophic lake (Lake Biwa, Japan) // Limnol. Oceanogr. 2005. V. 50. P. 1339–1343. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.4.1339>
34. *Oremland R.S.* Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters // Limnol. Oceanogr. 1979. V. 24. P. 1136–1141.
35. *Reeburgh W.S.* Oceanic methane biogeochemistry // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 486–513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
36. *Schmid M., De Batist M., Granin N.G., Kapitanov V.A., McGinnis D.F., Mizandrontsev I.B., Obzhirov A.I., Wüest.* Sources and sinks of methane in Lake Baikal: A synthesis of measurements and modeling // Limnol. Oceanogr. 2007. V. 52(5). P. 1824–1837.
37. *Schmidt U., Conrad R.* Hydrogen, carbon monoxide, and methane dynamics in Lake Constance // Limnol. Oceanogr. 1993. V. 38(6). P. 1214–1226.
38. *Sieburth J.M.* Contrary habitats for redox-specific processes: Methanogenesis in oxic waters and oxidation in anoxic // Microbes in the sea. Ellis-Horwood / Ed. Sleight M.A. 1987. P. 11–38.
39. *Tang K.W., McGinnis D.F., Frindte K., Brüchert V., Grossart H.-P.* Paradox reconsidered: Methane oversaturation in well-oxygenated lake waters // Limnol. Oceanogr. 2014. V. 59(1). P. 275–284.
40. *Vereshchagina O.F., Korovitskaya E.V., Mishukova G.I.* Methane in water columns and sediments of North Western Sea of Japan // Deep-Sea Res. Pt II. 2013. 86–87.