

УДК 553.98.061.3(262.5)

В.И. Авилов¹, С.Д. Авилова¹

ОЦЕНКА ГЕНЕЗИСА УГЛЕВОДОРОДОВ ПОДВОДНЫХ ВУЛКАНОВ, ГАЗОГИДРАТОВ, ГАЗОВЫХ ФАКЕЛОВ ЧЕРНОГО МОРЯ ПО ГАЗОБИОГЕОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Представлен новый фактический материал по газобиогеохимическим аномалиям в придонной среде северо-западной части Черного моря. Установлена генетическая связь аномалий с глубинными потоками газообразных флюидов как в рассеянной форме, так и в виде локальных флюидопроявлений (подводных грязевых вулканов, струйных газовыделений, газовых факелов, газогидратов). Продвинуты теоретические воззрения в области геохимии газов, нефтегазовой геологии, что указывает на перманентное воспроизводство углеводородов и восполнение их запасов.

Подводные грязевые вулканы, газогидраты, газовые факелы, гидротермы, фумаролы и другие подобные виды разгрузки флюидов из донных отложений в морскую воду вошли относительно недавно в круг интересов океанологии, затрагивая и развивая такие направления, как морская геология, геохимия газов, биогеохимия, геоэкология. Исследование флюидопроявлений на дне морей и океанов началось с обнаружения случайным образом углеводородных аномалий в воде и осадках и пришло к комплексному изучению подводных феноменов в специализированных морских экспедициях с применением современных технологий. По мнению авторов, на данном этапе изучение проявлений глубинных потоков в морской среде является одной из главных задач натурных наблюдений нефтегазовой геологии.

Целенаправленные измерения концентрации углеводородных газов (УВГ) в морской среде активно развивались с начала 70-х годов прошлого столетия главным образом в связи с изучением перспектив нефтегазоносности акваторий. Одним из главных объектов нефтегазопоисковой геохимии явилось поле концентраций, то есть пространственное распределение какого-либо ингредиента преимущественно в легкоподвижной газообразной фазе. Подобная методология позволила выявить положительные аномалии УВГ, происхождение которых связывали с процессами миграции из нефтегазоносных толщ и структур. В морских экспедициях 70-х годов аномально высокие концентрации метана и его гомологов были найдены в придонных водах Каспийского, Охотского и Балтийского морей [8, 9, 11]. В верхнем слое донных отложений этих морей аномалии УВГ встречались значительно реже, что дало повод выделить придонный слой воды в интервале 1,5-4 м как наиболее информативный объект в геолого-геохимических исследованиях [10].

© В.И. Авилов¹, С.Д. Авилова¹¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

В Черном море, начиная с ранних наблюдений [20], установлено, что вся масса анаэробной воды является грандиозной аномалией по содержанию УВГ, вопрос о генезисе которых до сих пор остается дискуссионным. Черноморские воды ниже глубин 120 – 150 м содержат метан в аномально высоких концентрациях, которые на два-три порядка выше фоновых и плавно возрастают с глубиной моря. Локальные аномалии содержания УВГ в придонной воде трудно различимы среди высокой общей газонасыщенности, поэтому возрастает роль осадков как более контрастной и информативной зоны для геолого-геохимических исследований.

В донных осадках Мирового океана установлены фоновые концентрации метана, которые составляют меньше доли миллилитра на килограмм влажного осадка, и аномально высокие – на 1-3 порядка превышающие фоновые [12]. Несмотря на специфику Черного моря как бассейна меромиктического типа, распределение УВГ в его осадках аналогично общей закономерности [2,13].

Зачастую аномалии УВГ в осадках связаны с активным газовыделением. Обнаружены различные виды флюидопроявлений на дне Черного моря. Сильно газонасыщенные илы, или как их еще называют «рокфоровые илы» из-за множества каверн и мелких пустот от выделившегося газа из керна геологической трубки, были найдены в осадках южноболгарского черноморского шельфа [19]. В глубоководье отдельных районов континентального склона обнаружена высокая концентрация метана в осадках, обусловленная наличием газогидратов [15, 14]. В конце 80-х годов при использовании более совершенных технологий для выполнения геолого-геофизических морских работ с надводных и подводных судов зафиксированы струйные метановые газовыделения [17], открыты глубоководные грязевые вулканы [16].

По современным представлениям [6] разнообразные в проявлении газовые аномалии в морской среде объединяются сходными характеристиками. Во-первых, основным газонасыщающим компонентом выделен метан, достигающий 80-99 % об (объемных процентов) в газовой смеси. Во-вторых, разные виды аномалий могут сочетаться друг с другом, например, в зоне подводных грязевых вулканов наблюдаются в придонной воде газовые факелы, а в осадках – газогидраты. В-третьих, в распространении газовых аномалий замечен краевой эффект – приуроченность газовыделений к периферийным участкам Черного моря, материковому склону, подножию и кромке шельфа. В многочисленных публикациях этим проблемам не уделяется должного внимания. Обсуждаются разнообразные варианты генезиса УВГ в газовой смеси. Существующие разночтения возникают из-за недостаточной изученности флюидообразующих процессов и комплексности сведений об этих уникальных природных явлениях.

В данной работе применен комплексный подход к изучению природных флюидопроявлений на дне Черного моря, представлен новый фактический материал, накопленный при натуральных газобиогеохимических исследованиях и проведена интерпретация полученных результатов с целью уточнения генезиса углеводородов. Последнее имеет большое практическое

значение, особенно при оценке перспектив нефтегазоносности изученных регионов. Уместно вспомнить, что подобные флюидопроявления на суше служили важным поисковым признаком: при зарождении нефтяной геологии скважины закладывались лишь в местах выхода на дневную поверхность нефти или газа; так было открыто большинство нефтегазоносных районов (месторождения Газли, Нефтяные Камни, Каражанбас и другие).

Газобиогеохимические исследования выполнены в 2004-2005 годах в 61-м и 62-м рейсах НИС «Профессор Водяницкий». Экспедиции проводились в соответствии с планом научно-технического проекта «Газовый вулканизм дна Черного моря как поисковый признак газогидратных залежей и традиционного углеводородного сырья» в рамках целевой комплексной программы НАН Украины «Минеральные ресурсы Украины и их добыча». Организатором этих экспедиций выступило Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ. Обе экспедиции отличались высокой специализацией и направленностью на изучение химизма флюидопроявлений и геолого-геофизических характеристик регионов. Газобиогеохимические исследования входили частью в комплекс экспедиционных работ и осуществлялись по методике, разработанной в Институте океанологии им. П.П. Ширшова Российской Академии Наук. Объектами наблюдений стали поля концентраций сразу нескольких компонентов в районах разгрузки потоков флюидов. Для повышения информативности исследований очень важным был выбор комплекса измеряемых компонентов, что предопределило своеобразие применяемой методологии.

Специфика газобиогеохимических исследований вытекает из опыта многолетних работ в морских экспедициях [2,13] и разработок, выполненных в рамках программы «Экологическая безопасность России» [5]. Методология натуральных наблюдений включает следующие принципиальные положения:

- экосистемный подход к изучению природных явлений в морской среде, в том числе при решении проблем нефтегазовой геологии;
- использование приборов и методов, сохраняющих нативные свойства проб воды и осадков;
- получение комплекса одновременно измеряемых газобиогеохимических показателей;
- разносторонняя интерпретация количественных данных, направленная на выявление процессов, определяющих состояние придонной среды.

Экосистемный подход наиболее эффективен при изучении природных потоковых явлений. В его основе лежит представление об обязательном развитии сообщества микроорганизмов на потоке вещества и энергии. По современным воззрениям понятие экосистемы трактуется как совокупность растительных и животных организмов и среды их обитания, находящихся во взаимодействии и взаимосвязи.

Исходя из целей и задач экспедиции, газобиогеохимические исследования направлены на изучение локальных экосистем придонной зоны Черного моря и охватывают придонную среду в районе флюидопроявлений, где наблюдается воздействие потоков газообразных флюидов на биоту. Оцени-

вается биологическое состояние придонной экосистемы, которое характеризуется количеством живых организмов в слое донного осадка и придонном слое воды, а также уровнем их активной жизнедеятельности под влиянием природных или антропогенных факторов. Для оценки используется комплекс газобиогеохимических показателей, выбранных из множества биологически активных веществ как система критериев [5].

Известно уже более 6 миллионов индивидуальных соединений, извлеченных из природных источников либо синтезированных. Часть из них принимает активное участие в протекающих в живой клетке процессах, описываемых серией последовательных биохимических реакций. Эти вещества являются биохимическими показателями интенсивности внутриклеточных процессов, которые находятся в прямой зависимости от условий внешней среды. При изменении условий внешней среды, уменьшении или увеличении потока вещества и энергии, состояние живого организма переходит на новую ступень внутриклеточных преобразований и соответствующий ей уровень биохимических показателей.

Авторы осуществили классификацию биохимических показателей по степени информативности и значимости для оценки состояния биологической активности экосистемы. Многочисленные показатели объединены в семь групп, из которых выделен комплекс необходимых для реализации экосистемного подхода: аденозинтрифосфат (АТФ), активность щелочной фосфомоноэстеразы (ЩФА) как показатель живого; газовые компоненты (водород, гелий, двуокись углерода, углеводородные и перманентные газы) как наиболее динамичная характеристика изменчивости среды. Главенствующая роль среди них принадлежит АТФ, так как это – универсальный носитель химической энергии в клетках всех живых существ. АТФ присутствует только в живых клетках и является количественным показателем биомассы активных живых микроорганизмов (БАЖМ) в экосистеме. Активность ферментов, в их числе и ЩФА используется в оценке интенсивности и направленности обменных процессов, характеризующих как живую, так и погибающую клетку [5]. Газообразные компоненты обладают высокой миграционной способностью и служат одним из главных носителей вещества и энергии в осадках и водной толще. Для широкого обобщения возможно привлечение материалов по геологии, геофизике, гидрохимии изучаемого региона.

Методика работ. Все методические приемы направлены на получение достоверного распределения всех показателей комплекса. Учтены существующие сложности на этом пути: отсутствие аналитических средств по измерению содержания компонентов *in situ*; возникающая при этом необходимость подготовки и обработки проб для анализа; возможность потери части легколетучих газообразных компонентов на этапе до анализа; утрата части АТФ до определений, поскольку полупериод оборота АТФ в активно дышащих бактериальных клетках не превышает 1с, а в клетках с менее интенсивным дыханием – не более 1мин, то есть в случае гибели микроорганизмов АТФ разрушается мгновенно. В экспедиции в целях уменьшения потерь компонентов были приняты превентивные меры на всех технологических операциях: захват проб и их подъем на борт судна, подготовка проб к анализу.

Методика работ в экспедиции включала использование специальных технических средств по отбору проб морской воды и осадков, защищенных авторскими свидетельствами [1]. Герметичный придонный батометр (БПД) был применен для отбора проб воды 1-2 м от дна; всасывающий батометр (БВ) – для отбора проб с заданного горизонта водной толщи; батометр интегрирующий (БИН) осуществлял сбор суммарной водной пробы в процессе движения по придонному слою мощностью 100-150 м от дна. Примененные батометры уникальны, их новизна защищена авторскими свидетельствами, а оригинальное исполнение направлено на повышение достоверности получаемых данных за счет обеспечения сохранности всех компонентов в пробе и исключения стрессовых нагрузок на микроорганизмы при доставке проб на борт судна [1].

Особое место занимает обеспечение сохранности газовых компонентов в пробах грунта, прежде всего при его высокой газонасыщенности. Именно газонасыщенность является главным показателем в изучении разгрузки флюидов из осадков в воду. Получение количественных данных по составу газов в районе грязевых вулканов, газовых факелов, газогидратов, максимально приближенных к реальному, необходимо для оценки масштабов газопроявлений, определения доминирующих физико-химических и биохимических процессов в зоне распространения потоков, установления пространственного распределения залежей углеводородов.

Существенные потери газов возникают при проведении традиционных операций по извлечению грунтовой колонки из геологической трубки и ее разделке для описания геологического разреза. Из-за неизбежного контакта с атмосферным воздухом часть газа улетучивается. В первую очередь уменьшается содержание легкоподвижных компонентов (гелия, водорода, метана) и тем в большей степени, чем выше их исходная концентрация в осадке. Потери возрастают пропорционально времени нахождения пробы на воздухе. Например, газогидраты буквально испаряются на глазах. Это приводит к существенному изменению компонентного состава природной смеси газов в донных отложениях. Практически полное устранение указанных недостатков возможно при разделении геологических и газометрических работ, отборе специальных проб для определения состава газов.

В Институте океанологии при участии авторов была решена эта задача: разработана методика герметизации образцов грунта *in situ* и создано реализующее устройство – секционная, герметичная грунтовая трубка (СГТ), получено авторское свидетельство [1]. Эксплуатация СГТ в Тихом океане, Черном и Балтийском морях подтвердила эффективность ее применения при изучении газонасыщенных осадков. Сопоставление с данными из обычных геологических трубок указывает на потери в последних до 50–70% легких газов.

В данной экспедиции проблема предотвращения утечки газа из осадка была частично решена. Прямоточная ударная геологическая трубка была оснащена тонкостенным эластичным полиэтиленовым вкладышем. При внедрении трубки в дно он заполнялся осадком. На палубе вкладыш с осадком извлекался из трубки, перевязывался по концам и служил оболочкой,

удерживающей газы, выделяющиеся из грунта при естественной дегазации. На отдельных станциях их было так много (единицы и десятки литров), что оболочка раздувалась под внутренним избыточным давлением. Очень важно, что эти газы улавливались, и данные об их составе давали важную информацию при интерпретации полученного материала. К недостаткам этого технологического приема относится возникающее несоответствие компонентного состава газовой смеси под оболочкой с таковым в грунте: под оболочку попадает частично атмосферный воздух, естественная дегазация начинается с легких газов, а также отсутствует привязка к слою керна, откуда происходит выделение газов, поскольку они собираются со всей трубки.

Полученные пробы воды и осадков в судовой лаборатории проходили стадию подготовки для дальнейших аналитических работ. Из проб извлекали находящиеся в них газовые компоненты. Образовавшаяся при этом газовая смесь хранилась в склянках и ампулах в холодильнике до хроматографического анализа в стационарной лаборатории в Москве. Газовую смесь выделяли несколькими способами. Для всех образцов использовали фазоравновесную дегазацию с длительной экспозицией до анализа. Параллельно для части образцов отбирали газовую смесь, сохраняя ее в ампулах, и еще дополнительно проводили термовакуумную дегазацию на специальной дегазационной установке по схеме, защищенной авторским свидетельством [1]. В случае выделения под оболочку газ собирали непосредственно в ампулу. При отборе газогидратов в емкость газовую смесь также помещали в ампулу. Такое разнообразие методов направлено на повышение достоверности фактического материала за счет сравнения данных в параллельных определениях.

По методу фазоравновесной дегазации над помещенной в склянку пробой создается газовая подушка из атмосферного воздуха известного объема, склянка герметично закрывается и периодически встряхивается. Считается, что каждый газовый компонент, подчиняясь закону Генри, частично переходит в газовую подушку, и минимум через сутки устанавливается равновесие между образцом и газовой подушкой, пропорциональное коэффициенту растворимости. Параллельные определения в образцах, полученных различными методами, позволяют компенсировать недостатки этих методов при интерпретации данных.

Подготовка проб для биохимических измерений включала концентрирование водных проб путем фильтрации и получения экстрактов. Основное внимание обращалось на быструю обработку проб, чтобы не допустить изменения в микробиальном сообществе образца. На фильтровальной установке собирали взвешенное органическое вещество, пропуская морскую воду последовательно через фильтры размером пор 200 и 0,4 мкм. Далее выполняли экстракцию взвешенного органического вещества из воды и осадка для последующего количественного определения АТФ и ЩФА [5].

Аналитические работы проводили как на судне (АТФ), так и в стационарной лаборатории (ЩФА). До анализа образцы сохраняли в замороженном состоянии. Газохроматографический анализ выполнен на хроматографе ЛХМ-8, Цвет с катарометром и пламенно-ионизационным детекторами, что

давало возможность детектировать в газовой смеси объемную концентрацию гелия, водорода, двуокиси углерода, углеводородных и перманентных газов. Содержание АТФ в экстрактах из воды и осадков измеряли на люминометре Целлестер, а ЩФА – на спектрофотометре СФ-26. Во всех случаях использовали калибровочные растворы и смеси. Аналитические погрешности соответствовали паспортным данным приборов (1-5%). Погрешность методов в целом не превышала 10% от измеряемой величины газов и АТФ. Метод определения ЩФА считается воспроизводимым с точностью 3-7%.

Специфика интерпретации результатов газобиогеохимических исследований состоит в использовании данных, полученных при особой обработке и анализе не какого-либо одного параметра, а одновременно целого комплекса показателей. С этой точки зрения важны не только факт обнаружения и количество компонента, но и его отсутствие в изучаемом регионе. Наличие количественных данных по комплексу показателей в каждой пробе позволяет проводить сравнение с аналогичными наблюдениями в других акваториях, осуществлять долгопериодный мониторинг, учитывать обобщенный опыт предшествовавших исследований.

Непосредственно при подготовке экспедиции обобщен фактический материал по распределению газобиогеохимических показателей в различных регионах Мирового океана, в том числе по Черному морю. Приняты во внимание существующие сведения о количественных данных и пространственном распределении каждого из измеряемых показателей. Учтена специфика Черного моря как водоема меромиктического типа. За основу взяты результаты выполненных ранее авторами комплексных газобиогеохимических исследований и обобщений – представление о типичном для Черного моря распределении показателей в воде и осадках, о нормальном состоянии экосистемы и изменении ее биологической активности (разной степени эвтрофирования или токсикации). Это позволило скорректировать методику проведения экспедиционных работ в плане более детального тестирования изучаемого объекта и расширить количество методических приемов отбора и обработки проб, обосновало выбранную специфику газобиогеохимических исследований в данном рейсе.

В экспедициях собран новый фактический материал по подводным объектам разгрузки флюидов. Работы велись на большинстве станций, выполненных в пределах шельфа, континентального склона и абиссальной равнины моря. В выделенных из образцов воды и осадков газовых смесях путем газохроматографического анализа измерено процентное содержание всех заданных компонентов. Концентрация метана в проанализированных смесях изменялась в наиболее широком диапазоне – от аналитического нуля 0,0 до 89,8% об. Колебание содержания двуокиси углерода определено в пределах 0,0 – 15,5% об. Водород, гелий и гомологи метана не детектированы на хроматографе, то есть содержание первых двух названных газов оказалось ниже порога чувствительности катарометра 0,001% об. Гомологи метана обнаружены на уровне следов. Процентное содержание компонентов заметно отличалось от образца к образцу. В свободном газе под оболочкой найдены максимальные значения для метана и минимальные для двуокиси

углерода, что характеризует процесс естественной дегазации колонки грунта на палубе. В отдельных образцах воды и осадка метан и двуокись углерода не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки при анализе.

Особенности распределения газобиохимических показателей. Проведена обработка биохимических определений для получения количественных показателей (на 1 л воды или 1 г влажного осадка). В поверхностных водах содержание АТФ составило 1410 – 4770 нг/л и ЩФА – 469 – 1312 Е/л., в придонной воде концентрация АТФ менялась от 337 до 2520 нг/л и активность ЩФА – от 55 до 2810 Е/л, в донных осадках таковое равнялось соответственно 55-640 нг/г и 144-575 Е/л.

Полученный фактический материал позволяет выделить некоторые особенности распределения газобиогеохимических показателей. В изученных районах придонная вода насыщена метаном и двуокисью углерода, а ее биологическая активность достаточно высока и временами превышает таковую в поверхностных водах. Самопроизвольная дегазация грунтовой колонки на палубе сопровождается выделением в первую очередь легколетучих компонентов – под оболочкой зафиксировано высокое процентное содержание метана и следы двуокиси углерода. Тем не менее, в осадках сохраняется большое остаточное содержание обоих газовых компонентов при высокой биологической активности грунта. Причем двуокись углерода постоянно присутствует в осадках в различных концентрациях, тогда как метан обнаруживается не всегда.

Своеобразием отличается распределение газобиогеохимических показателей по вертикальному разрезу в придонной среде, полученное в отдельных точках опробования различных объектов исследования. Одним из наиболее интересных явился район подводного грязевого вулкана Двуреченский (впадина Сорокина). Здесь были выполнены работы по отбору грунта геологическими трубками на станциях 5780, 5781, 5809 – 5812, 5788, 5789, 5818, 5820-5823.

Пробы воды отобраны из кассеты батометров «ШИК» на станциях 5779, 5781, 5823, а также интегрирующим батометром БИН по ходу судна из поверхностного слоя воды. На ст. 5780 в грунте были найдены кристаллики газогидратов и помещены в стеклянной емкости в морозильную камеру. В результате получена многочисленная и разносторонняя информация по объекту, позволяющая оценить состояние локальной экосистемы в районе.

Наиболее удачно взята грунтовая трубка на ст. 5780 – трубка вошла в отложения действующего грязевого вулкана на глубину 2,2 м. Полученные данные представлены на рис. 1. Здесь найдены аномально высокие величины всех измеренных газобиогеохимических показателей, превышающие фоновые значения в несколько раз, а по метану – на 2 – 3 порядка на горизонте 100 см грунтовой колонки. Кроме того, под оболочкой скопилось несколько литров газовой смеси, выделившейся при самопроизвольной дегазации осадка. При разделке грунтовой колонки диаметром более 12 см внутри осадка на том же горизонте визуально обнаружены кристаллики газогидрата и взяты на газометрию. Размеры кристалликов не превышали несколь-

Рис. 1. Вертикальное распределение газобиогеохимических показателей в воде и осадках в районе вулкана Двуреченского. 1 – метан, 2 – двуокись углерода, 3 – АТФ, 4 – ЩФА

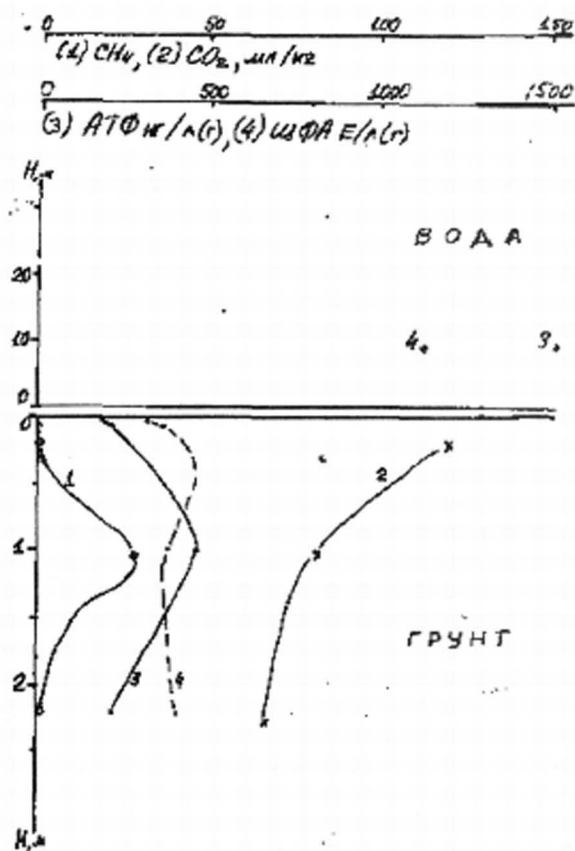


Рис. 1.

ких сантиметров и уменьшались на глазах. Несколько кристалликов вместе с минимальным количеством вмещающей породы были помещены в изолированную емкость, где изучалась выделяющаяся газовая смесь. При первом быстром отборе газовой смеси из емкости с газогидратом процентное содержание метана было на порядок выше, чем двуокиси углерода – 4,69% об метана и 0,45% об углекислого газа. На завершающей стадии самопроизвольной дегазации образца осадка с кристалликами газогидрата в изолированной емкости процентное содержание обоих компонентов выросло и достигло 7,59 % об метана и 8,07 % об двуокиси углерода.

Ход самопроизвольной дегазации кристаллогидратов в изолированной емкости в лабораторных условиях хорошо совпадает с процессом естественной дегазации грунтовой колонки под эластичную оболочку на палубе. Там при первом отборе газовой смеси из-под оболочки процентное содержание метана и углекислого газа составило 64,4 и 0,45% об соответственно. При повторном – через 5-7 минут отборе – концентрация обоих компонентов также возросла: у метана до 89,8% об и двуокиси углерода до 1,54% об. Большое сходство моделируемого (в емкости) и естественного процессов распада газогидратов дает основание опираться на данные, полученные из оболочки, и показывает высокую эффективность применения эластичного вкладыша грунтовой трубки для изучения состава газов и природы газогидратов.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что состав газовой смеси под оболочкой определяется быстрым поступлением метана из газогидратов, частичным выходом метана и углекислого газа из остальной грунтовой колонки и в основном характеризует состав газогидрата. Таким образом метана в газогидрате измерено более 90%, примеси не установлены, что хорошо подтверждает теоретические представления.

В районе вулкана характер вертикального распределения газобиогеохимических показателей, так же как и их высокие значения, аномальны в сравнении с типичными профилями на фоновых участках. Состояние повышенной и высокой биологической активности прослеживается по всей грунтовой колонке, а на ст. 5788 величины биохимических показателей даже возрастают с глубиной. По водной толще в районе грязевого вулкана высокая биологическая активность отмечена в придонном слое (глубина моря 2020 м) и в поверхностных водах. В середине водной толщи (глубина 1420 м) биомасса активных живых микроорганизмов была в два раза ниже. Столь высокая биологическая активность придонного слоя воды указывает на существование потоков флюидов из осадков, в первую очередь газообразных компонентов. Аномально высокие концентрации метана и двуокиси углерода обнаружены в осадках на станциях 5780, 5788 и 5789, хотя на ст. 5781 измерено одно из наименьших содержаний метана – 0,52 мл/кг и двуокиси углерода – 17,5 мл/кг. Анализ пространственного распределения комплекса показателей приводит к выводу о локальном выходе газов, главным образом метана, и обусловлено это активной деятельностью вулкана Двуреченский.

В Керченско-Таманском регионе газобиогеохимические исследования выполнены на станциях 5783 – 5787, расположенных на континентальном склоне при глубинах моря 600 – 800 м. Как и в районе вулкана Двуреченского, здесь установлена аномально высокая биологическая активность водной массы в придонном и поверхностном слоях (содержание АТФ достигало 2300 и 4770 нг/л соответственно). Аномально высока и концентрация метана в придонной воде (в 3–4 раза выше характерных значений для этих глубин моря) при умеренных содержаниях углекислого газа. Последний в свободном газе из придонного батометра на ст. 5786 вообще не детектировался. Из чего следует вывод, что прямой отбор водных проб герметичным батометром БПД из газового факела позволил получить новые данные, доказывающие практически стопроцентное содержание метана в пузырьках газовых факелов на участке Керченско-Таманского региона. Наличие потока метана подтверждается его присутствием в грунтовых колонках в аномально высоких количествах – до 57,4 мл/кг в горизонтах глубже 2 м. Причем ближе к центру факела (ст. 5783) грунтовая колонка загазована уже до верхних горизонтов.

Представляется, что в донных отложениях газонасыщенные осадки имеют форму погребенных пирамид или конуса с вершиной в жерле газового факела. Метан поступает сюда из более глубоких слоев осадочной толщи. Не исключена генерация части метана в самих этих образованиях как результат активной жизнедеятельности микроорганизмов с хемолитоавтотрофным типом обмена веществ, на что указывает рост содержания АТФ к забою грунтовой колонки и повышение биомассы активных живых микроорганизмов, развивающихся на потоке глубинных газовых компонентов.

Миграционные способности двуокиси углерода значительно ниже, чем у метана. Его переход из осадка в воду скорее возможен в процессе обмена или отжатия поровых вод. Пузырьки метана могут образовываться на границе вода – дно в результате эффекта концентрирования рассеянного пото-

В районе вулкана характер вертикального распределения газобиогеохимических показателей, так же как и их высокие значения, аномальны в сравнении с типичными профилями на фоновых участках. Состояние повышенной и высокой биологической активности прослеживается по всей грунтовой колонке, а на ст. 5788 величины биохимических показателей даже возрастают с глубиной. По водной толще в районе грязевого вулкана высокая биологическая активность отмечена в придонном слое (глубина моря 2020м) и в поверхностных водах. В середине водной толщи (глубина 1420м) биомасса активных живых микроорганизмов была в два раза ниже. Столь высокая биологическая активность придонного слоя воды указывает на существование потоков флюидов из осадков, в первую очередь газообразных компонентов. Аномально высокие концентрации метана и двуокиси углерода обнаружены в осадках на станциях 5780, 5788 и 5789, хотя на ст. 5781 измерено одно из наименьших содержаний метана – 0,52мл/кг и двуокиси углерода – 17,5мл/кг. Анализ пространственного распределения комплекса показателей приводит к выводу о локальном выходе газов, главным образом метана, и обусловлено это активной деятельностью вулкана Двуреченский.

В Керченско-Таманском регионе газобиогеохимические исследования выполнены на станциях 5783 – 5787, расположенных на континентальном склоне при глубинах моря 600 – 800м. Как и в районе вулкана Двуреченского, здесь установлена аномально высокая биологическая активность водной массы в придонном и поверхностном слоях (содержание АТФ достигало 2300 и 4770 нг/л соответственно). Аномально высока и концентрация метана в придонной воде (в 3–4 раза выше характерных значений для этих глубин моря) при умеренных содержаниях углекислого газа. Последний в свободном газе из придонного батометра на ст. 5786 вообще не детектировался. Из чего следует вывод, что прямой отбор водных проб герметичным батометром БПД из газового факела позволил получить новые данные, доказывающие практически стопроцентное содержание метана в пузырьках газовых факелов на участке Керченско-Таманского региона. Наличие потока метана подтверждается его присутствием в грунтовых колонках в аномально высоких количествах – до 57,4мл/кг в горизонтах глубже 2м. Причем ближе к центру факела (ст. 5783) грунтовая колонка загазована уже до верхних горизонтов.

Представляется, что в донных отложениях газонасыщенные осадки имеют форму погребенных пирамид или конуса с вершиной в жерле газового факела. Метан поступает сюда из более глубоких слоев осадочной толщи. Не исключена генерация части метана в самих этих образованиях как результат активной жизнедеятельности микроорганизмов с хемолитоавтотрофным типом обмена веществ, на что указывает рост содержания АТФ к забою грунтовой колонки и повышение биомассы активных живых микроорганизмов, развивающихся на потоке глубинных газовых компонентов.

Миграционные способности двуокиси углерода значительно ниже, чем у метана. Его переход из осадка в воду скорее возможен в процессе обмена или отжатия поровых вод. Пузырьки метана могут образовываться на границе вода – дно в результате эффекта концентрирования рассеянного пото-

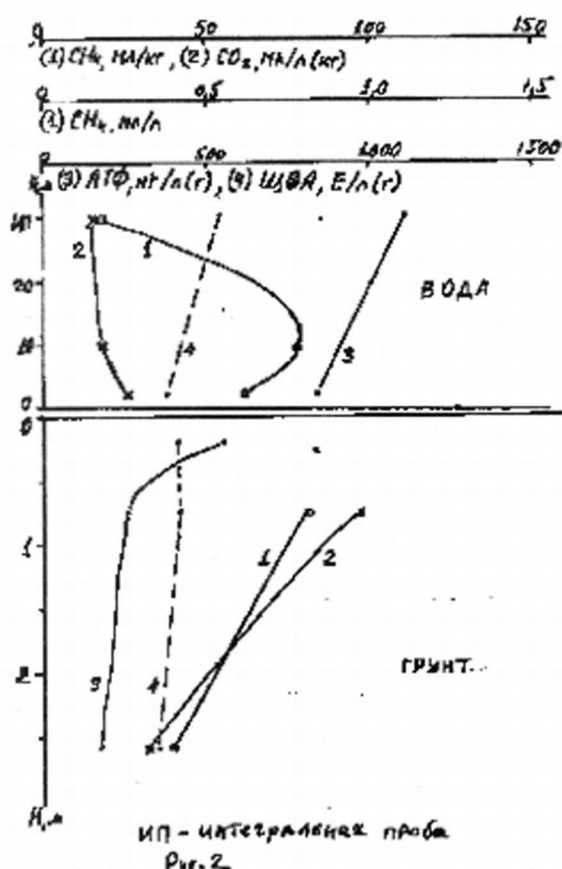


Рис. 2. Вертикальное распределение газобиогеохимических показателей в воде и осадках вблизи вулкана Водяницкий. 1 – метан, 2 – двуокись углерода, 3 – АТФ, 4 – ЩФА.

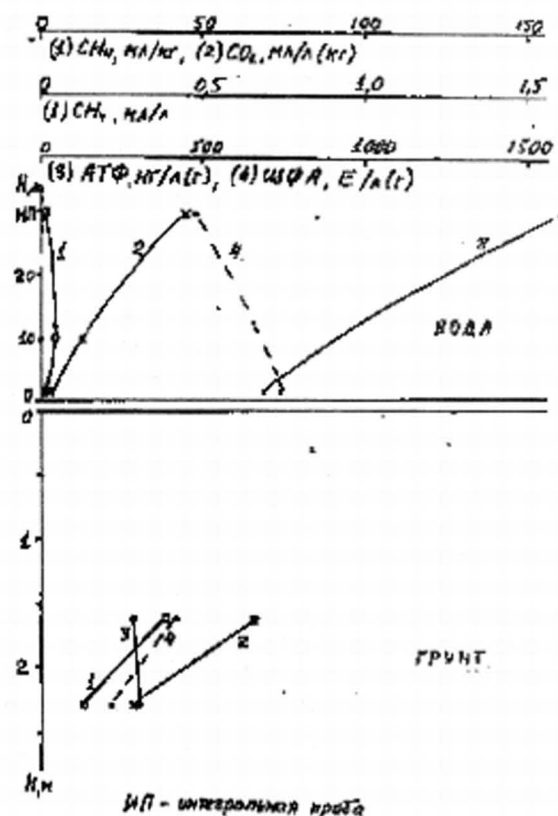


Рис. 3. Вертикальное распределение газобиогеохимических показателей в воде и осадках в районе палеодолины реки Днестр. 1 – метан, 2 – двуокись углерода, 3 – АТФ, 4 – ЩФА.

Полученный новый фактический материал вносит значительные коррективы в существовавшие представления о природных процессах в Черном море. Газобиогеохимические исследования выявили разнотипность придонных экосистем и их зависимость от природы потоковых явлений. Длительное время глубинные воды считались практически безжизненными. Наши исследования подтверждали этот тезис: в экспедиции на НИС «Евпатория» (5-й рейс, 1982г.) в глубинных придонных водах измерены концентрации АТФ на уровне 16 нг/л, соответственно биомасса активных живых микроорганизмов составила 2-3 мкгС/л. Эти воды отнесены к категории биологически пассивных [2]. Аналогичные величины АТФ 10 – 15 нг/л получены американским исследователем Карлом на трех станциях в абиссали юго-западного сектора Черного моря в пробах воды с глубин 500 – 2000м. Микробиологическими исследованиями Ю.И. Сорокина в 1970 г. на глубине 500м над континентальным склоном против Ялты также определена низкая активная живая биомасса микроорганизмов – 5мкгС/л, что на 1-2 порядка меньше, чем в кислородсодержащих водах [18]. Несмотря на столь малое количество микроорганизмов, в глубоководье выявлены основные физиологические группы существующих здесь бактерий: гетеротрофные и метаноокисляющие, азотного и серного циклов. Характерно, что их удельная продуктивность (отношение продукции к биомассе) не превышала 0,02 – 0,03 в

сутки, то есть у микроорганизмов отмечен крайне низкий уровень обмена веществ, и они находились в угнетенном, как бы «сонном» состоянии. Но это сообщество, сохраняя видовое разнообразие, готово адекватно реагировать на внешнее воздействие, как впоследствии и было установлено.

В экспедиции на НИС «Ихтиандр» на главном полигоне, расположенном юго-западнее Севастополя, среди фоновых содержаний АТФ 23-27 нг/л обнаружено целое поле аномально высоких концентраций – 200 – 700 нгАТФ/л на глубинах моря 1200 – 1800м [13]. В настоящих экспедициях локальные экосистемы придонных вод над флюидопроявлениями достигли еще более высокого уровня биологической активности, превышая фоновое состояние на 1-2 порядка. Над грязевым вулканом Двуреченский (глубина моря 2060м) биохимические показатели почти в 80 раз выше фоновых: в нескольких метрах над дном концентрация АТФ составила 1570 нг/л, а активность щелочной фосфомоноэстеразы – 1060 Е/л. Также аномально высоки биохимические показатели в придонной воде над грязевыми вулканами Водяницкий (830м) и Митин (660м), где зафиксированы концентрации АТФ на уровне 830 и 740 нг/л соответственно. В воде над газовыми факелами величины биохимических показателей в среднем еще выше и достигли максимальных содержаний АТФ – 2300 (станция 5787) и 3110 нг/л (станция 5852). В этих же районах аномалии метана, как и ожидалось для придонной воды, не столь заметны и лишь в 3-4 раза превышают обычные для указанных глубин количества. Из сказанного вытекают важные выводы. Флюидопроявление на дне сопровождается не только выходом наблюдаемых на эхолоте пузырьков газа, но и выносом вместе с ними (своеобразная флотация) питательных веществ из осадков. По соотношению биохимических показателей АТФ-ЩФА найдено три вида биохимического состояния микробного сообщества, потребляющего эти вещества, – стабильное, развивающееся и угнетенное, что указывает на определенную цикличность в интенсивности разгрузки флюидов. Исследования показали, что биохимические определения являются эффективным критерием обнаружения потоков флюидов из осадка в воду, в том числе их интенсивности.

В донных отложениях в бескислородной части Черного моря, в отличие от водной массы, многочисленные исследователи практически всегда находили локальные экосистемы высокой биологической активности. Прежде всего, они обусловлены широко распространенным процессом сульфатредукции. Обычно наблюдали наиболее интенсивное развитие сульфатредуцирующих бактерий лишь в самом верхнем слое осадков толщиной 1 – 2см, а далее их количество и биомасса резко уменьшались при заглублении. Сообщество микроорганизмов в осадках выполняет и другие важные функции: деструкцию органического вещества (гетеротрофы), образование и окисление метана. Чаще всего на поверхности дна указанные процессы замедлены. В таких областях зарегистрированы фоновые величины газобиохимических показателей, которые по Черному морю для метана определены ниже 0,2 – 0,5 мл/кг, а для АТФ – 8–4 нг/л [13]. Экосистемы фоновых районов характеризуются видовым разнообразием. Такое сообщество микроорганизмов в осадках, так же как и в воде, готово адекватно среагировать

на любое внешнее воздействие. По данным М.В. Иванова, на западном континентальном склоне в районе Нижнекамчийского прогиба в осадках с аномальной концентрацией метана, этана и этилена обнаружена высокая интенсивность окисления метана, которая не менялась вниз по глубине грунтовой колонки, тогда как интенсивное метанообразование и сульфатредукция практически не наблюдались.

Очевиден вывод – в экосистемах повышенной и высокой биологической активности как правило преобладает какой-либо один вид микроорганизмов. Определение состояния локальных экосистем в осадках и изучение формирующих его процессов дают важную информацию, которую необходимо учитывать при оценке генезиса углеводородов.

При рассмотрении полученных газобиогеохимических данных в осадках выделены два основных типа аномалий, различающиеся вертикальным распределением главенствующих показателей. Первый тип характеризуется возрастанием концентрации метана с глубиной и уменьшением содержания АТФ, регистрируемых в первых метрах донных отложений. Второй тип распределения отличается одновременным увеличением вниз по грунтовой колонке концентрации АТФ и метана. Природные процессы в этих экосистемах аномальных зон могут протекать с разной интенсивностью и сочетаться в разной степени, поэтому оба типа аномалий выделяются как закономерности или тенденции. К их распознаванию привлекаются дополнительно другие измеренные компоненты.

Первый тип аномалий наиболее выражен в осадках в районе подводных грязевых вулканов Двуреченский и Водяницкий. Ранее подобную картину наблюдали в западной котловине Черного моря [2], где на 4-х глубоководных станциях содержание метана увеличивалось на несколько порядков к горизонту 2,2 м, а концентрация АТФ уменьшалась в 2 – 3 раза. Снижение биологической активности экосистемы подтверждалось падением ЩФА, измеренном в тех же пробах, а также уменьшением численности сапрофитных и сульфатредуцирующих бактерий, отмеченном микробиологами в том же регионе. Первый тип аномалии в осадках наблюдался также на свале глубин и у подножия континентального склона [4]. Здесь дополнительно измерен водород в небольших количествах, менее 0,05 мл/кг, и двуокись углерода до 1 мл/кг, выделенные из грунта при термовакуумной дегазации. В осадках вулканов Двуреченский и Водяницкий кроме всего обнаружены газогидраты и высокое содержание двуокиси углерода, выделенной путем фазоравновесной дегазации.

Основной отличительной чертой первого типа является понижение биологической активности экосистемы вглубь донных отложений. Главенствующий процесс – поступление метана снизу в верхние слои осадка. При высоких скоростях метанового потока идет образование газогидратов, при понижении скорости – их разложение. Все установленные характеристики этой аномальной экосистемы присущи в большей или меньшей степени подобным флюидопроявлениям в осадках различных районов Черного моря.

Второй тип аномалий в осадках обнаружен в районах газовых факелов. Предшествующими исследованиями на НИС «Ихтиандр» получен уни-

кальный материал по подобным аномалиям [13]. В грунте на станции 69, расположенной на главном полигоне у подножия континентального склона при глубине моря 1750м, измерены максимальные редко встречающиеся концентрации водорода около 20 мл/кг при аномально высоких концентрациях АТФ и метана. Содержания АТФ и водорода по вертикальному разрезу с горизонта 0,5 – 0,7м резко возрастали от минимальных до максимальных величин к горизонту 2,2м. Аналогичная картина повторилась в осадках на близлежащей станции 92, хотя водорода там оказалось на два порядка меньше.

Общая закономерность для аномалии второго типа сохраняется в различных районах Черного моря. Прежде всего – повышение биологической активности экосистемы вниз по грунтовой колонке. Наряду с типичными биохимическими преобразованиями с углублением в грунт начинает развиваться и затем доминировать процесс хемолитоавтотрофии, заключающийся в микробиальном образовании метана за счет восстановления водородом двуокиси углерода. В аномалиях второго типа необходимые субстраты для этого процесса имелись в достаточном количестве.

Глубина проникновения и масштаб процесса хемолитоавтотрофии. Наиболее показательна серия станций 5783-5787, выполненных в зоне активно действующего газового факела. Ближе к центру факела (станция 5783) грунтовая колонка загазована до верхних горизонтов, тогда как на удалении от центра аномально высокие концентрации метана найдены на большей глубине – 1,5 – 2,5м. Образно говоря, в донных отложениях газонасыщенные осадки имеют форму погребенных пирамид или конуса с вершиной в жерле газового факела. Погребенные пирамиды могут повсеместно существовать в осадках, где обнаружена аномалия второго типа. Сюда относятся газовые факелы в северо-западном участке Черного моря (станция 5792), юго-западнее Севастополя у подножия континентального склона (станция 5799). Последняя находится в районе главного полигона [13], где детальными газобиогеохимическими исследованиями по серии геологических трубок обнаружены признаки погребенных пирамид [4]. Долгопериодный мониторинг подтвердил стабильность таких природных образований. По результатам геофизических исследований в осадках выделена газонасыщенная область в виде конуса, вершина которого совпадает с выходом газового факела в придонную воду. Основание этого конуса погружено на глубину 110 – 120м и имеет диаметр около 0,5км [21]. С большой долей вероятности можно предположить, что в осадках внутри конуса активно протекают процессы хемолитоавтотрофии, и это вносит существенный вклад в газонасыщение отложений.

По изотопным данным явление хемолитоавтотрофии фиксируется еще глубже. В образцах из скважин глубоководного бурения в районе Гватемальского желоба Тихого океана в верхней части разреза до 200 – 450м, сложенного илистыми осадками, метан обогащен легким изотопом ($\delta^{13}\text{C}$ от -77 до -60‰), что связывается с микробиологической генерацией метана по механизму восстановления двуокиси углерода [7]. В нижней части разреза в глинистых осадках с песчанистыми прослоями метан резко обеднен лег-

ким изотопом до величин от -35 до -42‰. Напротив, углекислота становится изотопнолегкой. Это указывает на рассеянный поток катагенного метана из глубины. Он концентрируется под верхним слабопроницаемым слоем илистых отложений в виде газогидратов в скоплениях мощностью до 3м, которые найдены во всех кернах [7].

По нашим данным также не обнаружены газогидраты в илистых отложениях в районах газовых факелов, где активно протекает хемолитоавтотрофия с образованием метана. Микробиальный метан, несмотря на большие концентрации, находится в местах его генерации в рассеянной форме, создавая здесь только рассеянные потоки, что недостаточно для образования газогидрата конкретно в данном месте. Метан выпадает в газогидратную форму из более концентрированных потоков (как нами найдено в грязевых вулканах) с высокой скоростью массопереноса, во всяком случае большей, чем скорость разложения газогидрата. Отрицается идея рождения газогидрата за счет биохимической микробиальной деятельности непосредственно в верхнем слое осадка, метан должен быть обязательно глубинного происхождения, в том числе он может быть и биогенный – из зоны глубинной хемолитоавтотрофии. Учитывая специфику Черного моря, где илистые отложения (антропоген, верхний неоген) распространяются на глубины до 1-2км [21] можно заключить о существовании в осадочной толще мощной зоны биохимических преобразований и преобладании в ней явления хемолитоавтотрофии. Поскольку газовых факелов зарегистрировано более нескольких тысяч, заключаем, что глубинная хемолитоавтотрофия распространена на 20-30% площади Черного моря. При таких масштабах явление хемолитоавтотрофии необходимо учитывать в процессах нефтегазообразования.

Природа глубинных потоков флюидов. Остается дискуссионным вопрос о природе глубинных потоков флюидов, в первую очередь газообразных компонентов, образующих аномальные экосистемы в придонной зоне. Состав газов в потоке зависит от глубины, с которой они поступают к поверхности осадка.

Одним из постоянных источников газов является глубинная эксгаляция. Геологическое строение Черного моря принципиально отличается от обычного для внутренних и окраинных морей и приближается к океаническому типу. В земной коре под центральной глубоководной областью Черного моря отсутствует гранитный слой и отмечается утончение слоя базальта. Облегчена дегазация Земли и поступление магматических газов в осадочную толщу. В их составе, как известно, до 93-95 % об занимают азот, двуокись углерода и водород. Сероводород и метан находятся на уровне 1-2% об. Газы метаморфического происхождения поступают из нижних слоев осадочной толщи.

При моделировании термобарического воздействия (температура до 250° С, геостатическое давление до 2000 атм) на образцы грунта со дна Черного моря, полученные с горизонтов 50 – 100м в точке № 379 на НИС «Гломар Челленджер», зафиксировано возрастающее с глубиной выделение из породы большого количества газа [22]. В газовой смеси из образцов при мо-

делировании в основном получены углеводороды (метан и его гомологи), водород и двуокись углерода, что соответствует представлениям о процессах газообразования в зоне катагенеза. Еще выше по геохимическому разрезу вплоть до самых верхних слоев осадка выделена зона биохимических преобразований.

Несмотря на многообразие микробиальной жизни в грунте, она обычно затухает в первых метрах донных отложений. Дело в том, что для существования сообщества микроорганизмов необходим длительный и достаточный приток энергии, способный поддерживать популяцию бактерий плотностью более 10 млн клеток на грамм. Это требует значительного потока вещества для обеспечения необходимых окислительно-восстановительных реакций и образования АТФ. Влияние потока вещества угасает по мере заглубления, и вместе с ним исчезают органотрофные бактерии. Встречные потоки ювенильных и метаморфических газов из глубины способны обеспечить существование на разных горизонтах специализированной группы микроорганизмов, трансформирующих эти газы. К ним относятся хемолитоавтотрофы, обладающие рядом отличительных свойств. Хемолитоавтотрофия характеризуется интенсивной жизнедеятельностью микроорганизмов, которые способны использовать неорганические доноры электронов (прежде всего, водород) и получать почти весь углерод путем фиксации двуокиси углерода. Соответственно при постоянном потоке газов, в котором в достаточном количестве имеется водород и двуокись углерода, развивается сообщество микроорганизмов, где доминируют хемолитоавтотрофы, генерирующие метан.

При определенных условиях в присутствии серы это же сообщество образует сероводород. Исследователи гидротерм отмечали, что сероводородо- и метанобразующие организмы часто встречаются вместе. Микробиологи относят эту группу бактерий к экстремальным термофилам. Утверждается, что из «черных курильщиков» удалось выделить сначала бактериальное сообщество, растущее при 100 °С и атмосферном давлении, а затем добиться хемолитотрофного роста в титановой камере при 265 атм. и 250 °С. Верхняя температурная граница роста хемолитоавтотрофов в природе пока не установлена, но она лежит заведомо выше 100 °С. Поэтому зона биохимических преобразований с преобладанием хемолитоавтотрофов может распространяться на несколько километров в глубь осадочной толщи, что совпадает с геофизическими данными [21].

В составе газов флюидопроявлений на дне Черного моря могут находиться компоненты одновременно всех трех источников: магматические, метаморфические и биохимические газы. Также полигенетичен состав углеводородов. Соотношение компонентов в зоне флюидопроявлений зависит от наличия разломов и других неоднородностей структуры осадочного чехла, фильтрационных свойств пород, геодинамической активности недр и др.

С практической точки зрения важно не только выяснить генезис углеводородов, но и, используя полученные знания, оценить количественно углеводородную продукцию. Для решения этого вопроса необходимо выделить из природного многообразия главенствующий процесс образования уг-

леводородов. Этот процесс связан непосредственно с высоким уровнем дегазации Земли. Стержнем процесса является поток водорода. Обладая наивысшей проницаемостью, водород распространяется по всей осадочной толще, детектируется на поверхности осадка. Попадая в зону биохимических преобразований, он обеспечивает совместно с двуокисью углерода хемолитоавтотрофию. Она обеспечивает образование метана и при наличии серы – сероводорода, создавая рассеянный поток газов. Отмирание хемолитоавтотрофов приводит к обогащению осадков органическим веществом, благоприятным для формирования нефтематеринских толщ. В зоне катагенеза, в частности, генерируется водород и включается в новый цикл образования хемолитоавтотрофов. Эти глубинные потоки могут концентрироваться в залежь или поступать к месту разгрузки флюидов. Обильное поступление глубинного метана и сероводорода вывело геохимическую границу аэробно-анаэробного раздела из осадков в воду, заполнив ими почти всю водную массу Черного моря.

Проведенный анализ показывает, что процесс генерации углеводородов неиссякаем, поскольку поддерживается бесконечным источником энергии земных недр. Отбор газов из Черного моря, а также добыча углеводородного сырья, понижающая приток газов в водную массу, будет способствовать улучшению геоэкологического состояния экосистемы бассейна Черного моря.

1. *Авилов В.И.* Разработка технических средств и методов газовой-геохимических исследований в акваториях.- М.: ИОАН, 1985 г.- 87 с.
2. *Авилов В.И., Авилова С.Д.* Газовые-геохимические исследования в западной части Черного моря // *Геохимия*.- 1987. №1.- С. 121-128.
3. *Авилов В.И., Авилова С.Д.* Экспериментальные исследования рассеянных потоков природных газов // *Докл. АН*.- 1999.-Т. 369, №5.- С. 664-666.
4. *Авилов В.И., Авилова С.Д.* Проявление флюидных потоков со дна в глубоководной части Черного моря // *Докл. АН*.- 2001.- Т. 378, №4.- С.522-525.
5. *Авилова С.Д., Авилов В.И.* Оценка экологического состояния водных объектов по биохимическим показателям (методические указания).- М.: РЭФИА, 1997 г.- 35 с.
6. Газовый вулканизм Черного моря / *Е.Ф. Шнюков, В.И. Старостенко, А.В. Иванников и др.*- К., 2005.- 136 с.
7. *Галимов Э.М., Шабеева И.Ю.* Изотопный состав углерода метана и двуокиси углерода в осадочных отложениях гватемальского желоба (84-я экспедиция проекта глубоководного бурения) // *Геохимия*.- 1985.- №6.- С. 850-857.
8. *Геодекян А.А., Непрочнов Ю.П., Ульмишек Г.Ф.* и др. О некоторых результатах межведомственной геолого-геофизической экспедиции 1974 г. в Каспийском море / *Океанология*.- 1975.- №5.-С. 927-930.
9. *Геодекян А.А., Авилов В.И., Троцюк В.Я.* Интерпретация результатов газовой-геохимических исследований Охотского моря // *Океанология*.- 1977.- Т. 17, ВЫП. 2.- С. 237-242.
10. *Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Авилов В.И.* Углеводородные газы в воде и донных осадках – возможные индикаторы очагов нефтегазообразования в осадочных недрах Мирового океана / *Генетические предпосылки нефтегазоносности Мирового океана*.- М.: ИОАН, 1978.- С. 98-119.

11. Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Авиллов В.И. и др. Углеводородные газы в водах Балтийского моря // *Океанология*.- 1979.- Т. 19, ВЫП. 4.- С. 638-643.
12. Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Авиллов В.И., и др. Газы в современных осадках / *Океанология. Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков*.- М.: Наука, 1979.- С. 291-311.
13. Геодекян А.А., Шнюков Е.Ф., Авиллов В.И. и др. Газобиогеохимические исследования в Черном море в районе Крыма // *Докл. АН*.- 1995.- Т. 342, №5.- С. 667-671.
14. Гинзбург Г.Д., Кремлев А.П., Григорьев М.П. и др. Фильтрогенные газовые гидраты в Черном море // *Геология и геофизика*.- 1990.- №1.- С. 10-20.
15. Ефремова А.Г., Жиченко В.Р. Обнаружение кристаллогидратов в осадках современных акваторий // *Докл. АН СССР*.- 1974.- Т. 214, №5.- С. 1179-1181.
16. Иванов М.К., Конюхов А.И., Кульницкий Л.М. и др. Грязевые вулканы в глубоководной части Черного моря // *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология*.- 1989.- №3.- С. 48-54.
17. Поликарпов Г.Г., Егоров В.М. Виявлено активні газовиділення з дна Чорного моря // *Вісн. АНУРСР*.- 1989.- №10.- С. 108-111.
18. Сорокин Ю.И. Черное море: Природа, ресурсы.- М.: Наука, 1982 г.- 216 с.
19. Хрисчев Х. Геологическая обстановка метанообразования в осадках Южно-болгарского черноморского шельфа // *Geological Balcanica*.- 1981.- 11, №4.- С. 57-58.
20. Чередищенко А.П. Растворенные углеводородные газы в водной толще Черного и Азовского морей: автореф. дисс. канд. геол.-мин. Наук.- М., МГУ, 1979,- 22 с.
21. Шнюков Е.Ф., Старостенко В.И., Русаков О.М. и др. Глубинная природа газовых факелов западной части Черного моря по результатам геофизических исследований // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*.- 2005.- №1.- С. 70-82.
22. Geodekyan A.A., Ulmishak G.F., Avilov V.I. et al. Bituminological studies of samples from site 379 and Laboratory simulation of dispersed organic matter transformation / *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*.- Washington, 1978.- Y, XL11, part 2.- P. 683-696.

Представлено новий фактичний матеріал по газобіогеохімічним аномаліям у придонному середовищі північно-західної частини Чорного моря. Встановлено генетичний зв'язок аномалій із глибинними потоками газоподібних флюїдів як у розсіяній формі, так і у вигляді локальних флюїдопроявів (підводних грязьових вулканів, струминних газопроявів, газових факелів, газогідратів). Висунуті теоретичні погляди в області геохімії газів, нафтогазової геології, що вказують на перманентне відтворення вуглеводнів і поповнення їхніх запасів.

New facts of gasbiogeochemical anomalies in near bottom environment in the Northwestern Black sea are presented. As it has been established the anomalies are genetically connected with deep fluxes of gaseous fluids both in the scattered condition and in form of local fluid displays (underwater mud volcano, seep, gas babble stream and gas hydrate). The investigation develops theoretic view in the sphere of gas geochemistry and gas-oil geology, that means hydrocarbons permanent reproduction and their reserves filling up.