

УДК 550.82.5(262.5)

© Р.П. Круглякова¹, М.В. Круглякова², Н.Т. Шевцова¹, 2009

¹ Государственный Научный Центр «Южморгеология», МПР РФ, г. Геленджик, Россия

² ЗАО «Черноморнефтегаз», г. Геленджик, Россия

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЕСТЕСТВЕННЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЧЕРНОМ МОРЕ

Приведен краткий обзор углеводородных выходов на шельфе, континентальном склоне и глубоководной впадине Черного моря и результаты геохимических исследований осадков грязевых вулканов.

В последнее десятилетие появилась серия публикаций о грязевом вулканизме, естественных газо- и нефтепроявлениях, о газогидратах в Черном море [3, 4, 7, 16, 19, 26, 29, 33 и др.]. Созданы международные программы с участием причерноморских и других европейских стран: INGGAS – программа исследования в Черном море; MARGASCH (Marine gas hydrates of the Black Sea, 2002–2003 годы); METRO (Methane and methane hydrates within the Black Sea, 2004–2007 годы). В рамках проекта MARGASCH в 2002 году на судне «МЕТЕОР» немецкими, русскими и украинскими специалистами выполнены геолого-геофизические исследования в прогибе Сорокина и в Западночерноморской впадине. В рамках проекта METRO немецкими специалистами совместно с причерноморскими странами в 2004 году выполнены экспедиционные работы в районе полео-Днепра и Дуная, на континентальном склоне вблизи берегов Турции, в 2005–2006 годах – в России и Грузии. В эти годы наметился информационный бум по проблеме газогидратов (ГГ) в Мировом океане. Прошло несколько международных конференций и симпозиумов, в Интернете открыты сайты по проблеме ГГ, созданы Международные программы и ассоциации по их изучению. Проблема ГГ вызывает большой интерес на государственном уровне в США, Великобритании, Германии, Японии, Канаде, Норвегии, Индии, Южной Корее, Китае, где разработаны национальные программы.

В настоящей статье обобщены данные о нефте- и газовых выходах, грязевых вулканах и приповерхностных газогидратах на дне Черного моря, дана их геохимическая характеристика. На рис. 1 приведена обзорная схема разных видов газопроявлений (газовые выходы, грязевые вулканы, газогидраты), составленная нами по фондовым материалам и литературным данным.

Нефте- и газопроявления на шельфе. На шельфе Болгарии было обнаружено свыше 480 выходов газа на дне моря, с дебитом от 0,45 до 4,01 л/мин. [10, 30, 31].

На шельфе Украины в северной и северо-западных частях Черного моря обнаружено около 200 газовых выходов, которые связаны в основном с крупными зонами разломов [17, 35]. Здесь же с помощью акустического комплекса Simrad EK-500 получены эхограммы с газовыми выбросами над вершиной поднятия. На дне Черного моря в 25 милях юго-западнее г. Севастополь на склоне обнаружены аномальные явления, которые проявляются на эхолотных профилях в виде круп-

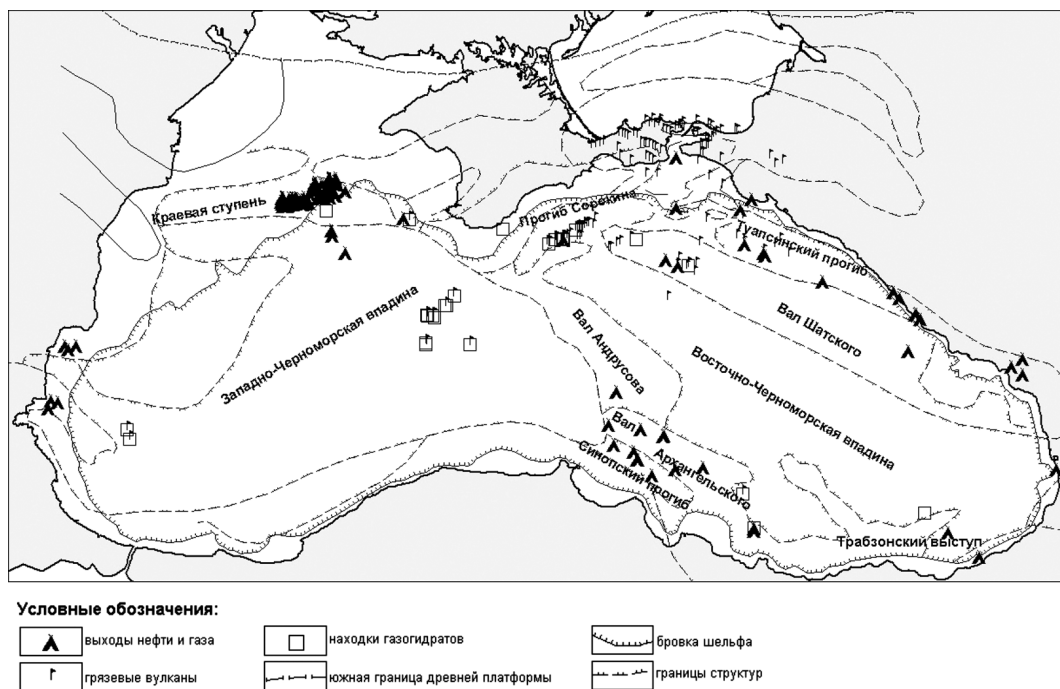


Рис. 1. Обзорная схема расположения подводных грязевых вулканов, газовых и нефтяных выходов и газогидратов на дне Черного моря

ных куполов. Всего обнаружено семь куполов, сгруппированных в три поля. В районе аномалий установлены высокие (в 2–3 раза выше фоновых) значения тепловых потоков, а также относительно повышенные содержания сероводорода в воде. Авторы предполагают, что это грязевые вулканы [24]. В 1927 году во время разрушительного Крымского землетрясения недалеко от этой зоны с трех крымских маяков – от Херсонеса до Евпатории – наблюдались гигантские вспышки пламени. Вероятно, вспышки («пожар» в море) связаны с мгновенным выбросом газов из недр, который был спровоцирован активизацией деятельности грязевых вулканов во время землетрясения.

Керченско-Таманский шельф. Интенсивные проявления разгрузки углеводородных газов (УВГ) из недр в толщу воды были выявлены в 1976 г. в процессе гидрогазосъемки на Керченско-Таманском шельфе на глубинах моря 20–40 м. Содержание УВГ в воде изменяется от $0,8 \cdot 10^{-3}$ до $34,0 \cdot 10^{-3}$ см³/л. Гидрогазосъемка проводилась одновременно с сейсмоакустическим профилированием, что позволило привязать всплески газопроявлений к нарушениям сплошности пород и зонам выклинивания. На рис. 2 приведены сейсмоакустические разрезы и кривые распределения УВГ газов в воде и осадках. Наиболее контрастные неширокие аномалии УВГ приурочены к диапировым структурам банки Вольского и связаны с фильтрацией газов по восстанию вскрытых эрозией пластов. Три пласта, выходящие на поверхность, соответствуют трём всплескам газа в воде, причём средний пласт образует самую контрастную аномалию (рис. 2). Слабоконтрастная аномалия диффузионного типа наблюдается на поднятии Корабельное. На поднятии Пионерское отмечаются всплески УВГ в воде, приуроченные к зонам выклинивания горизонтов, по которым возможна фильтрация газа. В 2002 году в этом

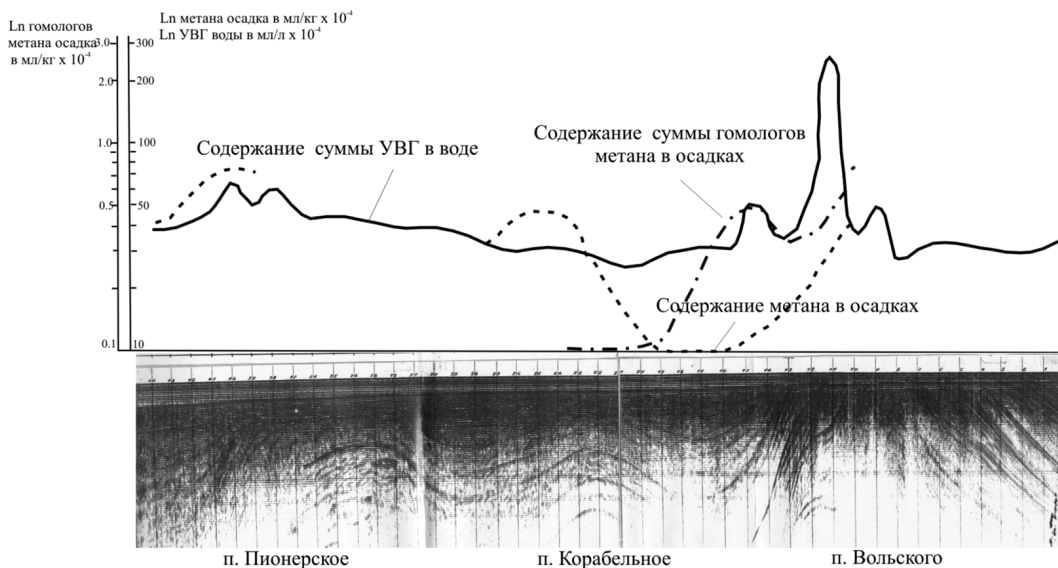


Рис. 2. Сопоставление геохимического и сейсмоакустического профилирования на Керченско-Таманском шельфе

районе Черного моря были проведены комплексные геолого-геофизические исследования на НИС «Профессор Водяницкий» украинскими учеными. Был обнаружен район развития газовых факелов на внешнем шельфе и материковом склоне Керченско-Таманского региона к северу от крупной структуры Палласа [9].

Шельф России. Обильные нефтегазопроявления отмечаются на северо-востоке прибрежной суши и шельфа почти по всей площади Сочи-Адлерской депрессии. Особенно часты они в бассейнах рек Хоста, Агура, Мацеста и в нижнем течении реки Сочи, где обнаруживаются как в скважинах, так и в поверхностных выходах в различных видах – от запаха битума до жидкой нефти [22]. По результатам газовой съемки, выполненной нами в рамках экологического мониторинга (1990–1993 гг.), зафиксированы природные аномалии УВГ в водах рек Сочинского района – Мацеста, Агура, Хоста, Херота, Кудеспта; Туапсинского района – Лоо, Якорная щель, Уч-дере; Новороссийского района – Дюрсо [13]. Природные аномалии УВГ в реках были пульсирующими, т.е. наблюдались периодически во время выполнения экологического мониторинга.

Шельф Грузии. В прибрежной зоне Абхазии в местах развития мезо-кайнозойских отложений (г. Сухуми, р. Окуми, сс. Моква, Патарахуца, Звандрипш и др.) известны многочисленные газопроявления, выходы жидкой нефти и асфальта [22]. В 1993 г. на НИС «Профессор Водяницкий» ИНБИОМ НАН Украины в приустьевой зоне реки Супса у побережья Грузии с помощью эхолота SIMRAD ЕК-500 обнаружены струйные выделения газов со дна моря на глубине 36 м. Поток газа составлял в среднем 0,02–0,08 л/м² в секунду. В составе преобладает метан (94,7 %), этан (4,7 %) и пропан (0,6 %), т.е. по составу газ имеет смешанную природу (биогенную и термогенную) [23].

Шельф Турции. В прибрежной зоне Восточных Понтидов в районе Ризе издавна известен выход нефти [39].

Нефте- и газопроявления на материковом склоне и в глубоководной впадине

Наиболее выразительное проявление процессов выделения газов на морском дне – грязевый вулканизм. За последнее десятилетие открыто и изучено множество вулканов в Западночерноморской впадине, на континентальном склоне вблизи берегов Болгарии, Турции, Украины, России.

За период 1985–1993 годы работами ГНЦ «Южморгеология» акустическим комплексом МАК-1М в Западночерноморской впадине обнаружены 9 грязевых вулканов, получившие название МГУ, Южморгеология и имена известных ученых-нефтяников и морских геологов и геофизиков – Вассоевича, Страхова, Корнева, Малышева, Ковалевского, Гончарова, один вулкан назван как Безымянный. Высота вулканических сопок над дном составляет 20–120 м (рис. 3) [18].

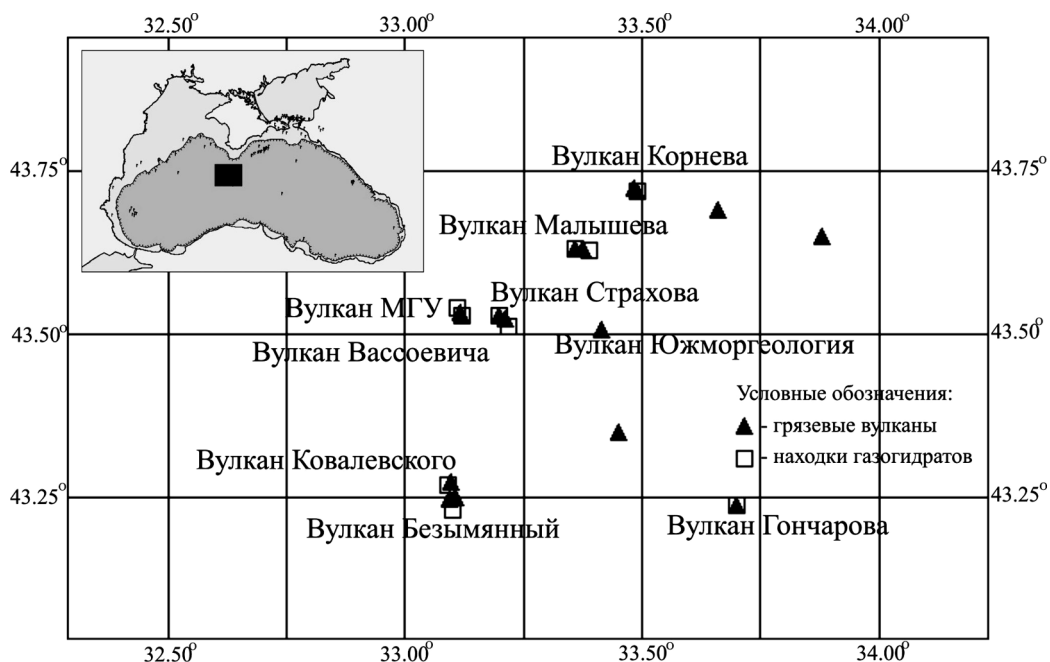


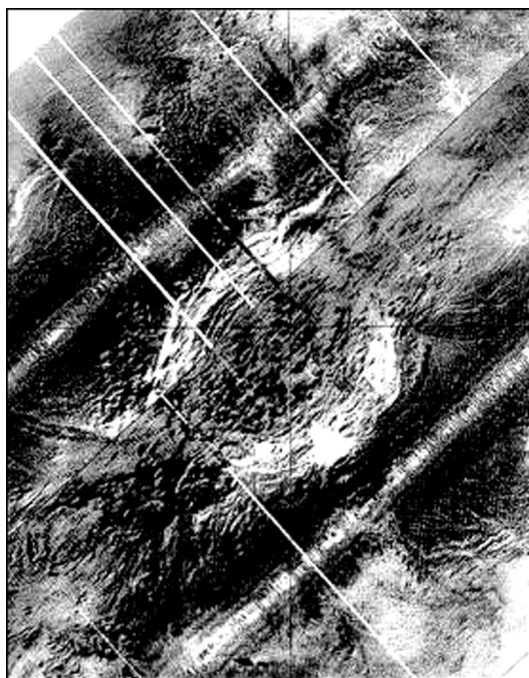
Рис. 3. Схема расположения грязевых вулканов и находок газогидратов в Западночерноморской впадине. Условные обозначения приведены на схеме

На сонограмме акустического комплекса МАК-1 вулкана МГУ отчетливо виден центральный кратер, концентрично расположенные валы сопочной брекчии, заметны отдельные грязевые потоки, изливавшиеся из кратера (рис. 4).

В 1996 г. в период выполнения работ по программе ЮНЕСКО «Плавающий университет» на НИС «Геленджик» открыты 26 грязевых вулканов в прогибе Сорокина, два из них названы именами Двуреченского и Казакова, остальным вулканам имена не были присвоены (рис. 5).

По характеру сонограмм и профилограмм (МАК-1М), все вулканы в прогибе Сорокина по их морфологии геологами разделены на четыре типа. Первый тип – конические округлые постройки диаметром 400–700 м и высотой 20–40 м с умеренным развитием потоков грязевулканической брекчии или без них. Второй – вулканы с кальдерами обрушения и умеренными потоками. Третий – округлые вулканы с плоской вершиной, крутыми стенками высотой 10–15 м и

Рис. 4. Сонограмма грязевого вулкана МГУ в Западночерноморской впадине (комплекс МАК-1М)



отсутствием потоков. Четвертый – трещинные излияния с потоками грязевулканической брекчии.

В 2002 году GEOMAR (Research Center for Marine Geoscience, г. Киль, Германия) выполнены геолого-геофизические исследования в прогибе Сорокина по проекту «MARGASCH» и обнаружены вулканы, названные именами городов – Ялта, Севастополь, Стамбул, Одесса и др. [28, 29,37]. Не исключено, что часть из них – это не названные вулканы, но закартированные работами ГНЦ «Южморгеология» в 1996 г. В период проведения в 2002 году геолого-геофизических исследований Е.Ф. Шнюковым и др. в районе вулкана Двуреченского обнаружены 3 мощных газовых факела. Самый крупный из факелов диаметром до 260 м достигал высоты 850 м [9, 25, 27].

Наблюдения за деятельностью вулканов суши дают определенные представления о процессах, происходящих в подводных вулканах. Для этих целей прове-

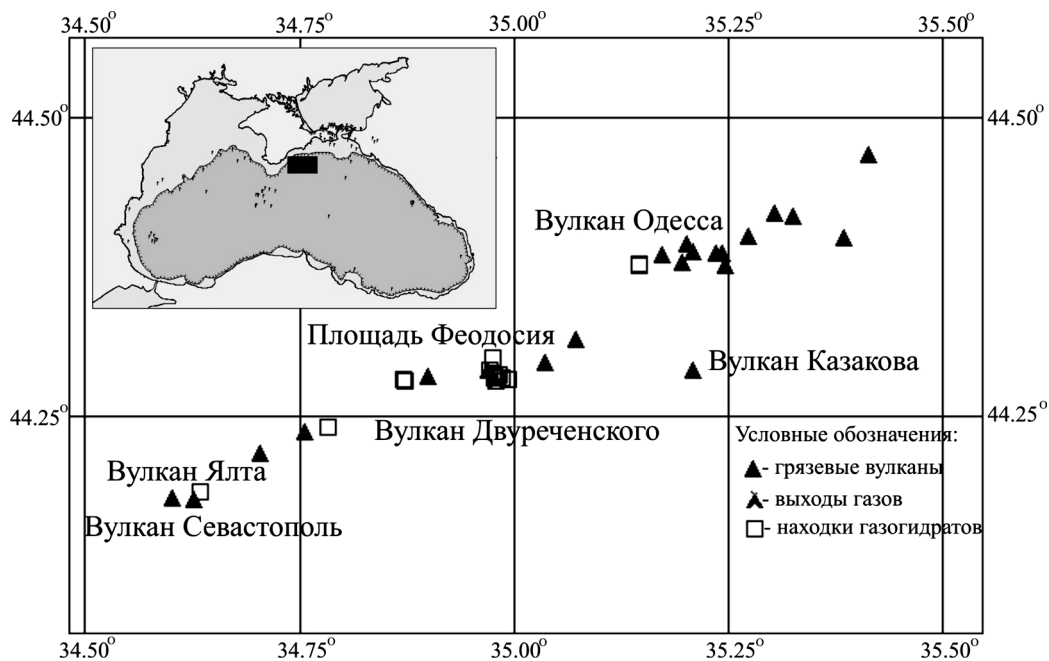


Рис. 5. Схема расположения грязевых вулканов и газогидратов в прогибе Сорокина. Условные обозначения приведены на схеме

ден комплекс газо-геохимических исследований на вулкане «гора Гнилая», расположенном на суше в 5 км от моря. Вулкан «гора Гнилая» представляет собой холм диаметром 700 м. Мониторинг «грязи» вулкана проведен в течение двух лет (30.11.2001 г. – 25.12.2003 г.) с периодичностью каждые две недели. Комплекс исследований включал анализ УВГ (метан и его гомологи), двуокиси углерода, гелия. Интересен мониторинг газового состава грязи, выбрасываемой вулканом, так как он отражает периоды активизации и затухания его деятельности. В составе газов вулкана «гора Гнилая» преобладает метан (до 95,7 %), присутствуют его гомологи (4,3 %), CO_2 , N_2 . В период активизации содержание метана в выбросах грязи достигает $368 \text{ см}^3/\text{кг}$, его гомологов – $0,7 \text{ см}^3/\text{кг}$, CO_2 – $69,7 \text{ см}^3/\text{кг}$. Отмечены фазы затухания и активизации грязевого вулкана «гора Гнилая», которые фиксируются магнитудой землетрясений в этом регионе [34].

В последние годы (2004–2006 гг.) около 30 вулканов открыты в глубоководной части российского побережья Черного моря [1,2]. В Туапсинском проливе на вулканах Манганари и Нефтяном в илах и сопочных брекчиях обнаружена нефть [2]. Антиклиналь Манганари опробована 15-ю станциями. Во всех осадках обнаружены аномально высокие содержания метана (до $132,8 \text{ см}^3/\text{кг}$), гомологов, $\text{пх}10^{-3} \text{ см}^3/\text{кг}$: $\Sigma\text{C}_2\text{--C}_4$ – 725,7; $\Sigma\text{C}_5\text{--C}_6$ – 73,2; CO_2 – $5,1 \text{ см}^3/\text{кг}$. Отмечены выходы газов и на других грязевых вулканах – Эколог, Симрад, Нефтяной (таблица).

Детальные исследования органического вещества (ОВ), в том числе и нефтяного материала, выполнены в Геохимическом центре ВНИГНИ (Москва) под руководством М.В. Дахновой. Интерпретация геохимических данных показала, что выявленные в пределах вулкана Манганари нафтидопроявления генетически однородны. Они генерированы однотипным преимущественно морским ОВ, претерпевшим интенсивную микробиальную переработку в диагенезе. Материнские отложения представлены глинами, накапливавшимися в относительно глубоководных условиях. Зрелость материнского ОВ на время эмиграции нефтей соответствовала верхам главной зоны нефтеобразования. По молекулярным характеристикам изученные нафтидопроявления в пределах вулкана Манганари имеют много общих черт с ранее изученными майкопскими нефтями [20].

При выполнении инженерно-геологических изысканий на трассе газопровода «Голубой поток» на абиссали Черного моря получены акустические образы газонасыщенных осадков с использованием комплекса МАК-1М и многолучевого эхолота EM-12 S120 фирмы Simrad. Выявлен принципиально новый вид акустических аномалий – это относительно темные пятна на сонограмме, соответствующие площадям развития мелких поднятий диаметром около 5 м при высоте 2–4 м (размер рассчитан, исходя из длины акустической тени). Этот феномен, названный нами «подводное болото» был зафиксирован в Восточночерноморской абиссальной равнине на глубинах моря более 2000 м. Сонограмме присуще отсутствие каких-либо характерных черт – сплошное серое поле. На профилограмме отсутствуют отражающие границы, обусловленные, как правило, переслаиванием осадков разной плотности. Акустический сигнал полностью поглощается, что указывает на высокую газонасыщенность осадка. Монтаж сонограмм, полученных с помощью эхолота, дает представление о масштабах явления, площадь аномалии 3600 км^2 [15]. Именно на таких площадях подняты вскипающие газонасыщенные осадки, содержащие метан до $150 \text{ см}^3/\text{кг}$.

Подводные вулканы, находки газогидратов и нефтепроявления в Черном море

№ пп.	Наименование вулкана	Широта, град	Долгота, град.	Глубина моря, м	Сод. в осадке метана, см ³ /кг /гомологов пх10 ⁻³ , см ³ /кг	Состав газогидрата, %		Месторасположение, наличие газогидрата
						метан	гомологи	
1	Вассоевича	43,530	33,120		3507,0	100,0	0,00	1
2	МГУ	43,533	33,117	2100	215,0	96,55	3,45	1
3	Страхова	43,530	33,200	2140	1780,0	93,30	6,7	1
4	Южморгеология	43,525	33,212	2066	29,0	отсут.	-	1, обнаруж.
5	Малышева	43,630	33,375	2027	3,5	отсут.	-	1, обнаруж.
6	Корнева	43,723	33,483	1985	13,0	отсут.	-	1, обнаруж.
7	Гончарова	43,240	33,700	2010	отсут.	отсут.	-	1, обнаруж.
8	Ковалевского	43,260	33,100	2140	отсут.	отсут.	-	1, обнаруж.
9	Безымянный	43,250	33,107	2150	отсут.	99,98	0,02	1
10	Двуреченского	44,282	34,982	2060	отсут.	отсут.	-	2, обнаруж.
11	Казакова	44,295	35,174	1920	отсут.	отсут.	-	2, обнаруж.
12	Манганари-1 (нефтепроявление)	44,153	37,725	1755	132,8/798,8	н/о	н/о	3, н/о
13	Нефтяной (нефтепроявление)	44,297	37,352	1930	10,0/133,4	н/о	н/о	3, н/о
14	Эколог	44,244	37,455	1860	36,4/1,73	н/о	н/о	3, н/о
15	Симрад	44,212	37,881	1610	0,07/50,5	н/о	н/о	3, н/о
16	ГИР (нефтепроявление)	41, 427	37, 588	1845	32,7/64,7	99,75	0,25	3, Гиресунская впадина
17	Ст. РИЗ 014	41,378	39,897		53,4/0,0	100,0	0,0	4, ГГ в виде изморози
18	Ст. ДР10-А2 (нефтепроявление)	41,389	40,247	1001	7,7/0,71	н/о	н/о	4, вал Архангельского, н/о

Примечания: 1 – Западно-Черноморская впадина; 2 – прогиб Сорокина; 3 – Туапсинский прогиб; 4 – турецкий континентальный склон; н/о – газогидрат не обнаружен; отсут. – данные отсутствуют.

По программе METRO в 2006 году была выполнена сонарная съемка с пробоотбором на континентальном склоне у берегов Грузии [36]. Газовые выходы и приповерхностные газогидраты обнаружены на внешнем континентальном склоне на траверсе Батуми на глубине моря 850–900 м. По данным сонарной съемки выходы газов локализованы на хребте Кобулет. Отобранные трубкой осадки показывают высокое содержание газов смешанного биогенного и термогенного генезиса, в осадках отмечено присутствие газогидратов. Упомянутые выходы газов отличаются от других холодных газовых выходов в Черном море, как прибрежных биогенных (shallow water seeps), так и глубоководных, связанных с подводными грязевыми вулканами. Они расположены на достаточно больших глубинах моря в зоне стабильности газогидратов и характеризуются активной газовой эмиссией. Грязевый вулканизм отсутствует [36].

При выполнении контрактных работ ГНЦ «Южморгеология» с НК «British Petroleum» в 1992 году была выполнена газо-геохимическая съемка в южной части Восточночерноморской впадины (опробовано 330 станций, 1500 анализов УВГ). Эти работы ранее не публиковались. Серия нефтепроявлений приурочена к

Синопскому прогибу на траверсе Ризе, газо- и нефтепроявления приурочены к валу Архангельского и Трабзонскому выступу. Грязевые вулканы обнаружены в Гиресунской впадине на континентальном склоне вблизи берегов Турции (см. рис. 1). На турецком шельфе вблизи города Ризе давно известны выходы нефти на поверхность моря. Они были обнаружены с борта НИС «Геленджик» в процессе работ в виде огромного нефтяного пятна, флуоресцирующего на солнце. При драгировании на вале Архангельского на этом участке (глубина моря 1001 м) поднят каменный материал, который содержал гальку, глыбы уплотненной глины и песка, пропитанные черной окисленной нефтью. Газо-хроматографический анализ осадка ДР10-А2 показал наличие углеводородных газов ($7,8 \text{ см}^3 / \text{кг}$), которые содержали не только метан, но и его гомологи – этан, пропан, изо- и н-бутан, пентаны и гексаны. Содержание метана составляет 95,0 %, гомологов – 3,5 %, непредельных углеводородов – 1,5 %. Высокое содержание непредельных углеводородов свидетельствует о биодegradации нефти.

Проявления разгрузки УВГ из недр обнаружены на турецком переуглубленном шельфе (глубина моря 200 м) при работах ГНЦ «Южморгеология» (1998 г.) на трассе газопровода «Голубой поток». Здесь видны отдельные темные пятна округлой формы – газовые грифоны (rockmark – по зарубежной терминологии), которые местами образуют цепочки (рис. 6). На профилограмме этого же участка дна им соответствуют воронки, которые являются подводными каналами для газов. Диаметр воронок около 45–50 м, редко до 200 м.

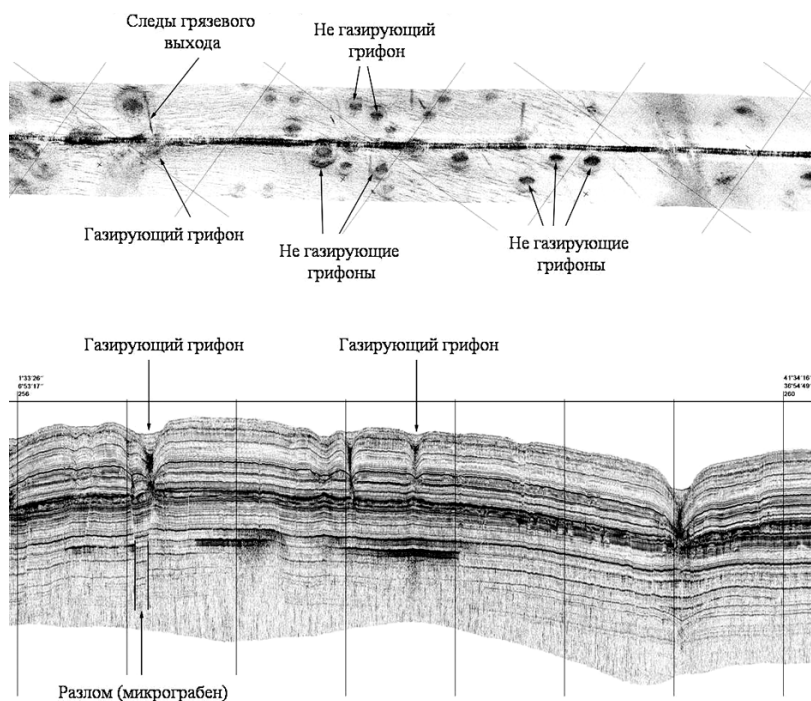


Рис. 6. Сонограмма (а) и профилограмма (б) подводных газовых выходов на Понтийском переуглубленном шельфе Черного моря (комплекс МАК-1М)

На рис. 7 показан грязевый вулкан на континентальном склоне у берегов Турции, расположенный на трассе газопровода «Голубой поток». Здесь видны

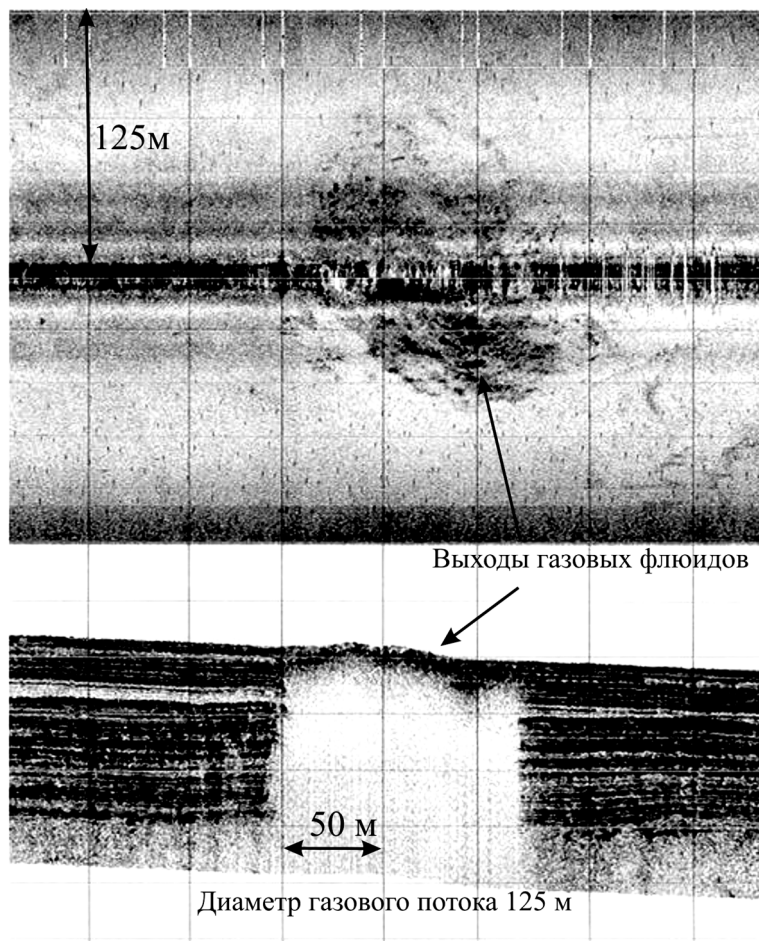


Рис. 7. Сонограмма и профилограмма грязевого вулкана на континентальном склоне по трассе Голубой поток (комплекс МАК-1М)

подводящие каналы газового потока и газонасыщенные осадки, диаметр «трубы» около 125 м. По этой картине можно представить масштабы поступления газов из глубин в экосистему Черного моря.

В 2005 году по программе МЕТРО немецкими исследователями под руководством профессора Бременского университета Г. Бохрмана на НИС «Посейдон» были выполнены работы на полигоне Самсун на шельфе и континентальном склоне у берегов Турции. В процессе этих исследований здесь обнаружены многочисленные газовые выходы (rockmark) в южной части Восточночерноморской впадины, Синопском прогибе. Здесь обнаружены газогидраты и подводные вулканы (рис. 8).

Таким образом, грязевый вулканизм и естественные выходы углеводородов обнаруживаются в Черном море практически повсеместно. Каждый научно-исследовательский рейс приносит новые данные об этих явлениях.

Газогидраты в приповерхностном слое дна. Источником образования и скопления газогидратов является преимущественно катагенетический газ, поступающий из главной зоны нефтегазообразования по тектоническим и литологическим каналам, но в процессе формирования ГГ участвует и диагенетический метан. Суще-

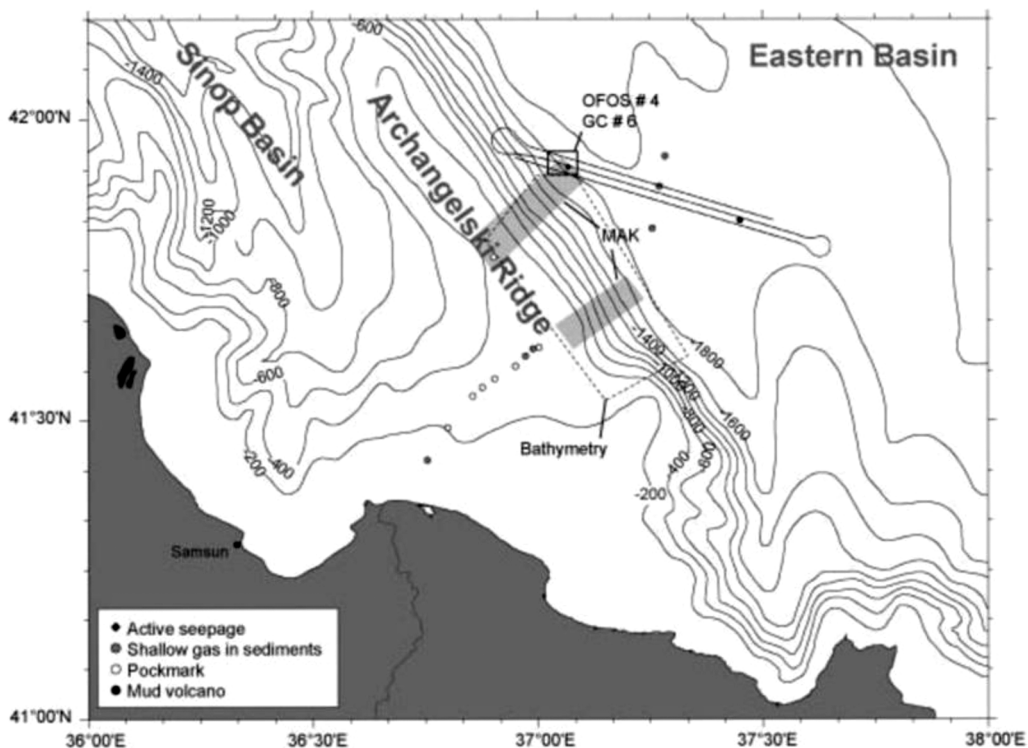


Рис. 8 Полигон Самсун на континентальном склоне у берегов Турции (по данным проекта METRO, [http //www. ifm-geomar](http://www.ifm-geomar))

ствуется мнение, что по запасам метана локальные скопления приповерхностных газогидратов близки к небольшим газовым месторождениям и являются возобновляемыми [19].

Метан – основной компонент приповерхностных газогидратов. По составу они отличаются содержанием гомологов метана. Кроме легких гомологов (этана, пропана, изо- и н-бутанов), газ после разложения газогидрата содержит парообразные (пентаны и гексаны). Последние не входят в структуру газогидрата, а являются, вероятно, адсорбированными поверхностью. Газогидраты с таким составом отобраны на вулканах МГУ, Страхова, Безымянный, ГИР. На долю метана приходится 93,3–99,98 %, на долю гомологов – 0,02–6,7 %. Газогидрат на вулкане Вассоевича на 100 % состоял из метана. В таблице приведены геохимические характеристики вулканов и встречаемость газогидратов. Ранее проведенные исследования показали присутствие в газогидратах не только УВГ, но и азота (0,7–1,8 об. %), CO_2 (0,85 об. %), H_2S (0,25 об. %). Изотопный состав углерода имеет значение от $\delta^{13}C$ –61,80 до –63,55 ‰, что свидетельствует о смешанной (биохимической и термокаталитической) природе углеводородов [6, 7].

Очередные проявления газогидратов найдены работами ГЕОМАР в 2002 г. на вулканах Двуреченского, Одесса, Ялта в интервале осадка 80–580 см [37, 29] и на вулкане Двуреченского в 2002 году украинскими учеными на НИС «Профессор Водяницкий» [9]. Немецкими исследователями были выполнены детальные работы на вулканах в прогибе Сорокина. Отмечено, что все газогидраты приуро-

чены не к жерлам вулканов, а обнаружены на их склонах или побочных вершинах [37]. На вулкане МГУ газогидраты также были обнаружены на его склоне. Эта закономерность связана с температурным режимом вулканов. Геотермические исследования показали, что на действующем вулкане Двуреченского отмечено аномально высокое значение теплового потока – 372 мВт/м^2 (большинство значений $-30-60 \text{ мВт/м}^2$) [9]. Понятно, что температурные условия на жерле и вершинах вулканов не благоприятны для образования газогидратов.

Натурные наблюдения, выполненные американскими геохимиками в течение года за поведением газогидрата на дне Мексиканского залива на глубине 540 м, подтвердили, что увеличение температуры лишь на величину $0,5-0,7 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит практически к полному разложению твердого газогидрата [38]. Вероятно, газогидраты в подповерхностных слоях вблизи вулканов существуют не постоянно, а могут в каком-то реальном времени появляться и исчезать.

Газогидраты встречены украинскими геологами и на северо-западном склоне Черного моря, примерно в 20 милях к западу от района обнаружения грязевых вулканов (см. рис. 1), где поднята колонка грунта, насыщенная газогидратами. В химическом составе на долю метана и других углеводородных газов приходится 68,1 %, CO_2 – 24,1%, N_2 – 7,7 %, H_2S и He не определяли [24].

При выполнении работ в октябре 1999 года на НИС «Геленджик» локатором бокового обзора и профилографом (МАК-1М) на северо-западном континентальном склоне на глубине около 1000 м была обнаружена акустическая аномалия. Прямоточной трубкой поднят образец газогидрата с содержанием, в %: CH_4 – 44; C_2H_6 – 16,6; C_3H_8 – 17,1; C_3H_6 – 10,2; изо- C_4H_{10} – 1,7; н- C_4H_{10} – 10,3; т.е. по компонентному составу это катагенетический газ. Здесь газогидрат приурочен к глубинному тектоническому разлому [14].

Газогидрат мономинеральной формы обнаружен в Гиресунской впадине на глубине моря 1845 м, приурочен к грязевому вулкану (см. рис. 1). Газогидрат в виде изморози обнаружен также на ст. РИЗ 014 на границе Восточночерноморской впадины и Трабзонского выступа. Вмещающий осадок характеризуется высоким содержанием метана при фоновых содержаниях гомологов (таблица); вероятно, так выглядит диагенетический газогидрат, не связанный с глубинным подтоком углеводородов. Выше отмечали, что газогидраты обнаружены на континентальном склоне вблизи берегов Грузии, Турции работами по проекту METRO [36].

Следует отметить, что ни одной находки приповерхностных газогидратов не отмечено в российском секторе моря, несмотря на то, что за 1990–2006 гг. выполнено более 1100 станций донных осадков и более 2,5 тыс. анализов УВГ.

Геохимическая характеристика осадков грязевых вулканов. На вулканах, расположенных в Западночерноморской впадине (МГУ, Южморгеология и др.), отобраны пробы донных осадков прямоточной трубкой длиной до 6 м. Почти во всех ядрах поднята сопочная брекчия, обломки пород которой имеют майкопский возраст [11].

Для геохимических исследований нами отобраны осадки на вулканах и на отдаленных от вулканов участках морского дна. На вулканах проанализированы брекчиевидные глины, на отдаленных участках – современные четвертичные осадки (кокколитовые, древнечерноморские илы и новоэвксинские отложения). Изучен состав газов осадков хроматографическим методом. Определено общее содержание органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$), изучено содержание нефтяных компонентов

методом ИК-спектрофотометрии и флуоресценции. Для детального изучения и идентификации ОБ сняты спектры флуоресценции гексановых экстрактов в области длин волн 200–500 нм на спектрофотометре Specord M40 и ИК спектры на спектрофотометре Specord – IR75 в диапазоне длин волн 4000–6000 см⁻¹. Комплекс аналитических исследований включал, кроме того, петрографическое изучение шлифов, химико-битуминологические исследования (определение хлороформенного битумоида – А_{хл}), изучение образцов методом Rock-Eval, определение группового состава битумоидов и газохроматографическое изучение насыщенной фракции n-алканов (ВНИГНИ, Москва).

Характеристика газов. На вулканах и вне вулканов на фоновых участках моря видна существенная разница в характере ОБ и углеводородных газов. Брекчиевидные глины грязевых вулканов характеризуются как высоким содержанием метана – от 19,2 до 178 см³/кг, так и его гомологов (этана, пропана, изо- и н-бутанов, пентанов и гексанов) – до 11,6 см³/кг. Содержание предельных УВГ больше, чем содержание непредельных. Состав УВГ свидетельствует о миграционной, термогенной и смешанной природе УВГ.

Изучено содержание УВГ в осадках различных вулканов Черного моря (таблица). Содержание метана варьирует от 0,07 до 3507 см³/кг, что косвенно отражает периоды затухания и активизации вулканов. На сейсмических временных разрезах действительно выделяются фазы затухания и современной активности грязевых вулканов.

Современные четвертичные глубоководные осадки Черного моря характеризуются высоким содержанием метана (от 0,1 до 285,0 см³/кг) при содержании гомологов метана на уровне следов (12х10⁻³см³/кг), непредельных углеводородов (этилена и пропилена) – около 0,7х10⁻³ см³/кг.

Характеристика органического вещества. Брекчиевидные глины характеризуются относительно низким значением С_{орг.} (0,48–2,26 % при медианном значении – 1,5 %). На кривой молекулярно-массового распределения n-алканов отмечается максимум в среднемoleкулярной области С₁₉–С₂₃, что указывает на наличие нефтяных компонентов. Спектр флуоресценции экстракта брекчиевидной глины, отобранной на вершине грязевого вулкана МГУ, имеет высокую интенсивность флуоресценции в интервале 250–254 и 340 нм, что свидетельствует о наличии нефтяной конденсированной ароматики. Изучение геохимического разреза от подножия грязевого вулкана МГУ к вершине показывает увеличение содержания нефтяных компонентов [12]. По данным ИК-спектрофотометрии содержание нефтяных компонентов в брекчии устойчиво высокое и изменяется от 250 до 1900 мг/кг при среднем значении 1000 мг/кг. Следовательно, в грязевых вулканах отмечены явные признаки нефтяных флюидов. Очевидно, что нефтяные компоненты вместе с газовой фазой, которая играет роль газа-носителя, мигрируют по жерлу вулкана из глубинных источников.

Современные четвертичные осадки вне вулканов характеризуются высоким содержанием ОБ, при этом кокколитовые илы имеют С_{орг.} – 1,67–5,67 %, древнечерноморские сапропелевые илы – 12,47–17,68 %. ОБ осадков вне вулканов имеют иную картину спектров флуоресценции и газо-жидкостной хроматограммы n-алканов. ИК-спектроскопия позволяет определить основные структурные и функциональные группы ОБ, для которых характерно высокое содержание кислородных соединений (полосы поглощения (п.п.) 1730–1718 см⁻¹) типа алифа-

тических эфиров (п.п.1740, 1170, 720 см⁻¹) и карбоновых кислот (п.п.1700, 1415, 970 см⁻¹) при полном отсутствии ароматических и алифатических структур, характерных для нефтеподобных компонентов. Органическое вещество осадков слабо преобразовано, что характерно для условий анаэробного седиментогенеза и диагенеза. В сапропелевых и кокколитовых илах отмечается присутствие древесного детрита гумуса, осадки обогащены ОВ растительного происхождения (хлорофиллом и его производными). Спектры флуоресценции этих осадков имеют максимум флуоресценции в области длин волн 440, 470 нм, характерных для полициклических ароматических углеводородов с пятью ароматическими кольцами, хлорофилла и его дериватов. При этом отсутствует флуоресценция в области длин волн 220–230 нм и 250 нм, характерная для нефтяных компонентов (и в частности, для брекчиевидных осадков вулканов). По данным ИК-спектрофотометрии содержание нефтяных компонентов фоновое и составляет 25–50 мг/кг осадка.

Таким образом, геохимические исследования показали различный состав ОВ осадков на исследованных вулканах Западночерноморской впадины и за их пределами и явное наличие нефтяных компонентов в осадках вулканов, что подтверждает эпигенетичную, глубинную природу углеводородов газовых выходов.

Черное море – область экономических интересов шести прибрежных государств: России, Украины, Болгарии, Румынии, Турции, Грузии. В настоящее время продолжается делимитация акватории. Однако, принимая любые решения о принципах делимитации, не следует забывать, что Черное море остается единым экологическим пространством – зоной коллективной ответственности прибрежных государств. Нарушение сложившегося равновесия для любого компонента экосистемы, в любой части акватории может иметь широкомасштабные последствия для всей системы в целом.

В связи с этим важно иметь информацию о природе углеводородов, об источниках поступления УВ в морскую среду Черного моря и их фоновых характеристиках.

1. Андреев В.М. Грязевые вулканы и нефтепроявления в Туапсинском прогибе и на валу Шатского (Черное море) // Доклады РАН – 2005. – Т 402 – № 3. – С. 362-305.
2. Андреев В.М., Туголесов Д.Д., Хренов С.Н. Грязевые вулканы и нефтегазопроявления российского сектора Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2006 – №3. – С. 50-59.
3. Бяков Ю.А., Круглякова Р.П. Проблемы газогидратов в Черном море // Современное состояние газогидратных исследований в Ире и практические результаты для газовой промышленности. Материалы совещания ОАО «Газпром». – М: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – №1-2. – С.85-98.
4. Василев А., Димитров Л. Оценка пространственного распределения и запасов газогидратов в Черном море // Геология геофизика. – 2002. – Т. 43. – С.672-684. -Новосибирск. Издательство СО РАН
5. Ефремова А.Г., Жижченко Б.П. Обнаружение кристаллогидратов в осадках современных акваторий // Докл. АН СССР – 1974. – Т. 214. – Н 5. – С. 1179-1181.
6. Гинсбург Г.Д., Кремлев А.Н., Григорьев М.Н. и др. Фильтрогенные газовые гидраты в Черном море //Геология и геофизика. – 1990. – Н 3. – С. 10-19.
7. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. - СПб: Недра. – 1994. – 200 с.

8. Глебов А.Ю., Круглякова Р.П., Шельтинг С.К. Естественные выделения углеводородных газов в Черном море // Разведка и охрана недр. – 2001. – № 8. – С. 19-22.
9. Довгий С.Ф., Шнюков Е.Ф., Старостенко И.И. и др. Геолого-геофизические исследования 57-рейса НИС «Профессор Водяницкий» в северо-восточной части Черного моря / «Геодинамика и нефтегазоносные системы Черноморско-Каспийского региона». Тез. докл. IV Межд.конф., Симферополь, – 2002. – С. 60-61.
10. Димитров Л.И. Газово-акустические аномалии осадочного чехла Болгарского Черноморского шельфа // Геологическая эволюция западной части Черноморской котловины в неоген - четвертичное время. - София: из-во Болгарской академии наук, 1990. – С.362-380.
11. Козлова Е. В. «Нефтегазоматеринский потенциал отложений глубоководных бассейнов в зонах развития подводного грязевого вулканизма»: Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: /МГУ, М., 2003. – 24 с.
12. Круглякова Р.П., Прокопцев Г.Н., Берлизова Н.Н. Газовые гидраты Черного моря – потенциальный источник углеводородов //Разведка и охрана недр. – 1993. – N12. – С.7-10.
13. Круглякова Р.П., Шевцова Н.Т., Зубова М.В. Экологическое состояние рек Кавказа в связи с нефтяным загрязнением прибрежно-морской зоны Черного моря // Инф.сб. Геоэкологические исследования и охрана недр. – М.: Геоинформарк, 1998. – № 3. – С. 11-17.
14. Круглякова М.В., Лавренова Е.А. Новая находка газогидрата в экономических водах Украины в Черном море / Геодинамика и нефтегазоносные системы Черноморско-Каспийского региона. Тез. III Междунар.конф.- Симферополь, 2001, – С. 82.
15. Круглякова М.В., Кругляков В.В., Лавренова Е.А., Мареев С.Л. Акустические методы обнаружения газонасыщенных осадков в связи со строительством гидротехнических сооружений //Геология геофизика. – 2002. – Т. 43. – С.706-711. – Новосибирск. Издательство СО РАН
16. Круглякова Р.П., Бяков Ю.А. Газогидраты в Черном море – нетрадиционное сырье будущего // Нефть в России. – 2005. – №7 – С. 51-55.
17. Кутас Р.И., Русаков О.М., Коболев В.П. Геолого-геофизические исследования газовыделяющих структур в северо-западной части Черного моря. // Геология геофизика – 2002. – Т. 43. –С.698-705. – Новосибирск. Издательство СО РАН.
18. Мейснер Л.Б., Туголесов Д.А., Хахалев Е.М. Западно-Черноморская грязевулканическая провинция // Океанология. – 1996. – Т. 36. – № 1. – С. 119-127.
19. Мазуренко Л.Л. «Газогидратообразование в очагах разгрузки флюидов» //Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд-та геол.-мин. Наук: /ВНИИОкеангеология. С.-Петербург. – 2004 – 24 с.
20. Нечаева О.Л., Круглякова Р.П. Геохимия органического вещества кайнозойских отложений восточной части акватории Черного моря // Геология нефти и газа. – 2008. – №. 1. – С. 50-55.
21. Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н, Нежданов А.И. Явления активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря //Докл. АН УССР – 1989. – Сер.Б, N12. – С.13-16.
22. Соколов Б. А. Новые идеи в геологии нефти и газа: Избранные труды – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 480 с.
23. Ткешелашвили Г.И. и др. Метановые газовыделения со дна Черного моря в приустьевой зоне реки Супса у побережья Грузии // Геохимия. – 1997. – №3. – С.331-335.
24. Шнюков Е.Ф., Митин Л.П., Клеценко С.А., Григорьев А.В. Зона акустических аномалий в Черном море близ Севастополя /Геологический журнал. – 1993, – № 4. – С. 62-67.
25. Шнюков Е.Ф. Пасынков А.А., Маслаков Н.А. Черное море – зона активной глубинной дегазации. // Нефть и газ Черного, Азовского и Каспийского морей Тез. докл. Межд. Научно-техн. Конференции – Геленджик, 2004. – С. 9-12.

26. Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. Минеральные богатства Черного моря. К., 2004. – 280 с.
27. Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Любичкий А.А., Богданов Ю.А. Новые проявления газового и грязевого вулканизма в Черном море. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – Киев: НАНУ, 2007. – №2. – С. 107-110.
28. *Blinova V.N., Ivanov, M.K., and Bohrmann, G.*, Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north eastern Black Sea // *Geo-Marine Letters*, 2003. – v. 23. – P. 250-257.
29. *Bohrmann G., Ivanov, M.K., Foucher, et.al.*, Mud Volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes. // *Geo-Marine Letters*, 2003. – v. 23. – P. 239-249.
30. *Dimitrov L.* Contribution to atmospheric methane by natural seepages on the Bulgarian continental shelf // *Continental Shelf Research*, 22(16), 2002 – P. 2429-2442.
31. *Dimitrov L. I.* Mud volcanoes—the most important pathway for degassing deeply buried sediments // *Earth-Science Reviews*, 59(1-4), 2002 – P. 49-76.
32. *Kruglyakova R., Gubanov Y., Kruglyakov V., and Prokoptsev G.* Assessment of technogenic and natural hydrocarbon supply into the Black Sea and seabed sediments // *Continental Shelf Research*, 22(16), 2002. – P. 2395-2407.
33. *Kruglyakova R. P., Byakov, Y. A., Kruglyakova, M. V., Chalenko, L. A., and Shevtsova, N. T.*, Natural oil and gas seeps on the Black Sea floor // *Geo-Marine Letters*, 24(3), 2004. – P.150-162.
34. *Kruglyakova R., Byakov A., Kurilov P.* 2005. Regime supervision over activity of mud volcanoes in the Azov Sea and in coastal Kerch-Taman region of Russia // VIII-the international conference «Gas in marine sediments», abstracts, Vigo, Spain, 2005. – P.30-31
35. *Kutas R. I., Paliy S. I., Rusakov O. M.*, 2004. Deep faults, heat flow and gas leakage in the northern Black Sea // *Geo-Marine Letters*, 24(3), 2004. – P. 163-168.
36. *Klaucke Ingo, Sahling Heiko, Weinrebe Wilhelm, et.al.* Acoustic investigation of cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea // *Marine Geology*. – V. 231. – N 1-4. – P. 51-67
37. Marine gas hydrates of the Black Sea (MARGASCH). RV Meteor Cruise M52/1. GEOMAR report / Kiel, - 2002. – 192 p.
38. *MacDonald I.R., Guinasso N.L., Sassen Jr.R., et.al.* 1994. Gas hydrate that breaches the sea floor on the continental slope of the Gulf of Mexico // *Geology*. – August – V.22 – P. 699-702.
38. *Sami Derman, Haluk Iztan.* Results of geochemical analysis of seeps and potential source rocks from Northern Turkey and the Turkish Black Sea // *Regional and Petroleum of the Black Sea and Surrounding Region*. Edited by A.G. Robinson. AAPG Memoir 68, Tulsa, Oklahoma. 1997. – P. 313-329.

Дано короткий огляд вуглеводневих виходів на шельфі, континентальному схилі та у глибоководній западині Чорного моря і результати геохімічних досліджень грязевих вулканів.

The brief review of hydrocarbonic seeps on the Black Sea shelf, continental slope and deep-sea depression underwater mud volcanoes is given and the results of geochemical researches of mud volcano sediments are shown.