

Глава 8

МЕТАН СИПОВ, ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ И ГАЗГИДРАТОВ В ЧЕРНОМ МОРЕ

А.Ю. Леин

В 60-е годы XX века были сделаны грандиозные открытия в Мировом океане: установлена и изучена система срединно-океанических хребтов, околонтурены огромные по площади поля Fe-Mn конкреций, найдены сульфидные рудопроявления и залежи. Сделаны выдающиеся открытия, касающиеся второго, помимо Солнца (процесс фотосинтеза), источника жизни – процесса микробного хемосинтеза на Земле. На дне морей обнаружены грязевые вулканы, газгидраты CH_4 , карбонатные постройки и наиболее доступные для исследования пузырьковые выходы метана со дна – холодные метановые сипы (cold seeps), представляющие собой фокусированные потоки метансодержащих флюидов. Эти потоки являются частью планетарной системы дефлюидизации недр Земли и важным звеном в процессах взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Следует подчеркнуть отчетливую сопряженность в океане, и особенно в Черном море, биогеохимических процессов циклов серы («сульфатный океан») и углерода [Леин, Иванов, 2018].

Мы решили ограничиться кратким обзором по источникам метана в Черном море в связи с выходом с 2009 по 2013 гг. трех монографий, посвященных результатам многолетнего изучения сипов [Егоров и др., 2011], анализу грязевого газового вулканизма [Шнюков и др., 2013] и биогеохимическому циклу метана в Черном море [Леин, Иванов, 2009].

Метановые сипы

Схема размещения метановых сипов приведена на фиг. 8.1 (вклейка). Метановые сипы чаще всего действуют в пульсационном (гейзерном) режиме, исчезая и

появляясь вновь рядом или на том же месте (фиг. 8.2, вклейка). Эфемерность пузырьковых потоков метана «компенсируется» образованием долгоживущих карбонатных построек (фиг. 8.3, вклейка), корок, конкреций, сплошных линзовидных тел, состоящих из Мп-кальцита, арагонита, реже доломита и других карбонатных минералов в ассоциации с сульфидными (пирит и другие производные H_2S) и сульфатными (гипс, минералы Ва и Sr и др.).

Изложенные представления частично уже были известны к открытию и началу в 1989 г. исследований холодных сипов в Черном море сотрудниками ИнБЮМ'а (г. Севастополь) [Поликарпов и др., 1989], которые привлекли к этим исследованиям московскую группу микробиологов из ИНМИ РАН [Иванов и др., 1991].

С 1989 г. было проведено 23 рейса в Черное море на НИС «Профессор Водяницкий» по научным планам ИнБЮМ, связанным с циклом CH_4 , и по Международным проектам европейского сообщества: MEGASEEBS (1993–1994); EROS–2000 (1995); EROS–2001 (1997); BIG-Black (1999); CRIMEA (2003), а также на НИС «Профессор Логачев» по проекту GOSTDABS [Michaelis et al., 2002] с неперенным участием московских микробиологов.

Детальнее других полей метановых сипов в Черном море изучены сипы в палеоделте р. Днепр, где сотрудниками ИнБЮМ'а закартировано 2650 локальных участков выхода струйных пузырьков газа на глубинах 35–835 м [Егоров и др., 2011]. Помимо палеоделты метановая дегазация наблюдалась на кромке шельфа, свале глубин и в других геодинамических структурах (см. фиг. 8.1).

Важно отметить, что достигать поверхности моря могут только газовые факелы с глубин менее 250 м [Егоров и др., 2011].

В районах сиповых полей даже в аэробной зоне Черного моря осадки были восстановлены ($Eh = -100 \dots -200$ мВ). С помощью радиоизотопного метода в осадках и в придонной воде зафиксированы активные процессы сульфатредукции [Пименов и др., 2006; Леин и др., 2002] и метаногенеза [Иванов и др., 1991], а также процессы образования сложнопостроенных микробных матов и аутигенных минералов.

Изотопно легкий углерод аутигенных карбонатов и органического углерода микробных матов однозначно доказывает участие в них углерода метана.

Грязевой вулканизм

Помимо холодных метановых сипов на дне Черного моря обнаружены многочисленные грязевые вулканы, с деятельностью которых связаны потоки CH_4 со дна (см. фиг. 8.1). Считается, что именно с грязевыми вулканами связан основной поток флюидов из недр ко дну Черного моря [Иванов, 1999; Шнюков и др., 2013].

Область массового развития глубоководных грязевых вулканов занимает площадь ~ 10 тыс. км² и находится в пределах Западно-Черноморской впадины, мощность осадочного чехла которой достигает 15 км.

Грязевые вулканы хорошо выделяются на сейсмических профилях. Они представляют собой конусовидные постройки высотой от 60 до 120 м и с диаметром у основания от 1 до 2,5 км.

Другая область грязевого вулканизма в Черном море находится в прогибе Сорокина. Район расположен в нижней части континентального склона и континентального подножья ~ к юго-востоку от Крымского п-ова. Протяженность района ~70 км. Описание грязевых вулканов обоих районов Черного моря можно найти в публикациях М.К. Иванова [1999], Е.Ф. Шнюкова с коллегами [2013] и в других.

Нам довелось посетить район вулкана Двуреченского. Вулкан имеет округлую форму с плоским сводом. Диаметр постройки ~1 км. В 2002 и 2003 гг. на Двуреченском вулкане наблюдался фонтан пузырькового метана высотой ~800 м [Шнюков и др., 2013], хотя с таких глубин (≥ 2000 м) выходы сипового метана представляют большую редкость.

Анализ биогеохимических процессов, протекающих на вулкане Двуреченском, включая результаты изотопного состава CH_4 , приведены в разделах 2.6, 7.1 этой монографии.

Флюиды в составе холодных сипов поступают на дно за счет уплотнения осадочных отложений, дегидратации глинистых минералов и за счет процессов, связанных с газообразованием (CH_4 , H_2S , CO_2).

Следует отметить, что в продуктах извержения глубоководных грязевых вулканов содержатся повышенные концентрации H_2S и метана, поступающих из верхней толщи глубоководных осадочных бассейнов, в том числе из зон сульфатредукции и метаногенеза.

По изотопным и геохимическим (присутствие тяжелых гомологов) данным во флюидных потоках метан – полигенный: термогенный (катагенетический) и биогенный (диагенетический). (см. раздел 7.1). Последний заимствуется по пути движения глубинных флюидов из осадочных толщ, нарушенных при тектонических, оползневых и других явлениях.

Присутствие H_2S в составе черноморских сипов и в грязевулканических извержениях заставляет считать эти потоки H_2S участниками формирования сероводородного потенциала Черного моря. В настоящее время в количественном выражении этот поток не известен. Скорее всего, этот сероводород входит в те 20% растворенного в водной толще глубоководной зоны Черного моря, которые не вошли в расчет (80%) микробного H_2S , образованного *in situ* в водной толще.

Трудности, связанные с отбором флюидов сипов и грязевых вулканов для генетического анализа и для определения возраста метана, преодолеваются, в известной степени, возможностью изучения аутигенных карбонатных минералов. В Черном море первые данные по составу, возрасту и изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}$ – $\text{C}_{\text{орг}}$ и $\text{C}_{\text{карб}}$) «methane-derived» карбонатов метанового происхождения получены нами в совместных экспедициях с сотрудниками ИнБЮМ'а [Иванов и др., 1991]. Впоследствии изучением «methane-derived» карбонатов в Черном море занима-

лись многие отечественные и зарубежные исследователи [Геворкян и др., 1991; Шнюков и др., 2004, 2013; Егоров и др., 2011; Логвина, 2009; Blinova et al., 2003, 2004; Bohrmann et al., 2003].

Только на северо-западе Черного моря обнаружены тысячи карбонатных построек в местах выхода газа на поверхность дна.

Нами исследованы карбонатные постройки, собранные подводным аппаратом «Бентос» в 1989 г. с глубины 239 и 176 м на границе шельфа и континентального склона [Иванов и др., 1992]. Газовая струя, содержащая 80 об.% CH_4 , поднималась из кораллоподобной постройки высотой 80 см. Постройка сложена арагонитом и кальцитом. Экстремально легкие значения ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = -32,5 \dots -40,4\%$ и $\text{C}_{\text{орг}}$ ($\delta^{13}\text{C} = -75,6 \dots -83,8\%$) однозначно свидетельствовали об образовании $\text{C}_{\text{карб}}$ и $\text{C}_{\text{орг}}$ за счет окисления метана газовых струй. Это были первые исследования генезиса карбонатов и микробных матов на сиповых полях в Черном море. Возраст углерода карбонатов и $\text{C}_{\text{орг}}$ по ^{14}C (по данным В. Купцова, ИО РАН) колебался от 3 до 5,5 тыс. лет [Иванов и др., 1991].

Более детальные исследования экосистемы сипов и кораллоподобных карбонатов проведены нами в пробах, отобранных с помощью подводного аппарата «Jago» в совместной Украинско-Российско-Немецкой экспедиции на НИС «Профессор Логачев» в июне–июле 2001 г. под руководством В. Михаелиса [Michaelis et al., 2002; Леин и др., 2002а, б].

Карбонатные корки и плиты толщиной до 30 см обнаружены также в аэробной зоне моря, на глубинах 60–200 м. В них присутствуют раковины моллюсков *Mutilus galloprovincialis* и *Modiola phassiolina*. Раковины и их обломки цементируются тонкодисперсным карбонатным микритом светло-серого цвета. В карбонатах присутствует битуминозное органическое вещество. В очень пористой микритовой матрице много включений, состоящих из сноповидных, радиально-лучистых агрегатов кристаллических арагонита и кальцита [Леин, 2004; Леин и др., 2007]. На глубинах 200–750 м в анаэробной зоне пузырьки метана венчают карбонатные, конусообразные и кораллоподобные постройки высотой до 4 м (палеодельта Днестра, наблюдения с ПОА «Jago»). Микробные образования, как правило, розового цвета, пронизывают постройки. Значения $\delta^{13}\text{C}$ органического углерода микробных матов, колеблющиеся от -40% до -80% , свидетельствуют о значительных масштабах фракционирования в процессе микробного окисления CH_4 с образованием CO_2 и $\text{C}_{\text{орг}}$.

Образование карбонатных минералов построек в анаэробной зоне Черного моря происходит при окислении CH_4 консорциумом архей и сульфатредуцирующих микроорганизмов по формуле [Voetius et al., 2000]:



Все карбонатные постройки из анаэробной зоны Черного моря покрыты черным налетом метастабильных сульфидов железа, условно, гидротроилитом $\text{FeSn}_{1,1}$.

В составе аутигенных карбонатов обычно присутствуют изоморфные примеси Ва и Sr, характерные и для нормально осадочных карбонатов.

Газгидраты метана

Впервые газгидраты CH_4 были обнаружены в Черном море в 1972 г. [Ефремова, Жижченко, 1974]. Для осадочного бассейна Черного моря характерны мощная толща молодых отложений, глиняный диапиризм и активная грязевулканическая деятельность. Гидратообразование происходит за счет фильтрации воды и миграции газа из глубоких углеводородсодержащих отложений в зону стабильности газовых гидратов. Скопление газгидратов происходит, как правило, вблизи дна.

Геотермический режим очагов разгрузки отмечается высокими значениями теплового потока ($150\text{--}200 \text{ мВ}\cdot\text{м}^{-2}$) [Bohmann et al., 2003].

Единица объема гидрата метана содержит до 164 объемов газа при атмосферном давлении и температуре воздуха выше 0°C .

Принято считать газгидраты нетрадиционным потенциальным источником энергии.

По разным оценкам, прогнозные запасы газа в газгидратах Черного моря составляют от 20 до 49 трлн. м^3 [Шнюков и др., 2013].

Как правило, скопления газгидратов приурочены к зонам разломов, конусам выноса рек и к зонам грязевого вулканизма. Нам удалось встретить газгидраты в виде мелких ($\sim 1\text{--}1,5 \text{ мм}$) белесых зерен, быстро тающих при просмотре осадка под биноклем. Район обнаружения газгидратов – конус выноса р. Дунай, глубина $\sim 800 \text{ м}$, горизонт $\sim 14 \text{ см}$ (рейс НИС «Витязь», Российско-Болгарская экспедиция). Чаще всего находки газгидратов в Черном море обнаруживаются в пределах действующих грязевых вулканов, особенно во впадине Сорокина (Двуреченском, Одессе, Севастополе, Ялте) [Ivanov, Lein, 1997].

Е.Ф. Шнюков и др. [2013] сообщают, что «во время одного из рейсов НИС «Профессор Водяницкий» над вулканом Двуреченским был зафиксирован газовый фонтан высотой до 800 м при диаметре до 300 м».

Итак, Черное море можно отнести к углеводородным бассейнам со сложной тектоно-структурной и осадочной историей. Дегазация недр Черного моря осуществляется, в основном, через грязевые вулканы и многочисленные зоны нарушения осадочного чехла. Метан этих флюидов, как правило, полигенный: катагенетический – глубинный, и диагенетический (микробный) из молодых отложений. Только в водной толще Черного моря, по разным оценкам, содержится от 80 до 108 млрд. м^3 метана (фиг. 8.4, вклейка) [Шнюков, Зиборов, 2004; Егоров и др., 2011, стр. 108; Русанов, 2007; Леин, Иванов, 2009].

История изучения газгидратов Черного моря только начинается. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал (собственный и литературный) позволяет сделать ряд обобщений.

Совокупность микробиологических, газоаналитических и стабильноизотопных данных показывает, что более 75% метана водной толщи Черного моря про-

дуцируется метаногенными микроорганизмами из ацетата, углекислоты и водорода, образующихся в результате анаэробного разложения органического вещества. Годовая продукция этого процесса в водной толще моря составляет $62,9 \cdot 10^{10}$ молей, или 28 млн. т CH_4 [Леин, Иванов, 2009].

В анаэробной водной толще и верхних горизонтах донных осадков, содержащих ион сульфата, одновременно с продукцией метана идут процессы его анаэробного окисления сообществом анаэробных метанооксиляющих архей и сульфатредукторов. Годовая величина анаэробного окисления метана составляет $77,7 \cdot 10^{10}$ молей, что на $14,8 \cdot 10^{10}$ молей превышает его годовую продукцию [Леин, Иванов, 2009].

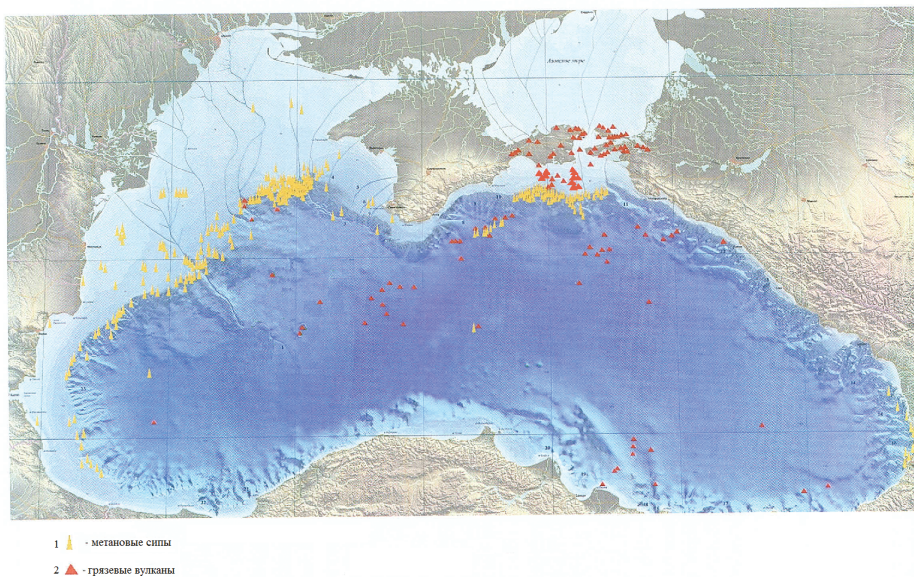
Отрицательный баланс метана компенсируется его поступлением из метановых сипов, грязевых вулканов и донных осадков верхней части континентального склона (до глубин порядка 700 м).

Микробный метан, образующийся в осадках зоны стабильного существования газогидратов (глубже 700 м), консервируется в осадках в форме газогидратов, причем этот процесс происходит как в грязевулканических брекчиях, так и в голоценовых осадках.

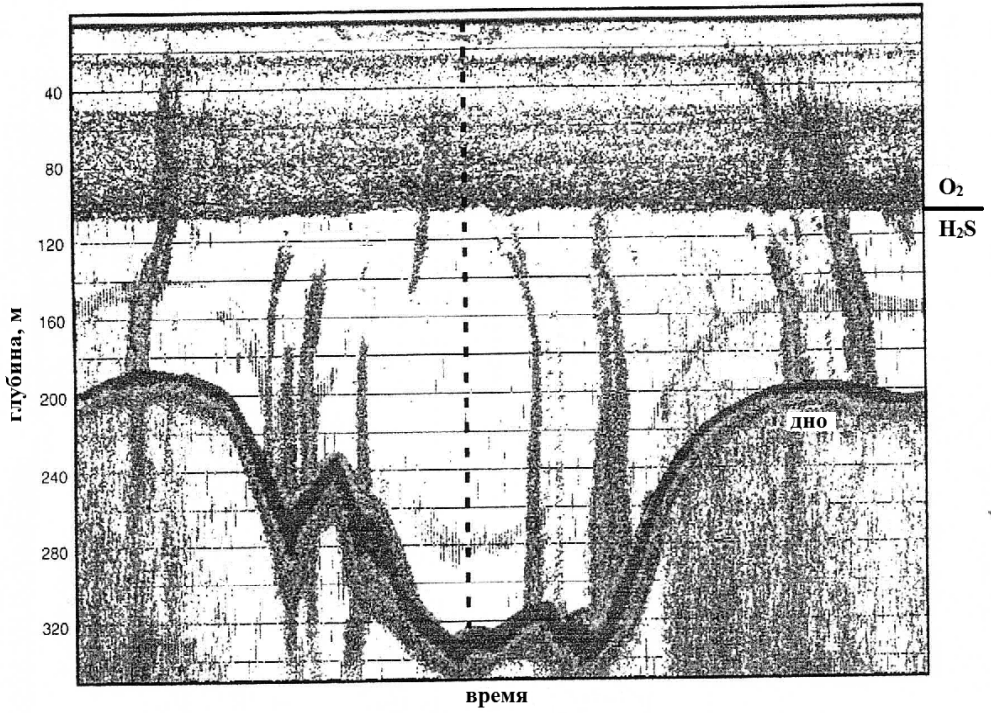
Результаты анализов изотопного состава углерода газогидратного метана позволяют утверждать, что одним из основных компонентов газогидратов является биогенный метан голоценовых осадков и ископаемый биогенный метан подстилающих осадочных пород.

На границе аэробных и анаэробных вод Черного моря функционирует эффективный микробный фильтр из анаэробных метанооксиляющих бактерий, препятствующих проникновению метана из анаэробной зоны в поверхностные воды и далее в атмосферу.

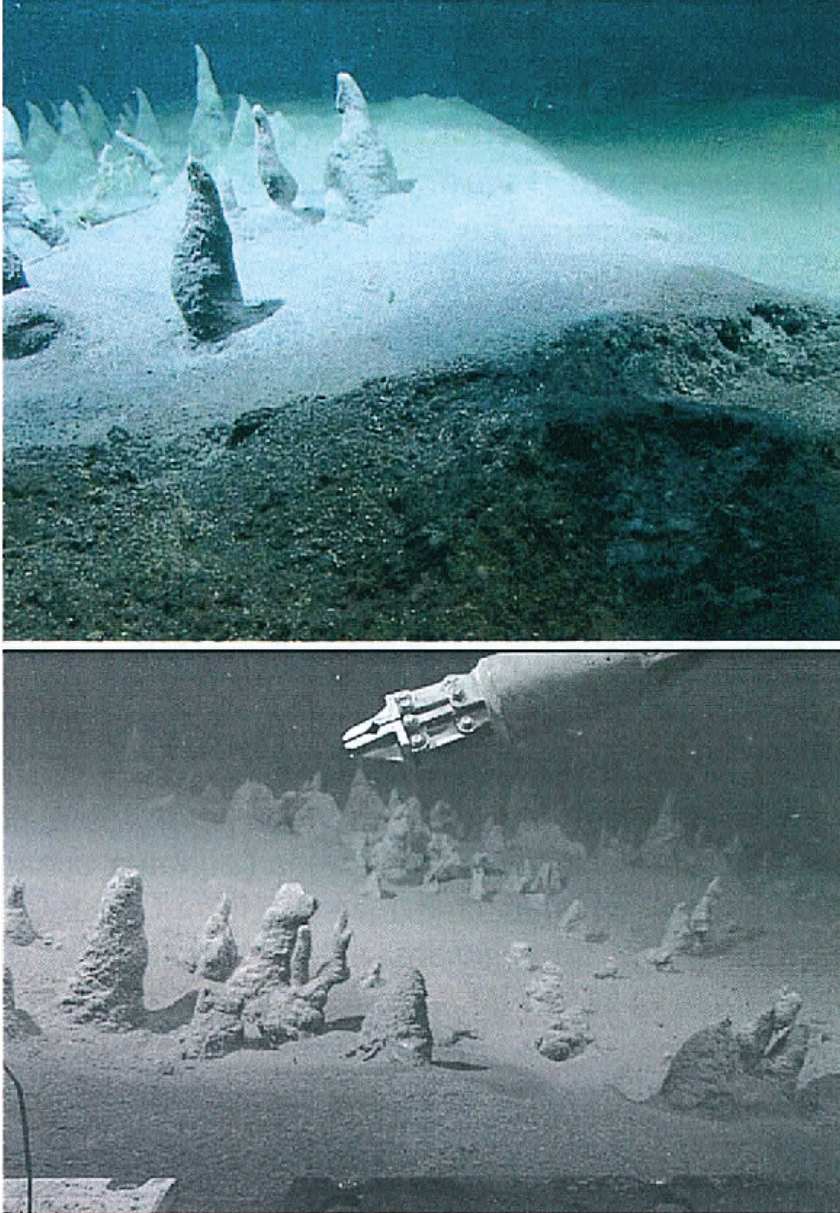
Тем не менее, поверхностные воды Черного моря пересыщены метаном по отношению к его содержанию в атмосфере. Наши данные показывают, что этот метан образуется в анаэробных микронизах, локализованных в пищеварительном тракте и пелетах зоопланктона, обитающего в верхней аэробной зоне Черного моря.



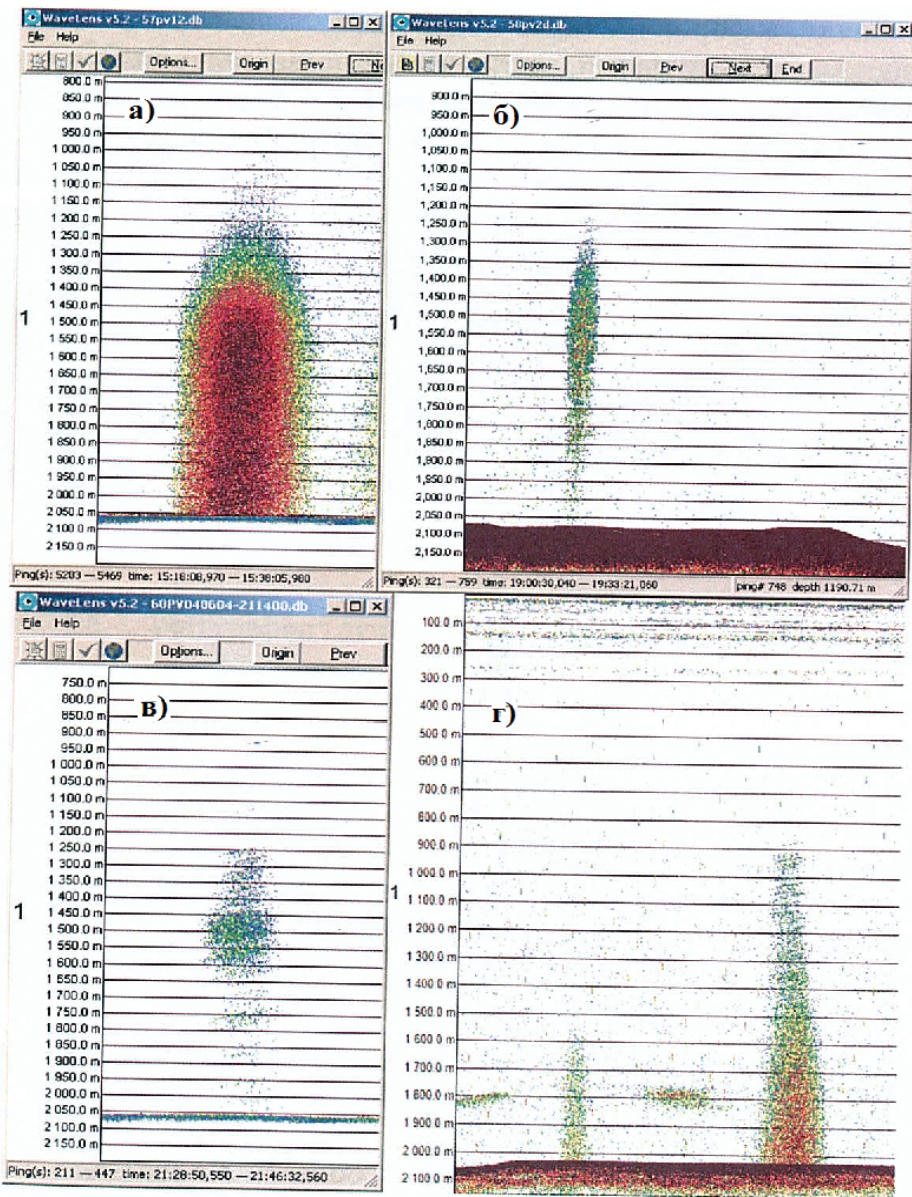
Фиг. 8.1. Распределение метановых сипов и грязевых вулканов в Черном море [Шнюков и др., 2013].



Фиг. 8.2. Эхограммы метановых сипов в Днепровском каньоне [Егоров и др., 2011].



Фиг. 8.3. Поле карбонатных построек в глубоководной части (730 м) палеорула реки Днепр [Егоров и др., 2011].



Фиг. 8.4. Эхограммы газового факела над вулканом Двуреченский: а – июнь 2002; б – май 2003; в – июнь 2004; г – апрель 2007 [Егоров и др., 2011].