

УДК 550.4

ГЕНЕЗИС МЕТАНА ХОЛОДНЫХ МЕТАНОВЫХ СИПОВ ДНЕПРОВСКОГО КАНЬОНА В ЧЕРНОМ МОРЕ

© 2002 г. А. Ю. Леин, академик М. В. Иванов, Н. В. Пименов

Поступило 26.06.2002 г.

Крупномасштабные потоки метана из донных осадков в районах расположения подводных грязевых вулканов и газогидратных отложений привлекают внимание исследователей в связи с оценкой запасов углеводородного сырья в осадках Мирового океана, а также в связи с проблемой поступления метана из океанического сектора Земли в атмосферу.

Генезис метана большинства известных метановых сипов связывается обычно с термокаталитическими процессами переработки органического вещества осадочных пород, погребенного на больших глубинах. Пути разгрузки такого термокаталитического метана служат тектонические нарушения, подводные оползни и другие изменения морфологии дна.

Изучение генезиса метана в Черном море представляет особый интерес, поскольку в этом море в отличие от большинства морских бассейнов заметное количество метана содержится не только в донных осадках, но и в водной толще [1]. Участие анаэробных метаногенных микроорганизмов в образовании метана в донных осадках и водной толще Черного моря доказано серией микробиологических и биогеохимических работ [2, 3]. Однако в последние годы появились сведения о других источниках черноморского метана. Начиная с конца 80-х годов прошлого века на шельфе и континентальном склоне Черного моря зафиксированы многочисленные струйные выделения метана – холодные метановые сипы [4, 5].

В 1997 г. в глубоководной части моря южнее Крыма обнаружены потоки углеводородных (УВ) газов [6], а позднее – прослой газогидратов в осадках [7]. Кроме того, потенциальными источниками метана на шельфе могут быть нефтенос-

ные структуры, например у берегов Румынии, Голицынское месторождение нефти на северо-западном шельфе и др.

Объемы метана, поступающего в черноморскую водную толщу из всех этих источников, точно не определены, а генезис метана изучен недостаточно.

Задачей нашей работы явилось изучение химического состава газа, выделяющегося из подводных газовыделений, и исследование изотопного состава углерода и водорода метана этих холодных метановых сипов с целью установления генезиса метана. Следует отметить, что в наших предыдущих работах мы привели величины $\delta^{13}\text{C}$ метана двух газовых сипов, которые укладывались в интервал, характерный для биогенного метана [2, 3]. Однако пробы эти были взяты из пузырей газа, достигших поверхности моря, поэтому изотопный состав метана мог быть искажен по сравнению с его истинными значениями.

В настоящей работе мы приводим результаты химических и изотопных анализов газов, отобранных с помощью подводного пилотируемого аппарата “Jago” непосредственно из струйных газовыделений на дне Днепровского каньона в северо-западной части Черного моря. Эти исследования являются частью Международного проекта GOSTDABS (руководитель проекта – профессор В.Михаэлис, Гамбургский университет, Германия). Экспедиционные работы проводились на нис “Профессор Логачев” в июне–июле 2001 г.

Результаты анализа изотопного состава углерода метана (табл.1) позволяют утверждать, что этот метан образовался в результате микробиологического процесса восстановления CO_2 водородом. Косвенным подтверждением возможности этого процесса служат результаты анализа газов, в составе которых обнаруживаются следовые количества углекислоты и водорода (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав газов метановых сипов Днепровского каньона Черного моря и изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и водорода (δD) метана

№ станции	Глубина, м	Координаты		Состав газа, об. %				$\delta^{13}\text{C}$ PDB, ‰	δD SMOW, ‰
		с.ш.	в.д.	CH_4	H_2	N_2	CO_2		
14	182	44°46',623	31°58',883	95.0	–	–	–	–68.2	–
21	225	44 46, 455	31 59, 674	99.0	0.17	0.90	0.00	–68.1	–
33	324	44 44, 280	31 47, 315	95.1	0.25	4.60	0.26	–70.5	–144
38	230	44 46, 480	31 59, 530	99.0	0.02	0.90	0.80	–64.0	–132
46	111	44 48, 092	31 58, 198	99.1	0.01	0.00	0.90	–65.0	–
51	371	44 48, 038	31 55, 128	94.9	0.02	5.10	0.05	–63.0	–
55	226	44 46, 479	31 59, 530	99.6	0.00	0.17	0.26	–66.5	–201
61	64	44 51, 596	31 49, 550	96.2	0.01	3.60	0.10	–65.0	–
68	321	44 44, 112	31 47, 309	98.8	0.02	1.10	0.10	–68.5	–169
85	230	44 46, 693	31 57, 902	96.8	0.01	3.20	0.00	–62.4	–

Примечание. Изотопный состав углерода метана определен на масс-спектрометре МИ-1201В, оснащенный трехканальной системой напуска, аналитик Ю.М. Миллер (Институт микробиологии РАН); изотопный состав водорода определен на масс-спектрометре Micromass 602D, аналитик В.С. Лебедев (Всероссийский институт минерального сырья). Точность определений $\delta^{13}\text{C}$ и δD ± 0.2 и $\pm 0.5\text{‰}$ соответственно.

Изотопный состав водорода метана также свидетельствует о биогенном происхождении метана: величины δD лежат в пределах, характерных для водорода органического вещества, и заметно отличаются от величины δD морской и иловой воды [8].

Наконец, практически полное отсутствие в составе газа газообразных гомологов метана (менее 0.00н об. %) также свидетельствует в пользу биогенного происхождения метана сипов Днепровского каньона.

Результаты анализов состава газов и изотопного состава углерода и водорода метана, отобранного из подводных холодных сипов, позволяют утверждать, что этот метан образовывался в процессе диагенеза черноморских осадков при активном участии метанобразующих микроорганизмов. Возраст углерода метана определен нами радиоуглеродным методом. Для анализа использовались карбонаты карбонатных построек, образующихся при анаэробном окислении метана. По нашим данным возраст этого углерода колеблется от 3.6 до 7.0 тыс. лет [5]. Новые определения возраста аутигенных карбонатов с глубины 1500 м, отобранных в экспедиции 2001 г., лежат в

пределах от 9800 ± 700 лет до 13800 ± 300 лет (С.Б. Гулин, персональное сообщение).

Таким образом, на примере газовой выделений на дне Днепровского каньона впервые доказано биогенное происхождение метана, поступающего из холодных метановых сипов. Метан образовывался на стадии диагенеза в толще молодых осадочных пород из углекислоты и водорода, являющихся продуктами анаэробного разложения органического вещества.

Авторы выражают искреннюю благодарность руководителю проекта GOSTDABS проф. В. Михаэлису (Гамбургский университет, Германия), экипажу подводного аппарата "Jago" (Германия), а также участникам рейса нис "Профессор Логачев" в июле 2001 г.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (гранты 00-05-64082, 00-15-97897), Международного проекта GOSTDABS и гранта НАТО EST.CLG 978266.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометиздат, 1975. 336 с.

2. Иванов М.В., Ванштейн М.Б., Гальченко В.Ф. и др. Нефтегазогенетические исследования Болгарского сектора Черного моря. София: Изд-во БАН, 1984. Гл. 5. С.150–180.
3. Леин А.Ю., Пименов Н.В., Русанов И.И. и др. // Геохимия. 1997. № 10. С. 985–1004.
4. Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Нежданов А.И. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. № 1. С. 13–15.
5. Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю. и др. // ДАН. 1991. Т. 320. № 5. С. 1235–1240.
6. Иванов М.К., Лимонов А.Ф. В сб.: Ежегод. науч. конф. “Ломоносовские чтения”. М.: Изд-во МГУ, 1997. С. 98–99.
7. Mazurenko L.L., Soloviev V.A., Ivanov M.K. In.: Intern. Conf. “Minerals of the Ocean”. St. Petersburg, 2002. P. 146–148.
8. Shoell M. // Chem. Geol. 1988. № 7. P. 1–11.