

Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов континентальной окраины юго-западного Крыма, бухта Ласпи

Е.А. Краснова^{1,2*}, А.А. Будников¹, И.Н. Иванова¹, А.И. Хурчак³, А.С. Грязнова²,
О.В. Крылов¹, Т.В. Малахова³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

³Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

В 2023 году в ходе экспедиционных работ в прибрежной области бухты Ласпи (юго-западное побережье Крыма) были проведены комплексные исследования мелководных метановых газовыделений. Исследования включали определение компонентного и изотопного состава пузырькового газа, измерение концентрации растворенного в воде метана, оценку величины пузырьковых потоков, а также измерение гидрофизических параметров. Впервые подобные комплексные работы были проведены в разные сезоны года для оценки межсезонной и суточной изменчивости геохимических характеристик мелководных сипов. Полученные результаты изотопного состава углерода метана и этана изученных образцов пузырькового газа ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -36.0 \pm 0.8\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -37.5 \pm 0.2\text{‰}$ соответственно) указывают на их миграционное (термокаталитическое) происхождение. Установлено, что метановые сипы Крымского побережья сравнительно малодобитные: индивидуальный удельный поток от одного точечного источника пузырькового газа в среднем составлял $10 \text{ м}^3 \text{ год}^{-1}$. Временная динамика концентрации растворенного CH_4 над сипом, а также изменение изотопного соотношения $\delta^{13}\text{C}/(\text{CH}_4)$ пузырькового газа свидетельствуют о постоянстве процесса во времени и отсутствии связи с внешними гидрологическими изменениями в акватории. Изотопные отношения углерода в метане и этане демонстрируют, что флюиды генерировались органическим веществом морского генезиса, одним из источников которого могли служить верхнеэоценовые и олигоценовые отложения в Западно-Черноморском бассейне.

Ключевые слова: изотопный состав углерода, пузырьковые газовыделения, метановые сипы, углеводородные газы, Черное море

Для цитирования: Краснова Е.А., Будников А.А., Иванова И.Н., Хурчак А.И., Грязнова А.С., Крылов О.В., Малахова Т.В. (2024). Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов континентальной окраины юго-западного Крыма, бухта Ласпи. *Георесурсы*, 26(4), с. 83–100. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.13>

Введение

Черное море представляет собой бассейн, характеризующийся сложной тектонической структурой и разнообразной осадочной историей (Sheremet et al., 2016). Процесс дегазации недр происходит преимущественно через многочисленные грязевые вулканы и обширные зоны дислокаций осадочного покрова (Поликарпов и др., 1989). Метан, выделяющийся в составе флюидов, имеет полигенное происхождение, включая как катагенетический метан, образующийся на значительных глубинах,

так и диагенетический (микробиальный) метан, генерируемый в молодых осадочных слоях. По различным оценкам, объем метана, содержащегося в водной массе Черного моря, варьирует от 80 до 108 миллиардов кубических метров (Шнюков, Зиборов, 2004; Егоров и др., 2011; Русанов, 2007; Леин, Иванов, 2009).

Установлено, что в периоды мезозоя и кайнозоя в пределах северной окраины палеоокеана Тетис, включающей Черное море, Северный Кавказ и Крым, происходили геологические события, которые способствовали повышенной биопродуктивности морских бассейнов и формированию потенциально нефтегазоносных отложений (Gavrilov et al., 2019; Sachsenhofer et al., 2018). К доказанным нефтегазоматеринским толщам в пределах Крымско-Кавказского региона относятся отложения кумской свиты среднего эоцена, майкопской серии и караган-чокракский интервал миоцена. Апт-альбские и пограничные

* Ответственный автор: Елизавета Андреевна Краснова
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

© 2024 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

сеноман-туронские отложения также рассматриваются в качестве потенциальных нефтематеринских пород (Афанасенков и др., 2007; Габдуллин и др., 2012; Суслова, 2006). Эти отложения изучены в обнажениях Крыма, на южном склоне Западного Кавказа (в районе Сочи – Адлера и Абхазии), а также в Восточном Предкавказье (включая Республику Дагестан). Формирование указанных отложений происходило на фоне глобальных океанских аноксических событий ОАЕ1 и ОАЕ2 (Oceanic Anoxic Event), которые играли ключевую роль в формировании благоприятных условий для накопления повышенного количества органического вещества в донных осадках.

Пузырьковые выходы метана (холодные метановые сипы) могут служить одним из признаков наличия залежей нефти и газа на глубине (Francis, 1993; Валяев, 2011; Etiore, 2015 и другие). Подобные газовые проявления были обнаружены и описаны во всех окраинных морях Мирового океана от арктических до антарктических регионов (Kvenvolden, Rogers, 2005; Etiore, 2015). Первые сипы в Черном море были обнаружены визуально на мелководье в прибрежной части Черного моря в бухте Балчик на побережье Болгарии (Dimitrov et al., 1979) и спустя 10 лет зарегистрированы гидроакустическим методом (Поликарпов и др., 1989). С тех пор они неоднократно регистрировались на различных глубинах всего Азово-Черноморского бассейна, а некоторые районы стали модельными системами для изучения изменчивости газовых потоков и связанных с этим биогеохимических процессов (Леин, Иванов, 2009; Круглякова и др., 2009; Егоров и др., 2011). К таким районам можно отнести газовые проявления палео-русла Днепра (Naudts et al., 2006; Schmale et al., 2010), палео-русла Дона, так называемые Керченские сипы (Römer et al., 2012), палео-русла Дуная (Hillman et al., 2018; Pape et al., 2020; Riedel et al., 2021), сипы в районе Кавказского побережья (Pape et al., 2010; Körber et al., 2014; Pape et al., 2021).

К модельным районам также можно отнести мелководные сипы бухты Ласпи, история изучения которых насчитывает около 20 лет (Шик, 2006). Ранее было показано, что пузырьковый газ в бухте Ласпи имеет глубинное происхождение, на что указывает компонентный (C_1/C_2+) и изотопный состав ($\delta^{13}C_{CH_4} = -33.3\%$), а также низкие скорости микробных процессов продукции и окисления метана в верхнем слое донных осадков (Малахова и др., 2015, 2020). Сипы в бухте Ласпи обладают сезонной устойчивостью по сравнению с другими мелководными биогенными газовыделениями Гераклеяского полуострова (Малахова и др., 2020).

Глубина газовыделяющей площадки составляет 1.5–2 м, и ее доступность позволила проводить многолетний цикл экспериментов по оценке газового потока с использованием различных методов: подводной видеосъемки, системы улавливания пузырьков, а также пассивной акустики (Будников и др., 2019; Иванова и др., 2021). Вышеперечисленные работы проводились преимущественно в летний период, что не дает полную картину о характеристиках газовых потоков в различные сезоны и при различных температурных условиях. Обобщая полученные в работах результаты, можно отметить, что газовый поток от одного точечного источника на площадке варьирует от 25 до 200 л/сут, а оптимальным

для продолжительного измерения потока является метод пассивной акустики (Будников и др., 2023).

Целью данного исследования являлось изучение геохимических характеристик современных мелководных метановых сипов в бухте Ласпи Черного моря с учетом гидрологической обстановки. Впервые решалась задача исследования временной динамики изотопных характеристик ($\delta^{13}C_{CH_4}$ и $\delta^{13}C_{C_{2H_6}}$) и компонентного состава пузырькового газа на сезонном и суточном масштабах времени. Эти данные были использованы для оценки степени влияния микробных процессов метанового цикла на исследованные характеристики пузырькового газа. По изотопному составу углерода газовых смесей проведен анализ природы газопоявлений, что позволяет расширить понимание формирования нефтегазоносных отложений в регионе Черного моря, Северного Кавказа и Крыма. Важно отметить, что взаимодействие тектонических процессов и биогеохимических циклов в этом регионе приводит к формированию уникальных условий для аккумуляции и миграции углеводородов. Подробное изучение механизмов дегазации и характеристик углеводородных газов имеет ключевое значение для расшифровки геологической истории бассейна и оценки потенциала экологических рисков, связанных с выделением метана.

Материалы и методы

Район исследования и график проведенных экспедиционных работ

Для мониторинга межсезонных и суточных вариаций изотопного и компонентного состава пузырькового газа на площадке мелководных газовыделений, находящейся на континентальном склоне Черного моря в прибрежной области бухты Ласпи (рис. 1, Крымское побережье Черного моря, 44°25'15"N, 33°42'25" E), в 2023 г. участниками проекта были проведены экспедиционные работы в феврале, апреле, мае, июне, августе и октябре (табл. 1).

Для измерения гидрологических параметров, а также модуля скорости и направления движения морской воды над сипом использовался комплекс измерительных приборов, который был установлен непосредственно над выбранной точкой активных газовыделений при помощи маломерного плавсредства и дайверов. Выбранная точка приурочена к характерному рельефу дна, что позволило во все сезоны устанавливать приборы строго в одном месте, определенном как основная площадка (рис. 2 из работы (Юдин, 2009)).

Геология района исследований. Строение осадочного чехла

Система глубинных разломов и нарушений разделяет континентальную окраину Юго-западного Крыма на несколько крупных блоков, отличающихся геолого-геоморфологическими характеристиками и историей геологического развития. Ласпинский макроблок расположен в пределах западной части югобережного склона Крыма. Крутые, местами субвертикальные обрывы массивов верхнеюрских известняков формируют дугу, выгнутую в северном направлении, образуя уникальный Ласпинский амфитеатр. С северо-запада он ограничен хребтом Кокия-Бель, с северо-востока – горой Каланых-Кая и её отрогами, с юга – горным массивом Ильяс-Кая. На большей части

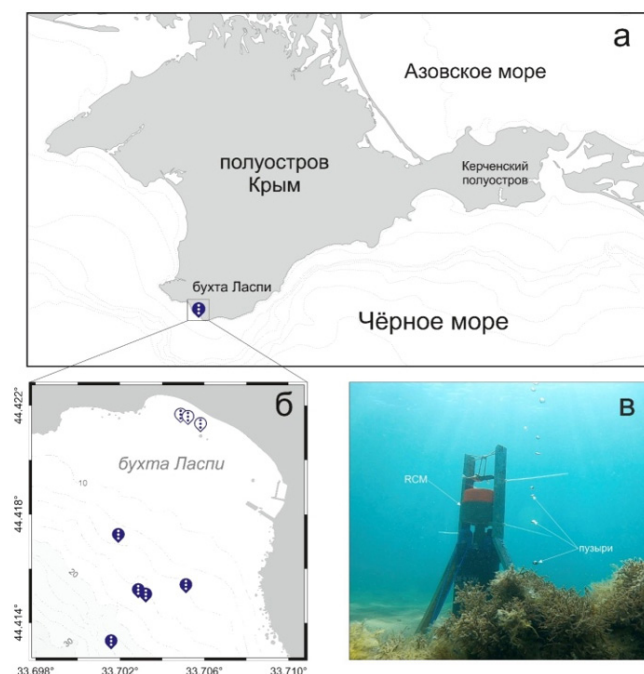


Рис 1. Карта-схема района исследований (а); расположение прибрежных площадок (светлые маркеры) и более глубоководных сипов (темные маркеры) (б); подводное фото сипа в бухте Ласпи и установленного рядом многопараметрического зонда RCM 9 LW (AANDERAA INSTRUMENTS, Норвегия) (в)

Ласпинского амфитеатра от основания известняковых массивов до побережья Чёрного моря простирается сложный денудационно-оползневой склон, который имеет сильно расчленённый рельеф и изрезан многочисленными эрозионными ложбинами, представляющими собой русла временных водотоков. Склон находится в стадии современной трансформации, определяющими факторами рельефообразования являются эрозионные и оползневые процессы. Их активизация связана с изменением крутизны югобережного склона в результате дифференцированных тектонических движений – подъёма в районе осевой части главной гряды Крымских гор и опускания шельфа и побережья.

В районе Ласпинского блока наиболее древними породами являются отложения таврической серии (T_3-J_1 , рис. 2), которая составляет основание Крымских гор и состоит из частого чередования тёмных глинистых пород – аргиллитов с прослоями кварцевых плотных алевролитов и песчаников. Аргиллиты тёмно-серые, слегка коричневатые или зеленоватые, иногда почти чёрные, слабо метаморфизованы.

Среднеюрские отложения (J_{2bj+bt} , рис. 2) по своему составу похожи на таврическую серию. Эти отложения характеризуются зеленоватым оттенком, песчаники несколько менее крепкие, чем таврические, и содержат остатки обугленных растений. Маршрутная съёмка побережья в основном подтвердила результаты ранее выполненных изысканий, в части границ между породами таврической серии и среднеюрскими отложениями. Обычно относительно слабо дислоцированные среднеюрские отложения с резким несогласием налегают на размытую поверхность таврических пород.

Дата	RCM	CH ₄ в воде	Пузырьковый газ	Образец карбонатов
04.02.2023	2 ч.	+	+	-
08.04.2023	3.5 ч.	+	+	-
14.05.2023	3 ч.	+	+	-
24–25.06.2023	24 ч.	+	+	-
22–23.08.2023	24 ч.	+	+	-
29–30.10.2023	25.5 ч.	+	+	+

Табл. 1. График проведенных работ на площадке пузырьковых газовыделений в бухте Ласпи в 2023 г. (для зонда RCM указана длительность записей в часах, а также отмечено наличие отобранных проб пузырькового газа, метана в воде и карбонатного материала)

Отложения таврической серии слагают центральную часть Ласпинского амфитеатра, среднеюрские – его южную и северную части. Амфитеатр разбит на отдельные блоки разломами диагонального простирания, образовавшимися в результате многократной структурной перестройки района (Юдин, 2009). Разломная система отчётливо подчиняется древнему структурному плану и периодически активизировалась на протяжении мезокайнозоя.

Методы исследования

Пробоотбор

Пробы пузырькового газа отбирали дайверы конусными ловушками непосредственно из струйных газовыделений в вials объемом 25 мл. После заполнения пузырьковым газом вialа герметично закрывалась под водой резиновой пробкой и завальцовывалась алюминиевой крышкой. Для последующего хранения в лабораторных условиях в вialу вводилось 5 мл пересыщенного раствора NaCl в качестве запирающего слоя. Пробы воды для анализа растворенных газов, а также образец карбонатных отложений отбирали дайверы в непосредственной близости от точки газовыделений. Все пробы были отобраны дважды.

Оценка объема газовыделений

Оценка объема выделяющегося газа проводилась при помощи пассивного акустического метода, основанного на взаимосвязи размера пузырька с частотой акустического сигнала, производимого им при отрыве от подстилающей поверхности и всплытии (Minnaert, 1933). Радиус пузырька r связан с его собственной частотой колебаний f_0 (нулевая мода колебаний) формулой:

$$r = \frac{1}{2\pi f_0} \sqrt{\left(\frac{3\gamma P}{\rho}\right)},$$

где ρ – плотность окружающей пузырек среды, P – давление на пузырек со стороны окружающей среды, γ – показатель адиабаты содержащегося в пузырьке газа.

Рядом с точкой пузырьковых газовыделений устанавливался гидрофон. Затем в результате анализа аудиозаписи были определены моменты выхода пузырьков и их количество на известном временном интервале, а анализ частотного спектра записи позволил рассчитать объем выделившихся пузырьков. Подробно методика определения

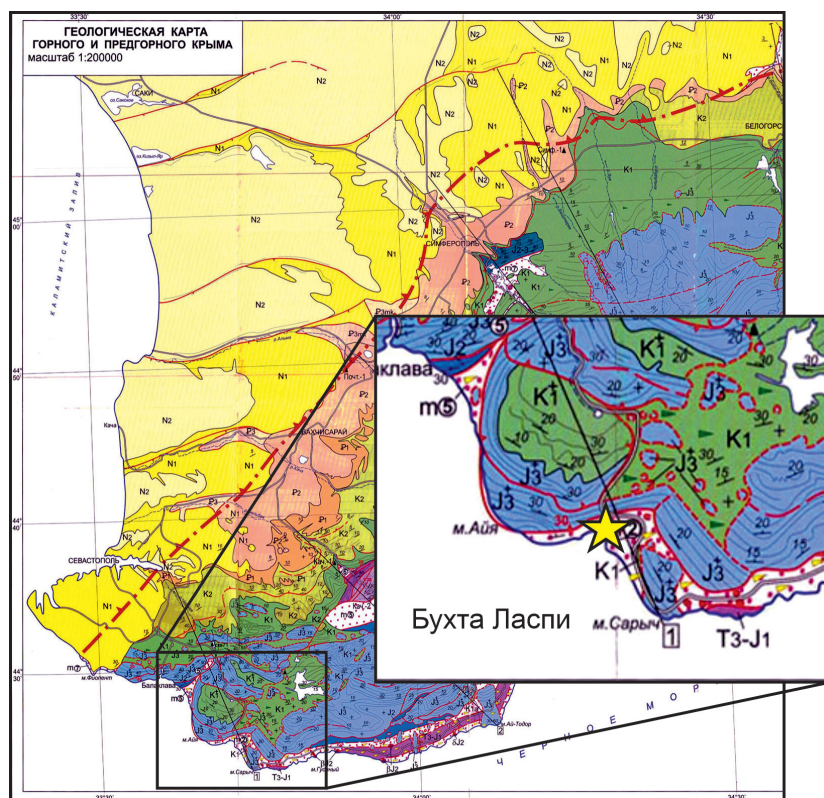


Рис. 2. Геологическая карта юго-западной части Крымского полуострова. Район работ – Ласпинский участок – отмечен звездочкой (Юдин, 2009)

объемов газовыделений с помощью пассивного акустического метода описана в работе (Будников и др., 2019).

Газовый анализ

Компонентный состав газовых смесей в водных пробах определяли «headspace»-методом фазового равновесия дегазации (Kolb, Ettre, 2006). Для создания «headspace»-объема использовали гелий повышенной чистоты (марка 5.0, ООО «Аргон», Россия). В качестве ингибитора микробных процессов использовали таблетированный гидроксид калия. Газохроматографическое измерение растворенного CH_4 в пробах пузырькового газа проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ, Россия) при следующих условиях: газ-носитель – азот, объемная скорость – 30 мл/мин, температура детектора – 225 °С, инжектора – 120 °С, колонка стальная набивная, длина колонки – 1 м, внутренний диаметр – 2 мм, сорбент – Porapak Q 80/100 меш (Serva, Germany). Прибор калибровали перед каждой серией измерений с использованием газовых поверочных смесей – 0.01 и 99.9% CH_4 в азоте (ООО «Мониторинг», Россия). Ошибка измерений не превышала 10%, предел обнаружения CH_4 в газовых пробах 0.1 ppm.

Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) измерялся на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ имени М.В. Ломоносова) на масс-спектрометре изотопных отношений Delta V Advantage (Finnigan, Германия) с пробоподготовкой на линии GC Isolink, включающей газовый хроматограф Trace GC Ultra и приставку Isolink с окислительным реактором.

Проба газа закалывалась в газовый хроматограф объемом 0.1 мл. Разделение компонентов газа осуществлялось на колонке 27.5 м x 0.32 мм, 10 мкм CP-PoraPLOT (Agilent, США) в потоке газа-носителя гелия. Для определения изотопного состава углерода в метане и углекислоты использовалась постоянная температура колонки – 40 °С. Из колонки хроматографа проба попадала в окислительный реактор (никелевая трубка, заполненная медной и никелевой проволокой, периодически регенерируемая в потоке кислорода), нагретый до 1030 °С, где компоненты газа окислялись до углекислого газа. Через интерфейс ConFlo IV проба поступала в камеру масс-спектрометра, где анализировался изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$). Изотопный состав углерода метана и углекислоты выражается в ‰ относительно VPDB – аналога PDB (Pee Dee Belemnite, ростр Belemnitella americana (верхний маастрихт, формация Пи Ди – Pee Dee, США, Южная Каролина)). Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходит в среднем за пределы $\pm 0.2\%$.

Определение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатных корок

Изотопный анализ кислорода и углерода во всех образцах проведен классическим методом разложения в ортофосфорной кислоте (McGee, 1950). Измерение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) выполнено методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta V Advantage (Finnigan, Германия), сопряженном с периферийным устройством GasBench II и автосэмплером PAL (Швейцария) на кафедре геологии и геохимии горючих

ископаемых МГУ имени М.В. Ломоносова. Ознакомиться с принципом работы GasBench II можно в работах (Torres et al., 2005; Yang et al., 2012). Проба 200 мкг подвергалась обработке 105% ортофосфорной кислотой на линии пробоподготовки Gas Bench II, подключенной непосредственно к масс-спектрометру. Углекислый газ, выделившийся в результате реакции карбоната с кислотой, поступал в камеру масс-спектрометра, где анализировался изотопный состав углерода и кислорода в нем. Для карбонатов изотопные значения углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в ‰ относительно VPDB для кислорода ($\delta^{18}\text{O}$), относительно VSMOW – (Standard Mean Ocean Water, стандарт средней океанической воды). Точность измерений контролировалась по международным стандартам NBS-18 и NBS-19 с известными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (Brand et al., 2014; Coplen, 1994). Каждый образец анализировался дважды. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходила в среднем за пределы $\pm 0.2\text{‰}$.

XRD карбонатных корок

Для диагностики минерального состава карбонатной фазы был проведен рентгеноструктурный анализ рентгено-дифракционным методом (PCA) на кафедре нефтегазовой седиментологии МГУ имени М.В. Ломоносова. Истертая до 0.01 мм проба помещалась в кювету диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, дно которой покрывалось тонким слоем технического вазелина для лучшего сцепления образца с кюветой. Порошок выравнивался и запрессовывался ручным приспособлением до получения гладкой поверхности. Съемка проводилась на дифрактометре Rigaku Miniflex-600, рабочий ток – 15 мА, рабочее напряжение – 40 кВ с рентгеновской трубкой с Cu-антикатодом. Состав присутствующих в пробе фаз и их количество оценивались на основании анализа полученной рентгенограммы, а именно по соотношению площадей образуемых ими пиков с учётом уравнивающих коэффициентов. Полученные значения нормировались на 100%.

Гидрологические и гидрофизические характеристики в придонном слое воды измеряли многопараметрическим зондом RCM 9 LW (AANDERAA INSTRUMENTS, Норвегия) с датчиками температуры T (здесь и далее точность/разрешение датчика $\pm 0.05/0.03\text{ }^\circ\text{C}$), электропроводности C ($\pm 0.018\text{ мС}\times\text{см}^{-1}/0.002\text{ мС}\times\text{см}^{-1}$), концентрации

растворенного кислорода O_2 ($< 8\text{ }\mu\text{моль/л}$ (либо 5% от величины)/ $< 1\text{ }\mu\text{моль/л}$), мутности (Tu) ($\pm 10/0.5\text{ NTU}$), скорости потока v ($1\%/0.3\text{ см/сек}$), направления скорости потока ($\pm 5^\circ/0.35^\circ$).

Результаты

Общая характеристика газовыделений

Гидроакустический и визуальный мониторинг изучаемой акватории показал, что газовыделения наблюдались в течение всего периода исследований с февраля по октябрь 2023 года (табл. 1). Для всех сезонов наблюдались фазы просачивания и отсутствия газопроявлений, причём продолжительность активной фазы заметно преобладала над паузами. Преобладали кластеры длительностью от 2 до 5 секунд, а средняя продолжительность кластера пузырьков не превышала 10 минут, паузы длились не более 3 минут. Максимальная продолжительность кластера составила около двух часов, а максимальная продолжительность паузы – 8 минут 23 секунды. Объем выделившегося газа от одного точечного источника в различные сезоны 2023 г. варьировал от 26 до 37 литров в день (в среднем около 10 м^3 в год). Подробный анализ характеристик газовой разгрузки (периодичность, активность и объемы газовыделений) приведены в работе (Malakhova et al., 2024).

Компонентный состав пузырькового газа

Компонентный состав пузырькового газа характеризуется непостоянством как на масштабе сезонных, так и суточных измерений. Состав углеводородной газовой смеси содержит метан (50.7–72.1%), этан (1.3–1.4 %), пропан (0.003%), бутан (0.001%). Углеводородное соотношение C_1/C_2+ не превышало 100. Также в составе пузырькового газа отмечался азот (17.7–33.5%), кислород (3.7–6.8%), CO_2 (0.03–0.07%). В таблице 2 представлены средние значения доли (%) газовых компонентов пузырькового газа в бухте Ласпи в различные сезоны 2023 г.

Изотопный состав пузырькового газа $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$

Исследованы межсезонные и суточные вариации изотопного состава углерода газовыделений в бухте Ласпи. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 и C_2H_6 варьируют в узком диапазоне от -33.6 до -37.4‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -36.0 \pm 0.8\text{‰}$) и от -37.9 до -37.0‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -37.5 \pm 0.2\text{‰}$) соответственно. Средние значения для 5 отдельных серий измерений, проведенных в различные месяцы 2023 г., представлены в табл. 2.

Дата	n	Пузырьковый газ							Растворенный газ
		$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, ‰	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$, ‰	CH_4 , %	C_2H_6 , %	CH_4 , УВ 100%	C_2H_6 , УВ 100%	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	
08.04.2023	5	-36.1 ± 0.8	-37.3 ± 0.3	65.1 ± 7.3	1.2 ± 0.1	98.2	1.8	54.25	10438 (1)*
14.05.2023	4	-36.8 ± 0.4	-37.7 ± 0.2	-	-	-	-	-	1–9 (4)
29.06.2023	11	-35.8 ± 0.9	-37.7 ± 0.2	64.9 ± 7.3	1.1 ± 0.1	98.3	1.7	59	9–698 (14)
22.08.2023	6	-35.3 ± 0.9	-37.4 ± 0.2	-	-	-	-	-	1–442 (12)
30.10.2023	5	-35.9 ± 0.6	-37.5 ± 0.2	60.9 ± 2.6	1.4 ± 0.1	97.8	2.2	43.5	13–57 (2)

Табл. 2. Средние значения изотопного соотношения углерода в метане и этане и доли (%) газовых компонентов (в пересчете на 100% углеводородов – УВ 100%) в пробах пузырькового газа в бухте Ласпи в различные сезоны 2023 г.; n – количество проанализированных образцов. *в скобках указано количество проб воды, проанализированных на содержание растворенного CH_4 ; «-» – измерение не проводилось

Растворенный метан в воде над точкой газовыделений

Высокой вариабельностью характеризуется содержание метана в воде в точке газовыделений (табл. 2), максимальные концентрации CH_4 измерены в феврале (10438 нмоль/л). Исследования суточной динамики содержания CH_4 в воде, проведенные в летние месяцы 2023 г., показали значительную изменчивость (29–627 нмоль/л в июне, 12–490 нмоль/л в августе).

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатных корок

Карбонатные корки, сцементированные микритовой связующей массой, обнаружены на поверхности дна внешнего шельфа в пределах области струйно-пузырьковых просачиваний метана. Рентгеноструктурный анализ показал, что карбонатная корка сложена арагонитом (2%), кальцитом (85%) и хлорид-кварцевой слюдой (13%). Для определения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ был отобран материал из разных карбонатных фаз (рис. 3). Результаты изотопного анализа карбонатных минеральных построек демонстрируют вариативность внутри единого образца (табл. 3): присутствуют минералы, отвечающие современным морским карбонатам ($\delta^{13}\text{C} = -2.5 \pm 0.2\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = -3.1 \pm 0.4\text{‰}$), и карбонаты, в состав которых входит изотопно-легкая углекислота ($\delta^{13}\text{C}$ достигает $-17.0 \pm 0.2\text{‰}$), тогда как изотопный состав кислорода остается практически неизменным ($\delta^{18}\text{O} = -2.5 \pm 0.5\text{‰}$).

Гидрология

В таблице 4 представлены гидрологические параметры, полученные с помощью зонда RCM в феврале, апреле, мае, июне, августе и октябре 2023 г. непосредственно над точкой газовыделений. Рассчитано насыщение морской воды кислородом над площадкой сипов по табличным значениям растворимости O_2 с учетом температуры и солености воды (Мироненко, 1976). Минимальная степень насыщения была в октябре (86.4%), максимальная – в мае и июне (108%). Изменения содержания растворенного кислорода O_2 коррелируют со значениями температуры воды: повышенное содержание – в апреле (9.88 мг л⁻¹), пониженное – в августе, в самой прогретой

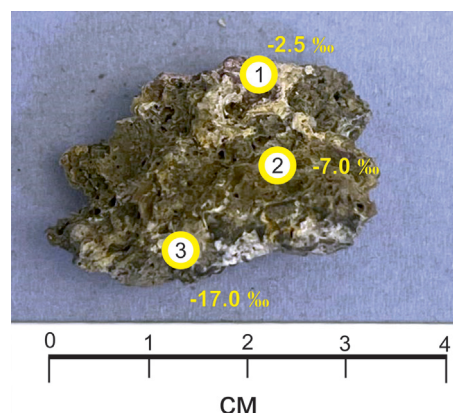


Рис. 3. Карбонатная корка постройки. Цифрами обозначены точки определения изотопного состава

№	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
1	-2.5 ± 0.1	-3.1 ± 0.2
2	-7.0 ± 0.1	-3.1 ± 0.2
3	-17.0 ± 0.1	-2.5 ± 0.2

Табл. 3. Результаты измерения изотопного состава углерода и кислорода карбонатной корки

воде (6.34 мг л⁻¹). Наименьшее значение солености наблюдалось в июне (18.14 PSU), наибольшее – в октябре (18.74 PSU).

Обсуждение результатов

Природа газовых проявлений

Углеводородные (УВ) газы, генерируемые в результате биогенных процессов, таких как микробное восстановление CO_2 , характеризуются преобладанием метана (C_1) с незначительным содержанием этана (C_2) и пропана (C_3). Соотношение C_1/C_2 в таких газах обычно превышает 100 (Kim et al., 2020). В отличие от биогенных газов, термогенные УВ газы, образующиеся при термокаталитическом разложении органического вещества, обогащены высшими углеводородами (C_2^+) и демонстрируют соотношение $\text{C}_1/(\text{C}_2^+)$ менее 100 (Whiticar, 1999). Исследуемые пробы пузырьковых газовыделений характеризуются

Дата	Растворенный кислород, O_2 , мг л ⁻¹	Температура воды, T, °C	Соленость воды, S, PSU	Движение воды, V, см с ⁻¹	Степень насыщения, %
04.02.2023	9.48–9.75*	9.52–9.75	18.54–18.61	0.3–9.9	93.7–96.7
	9.64	9.62	18.58	3.3	95.2
08.04.2023	9.58–9.88	10.0–10.28	18.64–18.73	0.3–8.51	96.2–100
	9.75	10.20	18.69	1.35	98.1
14.05.2023	9.11–9.58	15.36–16.72	18.31–18.50	0.3–5.57	104.5–110.8
	9.38	16.36	18.44	2.11	107.7
24–25.06.2023	6.92–8.14	23.54–24.84	18.14–18.27	0.3–13.2	91.7–110.8
	7.69	24.03	18.22	2.13	101.3
22–23.08.2023	6.34–7.73	25.77–27.33	18.31–18.48	0.3–7.63	87.6–109.8
	6.95	26.43	18.43	1.98	98.7
29–30.10.2023	8.03–8.70	13.66–17.48	18.50–18.74	0.3–10.27	86.4–101.7
	8.30	15.86	18.58	1.85	94

Табл. 4. Гидрологические характеристики придонного слоя воды над точкой газовыделений в бухте Ласпи, измеренные с помощью зонда RCM. * – в числителе указан диапазон значений, в знаменателе – среднее значение

соотношением $C_1/(C_2+)$ менее 100, что свидетельствует об их термогенной природе. На рис. 4. продемонстрирована зависимость $C_1/(C_2+)$ от $\delta^{13}C(CH_4)$, которая указывает на то, что основным источником УВ газов является термokatалитическое разложение органического вещества (Chung et al., 1988; Whiticar, 1994; Prinzhofer et al., 2000; Milkov, Etiope, 2018).

Тектонические разломы играют ключевую роль в миграции УВ, выступая в качестве проводящих каналов, соединяющих глубинные резервуары с поверхностью. Многочисленные исследования газовых сипов Черного моря подтверждают эту взаимосвязь, указывая на тесную корреляцию между пространственным распределением сипов и разломными нарушениями (Peel et al., 1995). Глубинные и поверхностные разломы обеспечивают пути миграции как жидких, так и газообразных УВ, создают струйно-пузырьковые каналы, обеспечивающие дегазацию мощных осадочных толщ, богатых органическим углеродом (Егоров и др., 2011; Шнюков, Коболев, 2013).

Однако большинство газовых проявлений характеризуется участием биогенного метана в составе холодных сипов Черного моря, отвечающих полю изотопных характеристик бактериального метаногенеза (рис. 4), с низким содержанием тяжелых углеводородов C_2+ , равным всего 0.1–0.4% (Леин и др., 2002; Dimitrov, 2002 и другие). Признаки метана миграционного термokatалитического происхождения (с изотопными характеристиками углерода в метане от –30.0 до –50.0‰) обнаружены в газовых сипах, связанных с грязевыми вулканами центральной части западной халистазы и прогиба Сорокина (Mazzini et al.,

2004; Byakov et al., 2002; Ivanov et al., 2003, Берлин и др., 1987; Sorokin, 2002), а также сипов Кавказского шельфа (Pape et al., 2010; Körber et al., 2014; Pape et al., 2021).

Результаты изучения изотопного состава углерода метана и этана в образцах, отобранных в бухте Ласпи, указывают на значительную роль термokatалитического метана в составе газовой выделений, которые могли мигрировать по зонам разломов к поверхности. Обмен в системе CO_2-CH_4 в ходе которого в метане накапливается преимущественно легкий (^{12}C), а в углекислоте – тяжелый (^{13}C) изотоп углерода (Bottinga, 1969), был исключен в связи с отсутствием существенной примеси CO_2 .

Природный тренд изотопного состава углерода газовой смеси является линейным (Chung et al., 1988), где изотопный состав метана имеет наиболее отрицательные значения. В ряде гомологов с утяжелением происходит изменение изотопного состава углерода в положительную область. В связи с низкими концентрациями пропана изотопный состав его углерода не был определен, поэтому построить тренд и оценить биологическое распределение изотопных характеристик во всех компонентах детально не получилось. Однако были предприняты попытки получить косвенные оценки исходного изотопного состава метана, исходя из соотношения изотопных данных углерода этана и метана. Предполагается, что полученные изотопные характеристики этана могут отвечать близким к исходным значениям в связи с меньшей скоростью процессов фракционирования углерода в этане относительно метана (Галимов, 1973, 1986). Полученные характеристики изотопного состава углерода в этане отвечают полю составов газов, генерируемых органическим веществом II типа (рис. 5).

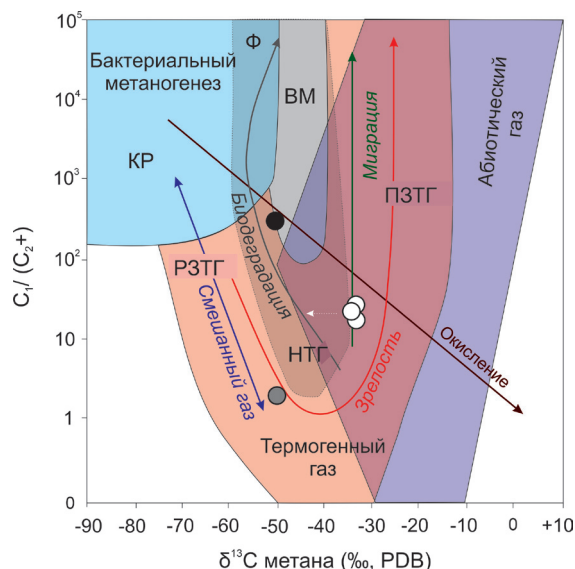


Рис. 4. Вариации $\delta^{13}C$ метана и отношение концентрации метана и суммы гомологов. На диаграмме нанесены генетические поля составов УВ (Milkov, Etiope, 2018). Белым маркером обозначены газовые образцы из бухты Ласпи, сипы Кавказского побережья Черного моря, схожие по величине $\delta^{13}C(CH_4)$ (по (Pape et al., 2021)): черным – сипы Батуми, серым – сипы Колхети. КР – карбонатная редукция, Ф – ферментация метилового типа, ВМ – вторичный микробный газ, НТГ – нефтеассоциированный термогенный газ, РЗТГ – ранний зрелый термогенный газ, ПЗТГ – поздний зрелый термогенный газ. Легкие углеводороды во всех участках расположены на полях, отнесенных к нефтесодержащему термогенному газу (НТГ) и вторичному микробному газу (“ВМ”)

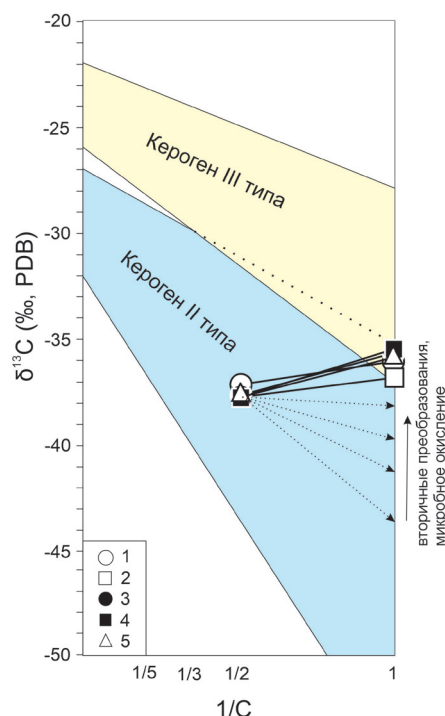


Рис. 5. Изотопный состав углерода углеводородных компонентов (I/C) газа на диаграмме (Chung et al., 1988). Значками обозначены средние значения изотопного состава углерода в период отбора образцов: 1 – 08.04.2023, 2 – 14.05.2023, 3 – 29.06.2023, 4 – 22.08.2023, 5 – 30.10.2023

На рис. 5 нанесены стрелками возможные исходные изотопные отношения углерода метана, не подвергшегося вторичному изменению, что привело к утяжелению изотопного состава остаточного метана. Вторичное преобразование могло привести к смещению изотопного состава углерода в метане до 10‰ в положительную область, исходный состав мог отвечать интервалу значений от –43‰ до –38‰. Полученные соотношения изотопного состава углерода метана и этана демонстрируют, что, скорее всего, газовая смесь генерировалась из исходного органического вещества II типа (сапропелевого) (рис. 5).

Сравнение с другими мелководными сипами

Как уже отмечалось, количество работ, посвященных прибрежным исследованиям, значительно уступает опубликованным данным по глубоководным районам. В таблице 5 приведены усредненные результаты анализа углеводородного и изотопного состава углерода сипов в исследованном нами районе, а также значения удельных

потоков метана. Для сравнения приведены некоторые данные для мелководных сипов из других прибрежных районов Мирового океана. Диапазон интенсивности струйных газовыделений очень широк, от нескольких до сотен кубометров в год. Метановые газопроявления Крымского побережья сравнительно малодобитные, средний удельный поток составляет около 10 м³ год⁻¹ в отдельном сипе. Как и в других сипах Мирового океана, в газовом составе преобладает метан (табл. 5).

Газовые пузыри содержали 52–72% CH₄ (n = 21, табл. 2), что совпадает с диапазоном, описанным для других подобных районов: в заливе Торри шельфа Шотландии (Judd et al., 2002) и литоральной зоне у острова Моча (Jessen et al., 2011). Обычно содержание метана в газовых пузырьках значительно выше (около 90–100% от общего состава смеси газов), в том числе для мелководных сипов (Dando et al., 1994; Etiope et al., 2006; Kinnaman et al., 2010). Пузырьковые газовыделения в бухте Ласпи содержали гомологи метана, в процентном отношении сравнимые

Район	Координаты	Глубина, м	Газовый состав	Изотопный состав (δ ¹³ C, VPDB; δ ² H, SMOW)	Удельный поток CH ₄	Ссылка
Бухта Ласпи, Чёрное море	44.420818° с.ш. 33.706990° в.д.	2	96.9% C ₁ 3.03% C ₂ 0.01% C ₃	–33.34‰ δ ¹³ C,	~10 м ³ год ⁻¹ *	Данное исследование
Большие грязе-вулканические структуры в центральной части моря и прогиб Сорокина (Чёрное море)	**	**	**	от –30.0‰ до –50.0 δ ¹³ C, от –40.0‰ до –42.0 δ ¹³ C	**	Stadnitskaia et al., 2008; Byakov et al., 2002
Залив Чивитанова-Марке, Адриатическое море	43°20.0370 с.ш. 13°44.3190 в.д.	10	90% C ₁ 6–7% CO ₂ C ₁ /(C ₂ + C ₃) < 100	–55‰ δ ¹³ C; –280‰ δ ² H	140–1400 м ³ год ⁻¹ ***	Etiope, 2014
О. Моча, Тихий океан	38°20' ю.ш. 73°55' з.д.	1–5	70 ± 3% C ₁	–44.4 ± 1.4 δ ¹³ C	0.4 м ³ год ⁻¹ *	Jessen et al, 2011
Сип Шанэ, Тихий океан	34°24.370' с.ш. 119°53.428' з.д.	21	79.7% C ₁ 15.2% CO ₂ 0.87% C ₂ 0.72% C ₃ 0.23% C ₄	**	2660 м ³ сут ⁻¹ ***	Washburn et al., 2005
Сип Брайн, Тихий океан	34°24.109' с.ш. 119°49.917' з.д.	10	91.2% C ₁ 7.5% CO ₂ 1.1% C ₂ 0.2% C ₃ <0.05% C ₄	–42.3 δ ¹³ C	882–1330 м ³ сут ⁻¹ ***	Kinnaman et al., 2010
Пролив Каттегат	-	10	94.8% C ₁ 2.1% CO ₂ 3.0% N ₂ 0.1 O ₂ +Ar	–68.4 δ ¹³ C –191 δ ² H	-	Laier, 1992
Хирсхольмене (Hirsholmene), пролив Каттегат	-	12	98.6% C ₁ 0.3% CO ₂ 0.8% N ₂ 0.2% O ₂ +Ar	–65.3 δ ¹³ C –168 δ ² H	-	Laier, 1992
Б. Сан-Симон, Риа-де-Виго, Атлантический океан	-	< 7	~100% C ₁	от –42.5 до –55.0‰ δ ¹³ C	47–217 м ³ год ⁻¹ *	Iglesias, García-Gil, 2007
Побережье о. Хайнань, Южно-Китайское море	18°14'15.7" с.ш. 108°14'37.0" в.д.	5	70.8–100% C ₁	от –33.9‰ до –38.2‰ δ ¹³ C	600 м ³ год ⁻¹ *	Di et al., 2014

Табл. 5. Локализация, глубина, компонентный (%) и изотопный составы углерода и водорода пузырькового газа (δ¹³C(CH₄) и δ²H(CH₄), ‰), удельный поток газа (м³ год⁻¹) из прибрежных сипов различных районов Мирового океана. * – с одного сипа; ** – нет данных; *** – со всей площадки струйных газовыделений

с сипами, расположенными в районе нефтяного месторождения Эллууд (Washburn et al., 2005; Kinnaman et al., 2010), о. Моча и сипа Брайн в Тихом океане, а также близки к образцам прогиба Сорокина в Черном море, где одним из основных источников газовых проявлений является преобразованное органическое вещество.

Сезонные колебания в составе газовых сипов

Ранее было показано, что изотопные характеристики пузырькового метана мелководных сипов у берегов Крыма могут значительно изменяться. В работе (Малахова и др., 2015), продемонстрированы межсезонные и межгодовые отличия. Значительные вариации в содержании $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ зарегистрированы в исследованных образцах пузырькового газа, отобранных в районе мыса Тарханкут, Крым: в разные годы значения изменялись от -65 до -48‰ (Tarnovetskii et al., 2018). Также высокая вариабельность значений отмечена между параллелями в одной серии проб для газа микробного генезиса (Малахова и др., 2020).

Пробы пузырькового газа, отобранные в различные сезоны 2023 г. в бухте Ласпи, незначительно различались по изотопному составу углерода метана и этана

(от -33.6 до -37.4‰ и от -36.9 до -38.0‰ соответственно). Межсезонные вариации $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и C_2H_6 сопоставимы с суточными (рис. 6, рис. 7). Это свидетельствует либо о незначительном изотопном фракционировании в результате жизнедеятельности метанотрофного микробного сообщества, либо о том, что этот процесс постоянный во времени и не зависит от сезона и внешних гидрологических изменений.

На рис. 7 представлена временная динамика концентрации растворенного CH_4 над сипом, а также изменение изотопного соотношения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ пузырькового газа в июне и августе 2023 г., соотнесенная с временным изменением скорости и направления движения воды в точке измерения. Вертикальное направление соответствует направлению на север (к берегу). Максимальная скорость, зарегистрированная в июне, составила 13.2 см/сек в августе – 7.6 см/сек. Содержание растворенного в воде CH_4 непосредственно над сипом варьировало от 9 до 698 нмоль/л в июне и от 1 до 442 нмоль/л в августе. Важно отметить, что распределения в обоих случаях отличались от нормального, где большая часть выборки не превышала 100 нмоль/л, тогда как максимальные значения растворенного CH_4 представляли собой выбросы.

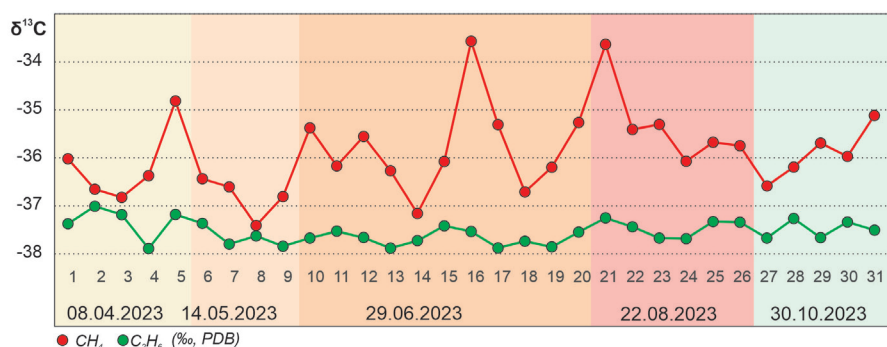


Рис. 6. Вариабельность изотопного состава углерода в газовых пробах в ходе сезонных изменений

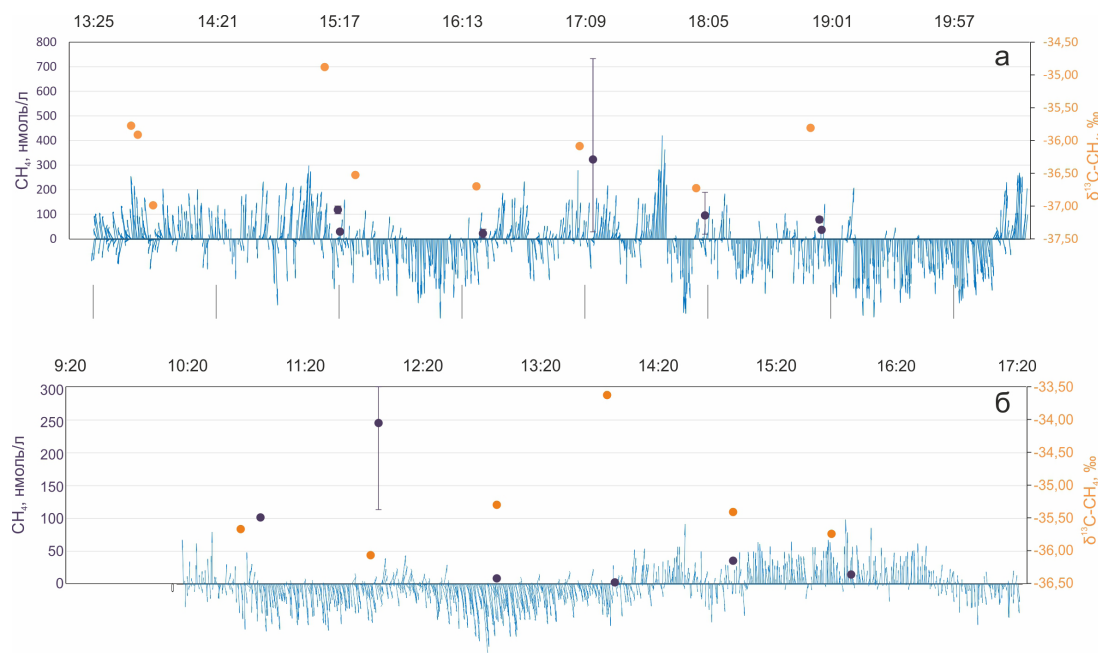


Рис. 7. Суточная динамика средних величин концентрации растворенного CH_4 над сипом (фиолетовые маркеры) и изменения изотопного ^{13}C пузырькового газа (рыжие маркеры), соотнесенная с изменением во времени направления и скорости движения воды (голубые линии) в июне (а) и августе 2023 г. (б). Примечание: погрешностями отмечен диапазон измеренных значений CH_4 , вертикальное направление скорости совпадает с направлением на север

Как видно из рис. 8, экстремумы не коррелируют со сменой гидрофизической обстановки в акватории. В целом же вариабельность может быть связана с совокупностью гидродинамических характеристик среды и мозаичностью распределения флюидных потоков метана на площадке, величина которых может отличаться на порядок 1.4–74.3 ммоль/м²сут (Малахова и др., 2020). Дискретность полученных данных на этом этапе исследования не позволяет судить о связи движения морской воды в области сипа с концентрацией CH₄ в воде.

Проведенные исследования показывают, что в местах выделения газа происходит интенсивное осаждение карбонатов. Чаще всего подобная цементация наблюдается в осадках прибрежной зоны. Ее формирование связывали с образованием хемогенного карбоната вследствие повышения солености (упариванием), либо прогрева морских вод в прибрежно-лагунной зоне (Кленова и др., 1962; Бруевич, Виноградова, 1946), а иногда и с развитием циано-бактериальных сообществ (Штеренберг и др., 1975). Микробное окисление метана в анаэробных условиях приводит также к накоплению изотопно-легкой углекислоты, из которой образуются аутигенные карбонатные отложения, ассоциированные с газовой разгрузкой (Hathaway, Degens, 1968; Bernard et al., 1976; Matsumoto, 1990). Подобный крупномасштабный процесс анаэробного окисления метана сопровождается накоплением изотопно-легкого органического вещества бактериальных матов, и карбонатные минералы построек могут достигать $\delta^{13}\text{C}$ от –32.5 до –40.4‰ (Иванов и др., 1991).

Наблюдаемые в изученном образце карбонатной корки изотопные характеристики углерода (рис. 3) характеризуются трендом от морских карбонатов (1 измерение: $\delta^{13}\text{C} = -2.5\text{‰}$) к обогащенным изотопно-легкой углекислотой (2 и 3 измерения: $\delta^{13}\text{C} = -7.0$ и -17.0‰ соответственно). Подобный разброс в значениях изотопного состава углерода может свидетельствовать о вариации условий окружающей среды, либо о длительности взаимодействия карбонатных корок с обедненной C¹³ углекислотой в местах разгрузки метановых сипов. Как было показано выше, сезонные колебания не отразились на изменениях свойств газовых потоков. Подобные вариации могут свидетельствовать о длительности экспозиции карбонатного материала на морском дне, демонстрируя степень переруливания с изотопно-легким углеродом органического вещества.

В образовании карбонатных минералов наряду с изотопно-легкой углекислотой, образующейся при окислении метана, принимает участие и минеральный углерод, растворенный в морской воде. Поэтому углерод карбонатных минералов может быть не так заметно обеднен изотопом ¹³C, как микробная биомасса. Разница в изотопном составе карбонатных образований может также объясняться попаданием изотопно-тяжелого раковинного карбоната и карбоната, осаждающегося из водной толщи.

Полученные изотопные характеристики могут свидетельствовать о том, что карбонатная минерализация разорвана во времени и образована в разное время. Проблема генезиса карбонатных корок в областях выхода глубинных газовых струй выглядит более сложной и требует дополнительных детальных исследований экосистемы сипов.

Источники и происхождение углеводородных флюидов

Один из главных нерешенных вопросов в исследованиях прибрежных сипов связан с природой их возникновения в прибрежных районах на небольших глубинах. Осадочный слой мелководных районов либо маломощный и представлен песчаными отложениями, либо вовсе отсутствует, в отличие от глубоководных районов. Во многих случаях остается открытым вопрос, являются ли мелководные пузырьковые газовыделения следствием просачивания газа из глубинных слоев, или выделяющийся газ образуется в верхнем слое осадка. В ряде работ (например, Малахова и др., 2022) показано, что верхний слой осадка, содержащий детритовый материал, не может быть основным источником газовых проявлений. Основным аргументом служил факт обнаружения сипов в зонах отсутствия детритного материала (открытые участки песка и прибойные зоны). В бухте Ласпи четвертичные отложения представлены маломощными прослоями с незначительным содержанием органического вещества (Ревков, Николаенко, 2002), неспособными продуцировать достаточно метана для образования наблюдаемых газопоявлений. Учитывая высокую гидродинамическую активность подводных течений и волновых процессов, постоянно смещающих рыхлые отложения, связь газоразделений с органическим веществом четвертичных морских осадков сомнительна.

Можно предположить, что газ был продуцирован в нижележащих толщах и мигрировал в вышележащие слои по системе разломов. В пользу этого утверждения говорят данные, полученные рядом исследователей (Галимов, 1973; Sackett et al., 1968; Zartman et al., 1961).

В палеозойском комплексе на территории Крыма не промышленная нефтегазоносность установлена в ряде скважин (Ялтинская 1, Алуштинская 2-А, 8, 9, 12, Планерские скважины и др.), а также в естественных выходах (источник Аджи-Су) на суше. Они могут рассматриваться как свидетельство наличия возможных залежей УВ на глубине (под аллохтоном горного Крыма), поступающих вверх по многочисленным трещинным зонам (Казанцев, 1982; Самсонов и др., 2023). Однако палеозойский комплекс сильно погружен и требует более детального изучения с точки зрения наличия и распространения нефтегазоматеринских толщ, которые могли бы генерировать УВ в течение разных периодов развития бассейна и дальнейшего его переформирования.

По результатам геолого-геохимических исследований в пределах Азово-Кубанского прогиба и на территории суши в Крымско-Кавказском регионе выделяются депозиты, объединенные в четыре генерационно-аккумуляционные углеводородные системы: триасово-юрская, меловая, эоценовая (кумская свита) и майкопская серия (Дистанова, 2007; Баженова и др., 2005; Афанасенков и др., 2007; Шик, 2006; Бадулина, 2008).

Триасово-юрский комплекс

В качестве источника дегазации могут быть рассмотрены угленосные породы среднеюрских отложений. Количество прослоев, обогащенных органическими остатками, незначительное (Юдин, 2009), и возможный

продуцирующий газ этими отложениями будет отвечать изотопным характеристикам 3 типа керогена.

Согласно проведенному анализу сейсморазведочных данных и материалов бурения, в Юго-Западном Крыму крупные олистолиты верхнеюрских известняков есть у поверхности и в самой глинистой толще матрикса олистостромы. Ассоциация трещинных коллекторов в известняках и глинистой покрывки при благоприятных условиях может рассматриваться как новый структурно-литологический тип ловушки, что наиболее вероятно для восточной части Предгорного Крыма (Юдин, 1997; Самсонов и др., 2023).

Сеноман-туронский комплекс

Суммарные толщины прослоев в сеноман-туронском комплексе, обогащенных органическим веществом, составляют всего лишь от 0.13 м (в отложениях северо-западного Кавказа) до 1.30 м (в отложениях Крыма) (Бадулина, 2008; Обласов и др., 2020). В связи с этим рассматривать эти отложения в качестве основного источника газа и говорить об их существенном вкладе в формирование нефтегазоносности региона представляется сомнительным. Результаты исследований (Баженова и др., 2005; Суслова, 2006; Афанасенков и др., 2007; Обласов и др., 2020) также показывают низкие значения преобразованности органического вещества в них и нахождения на донефтяной стадии преобразования.

Эоценовая (кумская свита) и Майкопская серия

Нефтегазовый комплекс характеризуется фациальной изменчивостью палеоцен-эоценовых песчано-глинистых отложений, среди которых кумская свита выступает как один из ключевых нефтегенерирующих горизонтов. Майкопская серия, формирующаяся в олигоцене – раннем миоцене в эпиконтинентальном море Восточного Паратетиса, представляет собой мощный, преимущественно глинистый осадочный комплекс, играющий роль основной нефтематеринской толщи в Крымско-Кавказском регионе. В этом комплексе особо выделяются карбонатно-глинистые и глинистые отложения хадумской свиты как наиболее перспективные для нефтегенерации.

Майкопские глинистые породы в Черном море содержат гумусово-сапропелевое органическое вещество с преобладанием сапропелевой составляющей, благоприятное для образования как жидких, так газообразных УВ (Надежкин, 2011). По данным Фадеевой Н.П. и др. (2001), олигоценевая часть разреза майкопских отложений прогиба Сорокина характеризуется наличием сапропелевого ОВ и повышенным нефтематеринским потенциалом, а миоценовая – более гумусового ОВ и повышенным газоматеринским потенциалом (Фадеева и др., 2001; Козлова, 2003; Нечаева, Круглякова, 2008).

Наибольшей зрелости породы достигают в Индоло-Кубанском прогибе, что делает его основным очагом генерации углеводородов в регионе. Прогиб Сорокина рассматривается исследователями как задуговый моласовый прогиб, который развился параллельно с Индоло-Кубанским прогибом (Sydorenko et al., 2016; Nikishin et al., 2015). Прогиб был заложен в начале олигоцена и сложен толщей (5 км) майкопских осадков, перекрытых (3.5 км) средне-миоцен-четвертичными отложениями

(Гожик и др., 2010). Предполагается, что сжатие способствовало образованию зон высоких пластовых давлений в майкопских отложениях, приводившему к последующему выдавливанию газо-флюидных образований в верхние горизонты разрез.

Согласно данным Мейснера А.Л. (2010), который проводит аналогию с Индоло-Кубанским прогибом, верхнеэоценовые и нижнемайкопские отложения (нижний олигоцен) в Западно-Черноморском бассейне находятся на градации МК₄–АК₁. В пределах прогибов Туапсинского, Сорокина и Гурийского (Восточно-Черноморский бассейн) эти отложения находятся в главной зоне нефтеобразования (градации катагенеза МК₃).

Опираясь на результаты предыдущих исследований, можно предположить, что источником изученных газовых проявлений в Западно-Черноморском бассейне могут являться как минимум верхнеэоценовые и олигоценевые отложения, а в наиболее глубоких впадинах и породы миоценового возраста.

Заключение

В рамках настоящей работы выполнены комплексные исследования, включающие определение состава пузырькового газа и изотопных характеристик его УВ компонентов, определение концентрации растворенного в воде метана и изотопный анализ карбонатных корок. Представлены результаты гидрологических измерений на площадке мелководных газовыделений в прибрежной области бухты Ласпи. Впервые такие комплексные работы проведены во все сезоны года для оценки межсезонной и суточной изменчивости геохимических характеристик мелководных сипов.

Результаты изотопного состава углерода метана и этана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -36.0 \pm 0.8\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -37.5 \pm 0.2\text{‰}$ соответственно) указывают на значительную роль термокаталитического газа, мигрирующего по разломным системам, участвующим в формировании газовых сипов бухты Ласпи Черного моря. Полученные данные демонстрируют наличие признаков вторичного преобразования, приведшего к смещению изотопного состава углерода в метане до +10‰, исходный состав которого мог отвечать интервалу значений от –43‰ до –38‰.

Установлено, что метановые сипы Крымского побережья сравнительно малодобитные, удельный поток газа из отдельного сипа составляет около 10 м³ год^{–1}. Представленная временная динамика концентрации растворенного СН₄ над сипом и изменение изотопного соотношения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ пузырькового газа показали отсутствие межсезонных вариаций и связи с гидрологическими изменениями в акватории, что свидетельствует о постоянстве процесса во времени. Полученные результаты демонстрируют наличие карбонатной минерализации в местах разгрузки метановых сипов и их образование на поверхности морского дна в различные временные периоды.

Изученные соотношения изотопного состава углерода газовых струй свидетельствуют о генерации газовой смеси органическим веществом морского генезиса, одним из источников которого могли являться верхнеэоценовые и олигоценевые отложения, широко развитые в Западно-Черноморском бассейне.

Финансирование/Благодарности

Материалы подготовлены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-27-00379.

Авторы признательны рецензентам журнала за внимание, уделённое статье, и ценные замечания к ее содержанию.

Литература

- Афанасенков А.П., Никишин А.М., Обухов А.Н. (2007). Геологическое строение и углеводородный потенциал Восточно-Черноморского региона. М.: Научный мир, 172 с.
- Бадулина Н.В. (2008). Сеноман-туронская граница в Центральном и Восточном Причерноморье (Юго-Западный Крым и Северо-Западный Кавказ): седиментологические, геохимические и палеогеографические аспекты. Автореф. Дис. ... канд. геол. мин. наук. Москва, 24 с.
- Баженова О.К., Фадеева Н.П., Петриченко Ю.А., Суслова Э.Ю. (2005). Особенности нефтегазообразования в бассейнах Восточного Паратетиса. *Вестник Московского университета*, Серия 4. Геология, (6), с. 27–35.
- Берлин Ю.М., Большаков А.М., Верховская З.И., Егоров А.В., Марина М.М., Троцюк В.Я. (1987). Метан в донных осадках аванделит рек Дунай и Кызыл-Ирмак. *Литология и геохимия осадкообразования в приустьевых районах западной части Черного моря*. А.Г. Розанов – ред. М.: ИО АН СССР, с. 116–126.
- Бруевич С.В., Виноградова Е.Г. (1946). Биогенные элементы в грунтовых растворах Северного, Среднего и Южного Каспия. *Доклады Академии Наук СССР*, 5(54), с. 423–426.
- Будников А.А., Малахова Т.В., Иванова И.Н., Линченко Е.В. (2019). Применение пассивного акустического метода для детектирования и оценки потоков мелководных пузырьковых газовыделений. *Вестник Московского Университета*. Серия 3. Физика. Астрономия, (6), с. 107–113.
- Будников А.А., Иванова И.Н., Хурчак А.И., Малахова Т.В. (2023). Мониторинг пузырьковых метановых газовыделений и гидрологических параметров в бухте Ласпи (Крым). *Вестник Московского университета*. Серия 3: Физика, астрономия, 78(4), с. 144–150.
- Валеев Б.Н. (2011). Углеводородная дегазация Земли, геотектоника и происхождение нефти и газа. *Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений*. М.: ГЕОС, с. 10–32.
- Габдуллин Р.Р., Копаевич Л.Ф., Щербинина Е.А., Зеркаль О.В., Самарин Е.Н., Яковичина Е.В., Акуба А.М., Заграчев Н.Т., Козлова, Г.К. (2012). Литолого-стратиграфическая характеристика апт-сеноманских отложений Абхазской зоны Западного Кавказа. *Вестник Московского университета*. Серия 4. Геология, (4), с. 12–25.
- Галимов Э.М. (1973). Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.
- Галимов Э.М. (1986). Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 268 с.
- Гожик П.Ф., Багрий И.Д., Войццкий З.Я. (2010). Геолого-структурно-термоатомогеохимическое обоснование нефтегазоносности Азово-Черноморской акватории. К.: Логос, 419 с. (на украинском языке)
- Дистанова Л.Р. (2007). Геохимия органического вещества эоценовых отложений (на примере кумской свиты Крымско-Кавказского региона). *Дис. канд. геол.-минерал. наук*. Москва, 159 с.
- Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б. (2011). Метановые сипы в Черном море: средообразующая и экологическая роль. ИнБИОМ НАНУ, НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 405 с.
- Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Егоров В.Н., Гулин С.Б., Гулин М.Б., Русанов И.И., Миллер Ю.М., Купцов В.И. (1991). Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря. *Доклады Академии Наук СССР*, 5(320), с. 1235–1240.
- Иванова И.Н., Будников А.А., Малахова Т.В., Якимович Ю.А. (2021). Автоматизированный метод расчета объемов газовой разгрузки мелководных метановых сипов по данным пассивной акустики. *Известия Российской академии наук*. Серия физическая, 2(85), с. 289–293. <https://doi.org/10.31857/S0367676521010130>
- Казанцев Ю. В. (1982). Тектоника Крым. М.: Наука. 112 с.
- Кленова М.В., Соловьев В.Ф., Алексина И.А. Вихренко Н.М., Кулакова Л.С., Зенкович В.П. (1962). Геологическое строение подводного склона Каспийского моря. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 638 с.
- Козлова Е.В. (2003). Нефтегазоматеринский потенциал отложений глубоководных бассейнов в зонах развития подводного грязевого вулканизма. *Автореф. Дис. канд. геол.-минерал. наук*. М., 24 с.
- Круглякова Р.П., Круглякова М.В., Шевцова Н.Т. (2009). Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов в Черном море. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 1(1), с. 37–51.
- Леин А.Ю., Иванов, М.В., Пименов, Н.В. (2002). Генезис метана холодных метановых сипов Днепровского каньона в Черном море. *Доклады академии наук*, 2(387), с. 242–244.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009). Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 576 с.
- Малахова Т.В., Канапакский Т.А., Егоров В.Н. Малахова Л.В., Артемов Ю.Г., Евтушенко Д.Б., Гулин С.Б., Пименов Н.В. (2015). Микробные процессы и генезис струйных метановых газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова. *Микробиология*, 6(84), с. 743–752.
- Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артёмов Ю.Г., Пименов Н.В. (2020). Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовыделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Черного моря. *Морской биологический журнал*, 5(4), с. 37–55.
- Малахова Т.В., Будников А.А., Иванова И.Н., Мурашова А.И. (2022). Сезонные и суточные закономерности содержания и потоков метана в эстуарии реки Черная (Крым). *Вестник Московского университета*, 6(5), с. 27–39. DOI: 10.55959/MSU0579-9414-5-2022-6-27-39
- Мейснер А.Л. (2010). Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Туапсинского прогиба и вала Шатского. *Дис. канд. геол.-минерал. наук*, Москва, 186 с.
- Мироненко З.И. (1976). Таблицы растворимости кислорода в морской воде. Гидрометеиздат, 166 с.
- Надежкин Д.В. (2011). Нефтегазоматеринские свойства майкопских отложений и их роль в нефтегазоносности Восточной части Черного моря. *Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук*. М., 24 с.
- Нечаева О.А., Круглякова Р.П. (2008). Нефтегазоматеринские породы кайнозоя восточной части акватории Черного моря. *Геология нефти и газа*, (1), с. 50–55.
- Обласов Н.В., Гончаров И.В., Дердуга А.В., Куницына И.В. (2020). Генетические типы нефтей восточной части Крымско-Кавказского региона. *Геохимия*, 65(11), с. 1129–1150. DOI: 10.31857/S0016752520110096
- Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Нежданов А.И., Гулин С.Б. (1989). Явление активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря. *Доклады Академии Наук УССР*, 12(1), 13 с.
- Ревков Н.К., Николаенко Т.В. (2002). Биоразнообразие зообентоса прибрежной зоны Южного берега Крыма (район бухты Ласпи). *Биология моря*, 3(28), с. 170–180.
- Русанов И.И. (2007). Микробная биогеохимия цикла метана глубоководной зоны Черного моря. *Автореф. дис. канд. биол. наук*. М., 2007. 24 с.
- Самсонов Р.О., Карпушин М.Ю., Крылов О.В., Суслова А.А., Колесникова Т.О., Стафеев А.Н., Сауткин Р.С., Краснова Е.А., Шитова Я.А. (2023). Оценка углеводородного потенциала Крымского полуострова: состояние и перспективы. *Георесурсы*, 25(2), с. 64–74. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.5>
- Суслова Э.Ю. (2006). Нефтегазоматеринский потенциал юрских и меловых отложений Западного Предкавказья. *Дисс. геол.-мин. наук*. М.
- Фадеева Н.П., Козлова Е.В., Пономарева Е.Н. (2001). Органическое вещество майкопских отложений из прогиба Сорокина. *Материалы 5-й конференции «Нефтяная геология XXI века»*. Ч. 2. М., с. 463–466.
- Шик Н.В. (2006). Газовые выделения на дне бухты Ласпи. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, (1), 135 с.
- Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. (2004). Минеральные богатства Черного моря. 285 с.
- Шнюков Е.Ф., Коболев В.П. (2013). Струйные газовыделения дна Черного моря—уникальный средообразующий, экологический и ресурсный феномен. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 3(33), с. 134–140.
- Штеренберг Л.Е., Степанова К.А., Туровский Д.С., Хрусталев Ю.П. (1975). О механизме современного карбонатного оолитообразования. *Известия Академии Наук СССР*. Серия геология, 9(1), с. 113–122.
- Юдин В.В. (1997). О структурной сбалансированности геологических построений в Крыму. Сб.: Современные проблемы шарьяжно-надвиговой тектоники. Уфа: ИГ УНЦ РАН, с. 130–132.
- Юдин В.В. (2009). Геологическая карта и разрезы Горного, Предгорного Крыма. Масштаб 1: 200 000. Симферополь: Союзкарта.
- Bernard B.B., Brooks J.A.I., Sackett W.M. (1976). Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(1), pp. 48–54. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90095-9)
- Brand, W., Coplen, T., Vogl, J., Rosner, M. and Prohaska, T. (2014) Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis

(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 8 (3), pp. 425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>

Bottinga Y. (1969). Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite CO₂ graphite methane hydrogen and water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1), pp. 49–64. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90092-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90092-1)

Byakov Y.A., Kruglyakov R.P., Kruglyakova M.V. (2002). Gas hydrates of the Black Sea sediment section: genesis, geo physical methods for their discovery and mapping. Gas in Marine Sediments. *Abstract Book 7-th International Conference*. Baku, pp. 24–26.

Chung H.M., Gormly J.R., Squires R.M. (1988). Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology*, (71), pp. 97–104. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90108-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90108-8)

Coplen, T. (1994) Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(2), pp. 273–276. <https://doi.org/10.1351/pac199466020273>

Dando P.R., O'Hara S.C., Schuster U., Taylor L. J., Clayton C. J., Baylis S., Laier T. (1994). Gas seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark. *Marine and Petroleum Geology*, 11(2), pp. 182–189. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0264-8172(94)90094-9)

Di P., Feng D., Chen D. (2014). Temporal variation in natural gas seep rate and influence factors in the Lingtuo promontory seep field of the northern South China Sea. *TAO: Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 25(5), 665 p. DOI: 10.3319/TAO.2014.04.30.01

Dimitrov P., Dachev V., Nikolov H., Parlichev D. (1979). Natural gas seepages in the offshore area of the Balchik Bay. *Oceanology*, 4, pp. 43–49.

Dimitrov L. (2002). Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. *Continental Shelf Researches*, 22, pp. 2429–2442. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00055-9)

Etiopie G., Papatheodorou G., Christodoulou D.P., Ferentinos G., Sokos E., Favali, P. (2006). Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard. *AAPG bulletin*, 90(5), pp. 701–713. DOI: 10.1306/11170505089

Etiopie G. (2014). A thermogenic hydrocarbon seep in shallow Adriatic Sea (Italy): Gas origin, sediment contamination and benthic foraminifera. *Marine and Petroleum Geology*, (57), pp. 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.06.006>

Etiopie G. (2015). Natural gas seepage. The Earth's hydrocarbon degassing, 199 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0_6

Francis D. (1993). Historic Oil Exploration in the East Coast Basin, Part 1: 1874 to 1932. In: *Petroleum Exploration in New Zealand News*. 38. Crown Minerals, Wellington, pp. 21–27.

Gavrilov Y.O., Shcherbinina E.A., Shchepetova E.V., Golovanova O.V., Pokrovsky B.G. (2019). Cretaceous–Paleogene boundary in the sequences of the Northeastern Caucasus, Dagestan: Sedimentology, geochemistry, and biota. *Lithology and Mineral Resources*, 54, pp. 429–446. <https://doi.org/10.1134/S0024490219060051>

Hathaway J.C., Degens E.I. (1968). Methane derived marine carbonate of pleistocene age. *Science*, (165), pp. 690–692. <https://doi.org/10.1126/science.165.3894.690>

Hillman J.I., Klaucke I., Bialas J., Feldman H., Drexler T., Awwiller D., Atgin O., Çiçli G., Badhani S. (2018). Gas migration pathways and slope failures in the Danube Fan, Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, (92), pp. 1069–1084. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.03.025>

Iglesias J. and Garcia-Gil S. (2007). High-resolution mapping of shallow gas accumulations and gas seeps in San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain). Some quantitative data. *Geo-Marine Letters*, (27), pp. 103–114. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0065-3>

Ivanov M., Stadnitskaya A., van Weering T., Kreulen R., Blinova V., Kozlova E., Poludetkina E. (2003). Composition and possible source of hydrocarbon gases in cold seeps of the deep Black Sea. In EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 12831 p.

Jessen G.L., Pantoja S., Gutierrez M.A., Quiñones R.A., González R.R., Sellanes J., Kellermann M.Y., Hinrichs K.U. (2011). Methane in shallow cold seeps at Mocha Island off central Chile. *Continental Shelf Research*, 31(1), pp. 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.12.012>

Judd A.G., Sim R., Kingston P., McNally J. (2002). Gas seepage on an intertidal site: Torry Bay, Firth of Forth, Scotland. *Continental Shelf Research*, 22(16), pp. 2317–2331. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00058-4)

Kinnaman F.S., Kimball J.B., Busso L., Birgel D., Ding H., Hinrichs K.U., Valentine D.L. (2010). Gas flux and carbonate occurrence at a shallow seep of thermogenic natural gas. *Geo-Marine Letters*, 30(1), pp. 355–365. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0184-0>

Kim J.H., Hachikubo A., Kida M., Minami H., Lee D. H., Jin Y.K., Ryu J.S., Lee Y.M., Hur J., Park M.H., Kim Y.G., Kang M.H., Park S., Chen M., Kang S.G., Kim, S. (2020). Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 76(1), 103223 p. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103223>

Kolb B., Ettre L.S. (2006). Static headspace-gas chromatography: theory and practice. John Wiley & Sons, 384 p. <https://doi.org/10.1002/0471914584>

Körber J.H., Sahling H., Pape T., dos Santos Ferreira C., MacDonald I., Bohrmann G. (2014). Natural oil seepage at kobuleti ridge, eastern Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 50(1), pp. 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.11.007>

Kvenvolden Keith A., Rogers Bruce W. (2005). Gaia's breath—global methane exhalations. *Marine and Petroleum Geology*, 4(22), pp. 579–590. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2004.08.004

Laier T. (1992). Shallow gas in northern Kattegat and southern Skagerrak. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 114(2), pp. 244–245. <https://doi.org/10.1080/11035899209453893>

Malakhova T., Budnikov A., Ivanova T., Khurchak A., Krasnova E. (2024). Passive Acoustic Monitoring for Seabed Bubble Flows: case of Shallow Methane Seeps at Laspi Bay (Black Sea) JASA, in press.

Matsumoto R. (1990). Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin islands, North-east Canada. *Geochemical Journal*, 24(1), pp. 143–158. <https://doi.org/10.2343/geochemj.24.143>

Mazzini A., Ivanov M.K., Parnell J., Stadnitskaia A., Cronin B. T., Poludetkina E., Mazurenko L., T.C.E. van Weering T. (2004). Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. *Marine Geology*, 212(1–4), pp. 153–181. DOI: 10.1016/j.margeo.2004.08.001

McCrea J.M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, (18), pp. 849–857. <https://doi.org/10.1063/1.1747785>

Milkov A.V., Etiopie G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples. *Organic geochemistry*, 125(1), pp. 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.002>

Minnaert M. (1933). On musical air-bubbles and the sounds of running water. *Philosophical Magazine*, 7(16), pp. 235–248. DOI: 10.1080/14786443309462277

Naudts L., Greinert J., Artemov Y., Staelens P., Poort J., Van Rensbergen P., De Batist M. (2006). Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 227(3–4), pp. 177–199. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.10.005>

Nikishin A.M., Okay A.I., Tüysüz O., Demirer A., Amelin N., Petrov E. (2015). The Black Sea basins structure and history: New model based on new deep penetration regional seismic data. Part 1: Basins structure and fill. *Marine and petroleum Geology*, 59(1), pp. 638–655. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.08.017>

Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler, J. D., Sahling H., Hinrichs K.-U., Klapp S. A., Reeburgh W. S., Bohrmann G. (2010). Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chemical Geology*, 269(3–4), pp. 350–363. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.009

Pape T., Haeckel M., Riedel M., Kölling M., Schmidt M., Wallmann K., Bohrmann G. (2020). Formation pathways of light hydrocarbons in deep sediments of the Danube deep-sea fan, Western Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 122(1), 104627. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104627

Pape T., Blumenberg M., Reitz A., Scheeder G., Schmidt M., Haeckel M., Vlinova V.N., Ivanov M. K., Sahling Y., Wallmann K., Bohrmann, G. (2021). Oil and gas seepage offshore Georgia (Black Sea)—Geochemical evidences for a Paleogene-Neogene hydrocarbon source rock. *Marine and Petroleum Geology*, 128(1), 104995. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.104995

Peel F., Travis C.J., Hossack J.R. (1995). Genetic structural provinces and salt tectonics of the Cenozoic offshore US Gulf of Mexico: A preliminary analysis. In: Jackson MPA, Roberts DG, Snelson S (eds) Salt tectonics: A global perspective. *AAPG Memoir*, 65(1), pp 153–175. <https://doi.org/10.1306/M65604C7>

Prinzhofer, A., Mello, M.R., Takaki, T. (2000). Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. *AAPG bulletin*, 84(8), pp. 1152–1172. <https://doi.org/10.1306/A9673C66-1738-11D7-8645000102C1865D>

Riedel M., Hähnel L., Bialas J., Bachmann A.K., Gaide S., Wintersteller P., Klaucke I., Bohrmann G. (2021). Controls on gas emission distribution on the continental slope of the western Black Sea. *Frontiers in Earth Science*, 8(1), 601254. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.601254>

Römer M., Sahling H., Pape T., Bahr A., Feseker T., Wintersteller P., Bohrmann G. (2012). Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea - The Kerch seep area. *Marine Geology*, 319–322, pp. 57–74. DOI: 10.1016/j.margeo.2012.07.005

Sachsenhofer R.F., Popov S.V., Bechtel A., Coric S., Francu J., Gratzner R., Grunert P., Kotarba M., Mayer J., Pupp M., Rupprecht B. J., Vincent, S.J. (2018). Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: palaeogeographical and stratigraphic controls. Geological Society, London, Special Publications, 464(1), pp. 267–306. DOI: 10.1144/SP464.1

Sackett W.M., Nakaparksin S., Dalrymple D. (1968). Carbon Isotope Effects in Methane Production by Thermal Cracking. *Advances in Organic Geochemistry-1966*. GD Hobson [Ed.]. Pergamon Press, New York, pp. 37–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012758-3.50006-2>

Sorokin Y.I. (2002). The Black Sea: ecology and oceanography. Backhuys publ. Venice: UNESCO, Venice office, 875 p.

Schmale O., Beaubien S.E., Rehder G., Greinert J., Lombardi S. (2010). Gas seepage in the Dnepr paleo-delta area (NW-Black Sea) and its regional impact on the water column methane cycle. *Journal of marine systems*, 80(1–2), pp. 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2009.10.003>

Sheremet Y., Sosson M., Ratzov G., Sydorenko G., Voitsitskiy Z., Yegorova T., Gintov O., Murovskaya A. (2016). An offshore-onland transect across the north-eastern Black Sea basin (Crimean margin): Evidence of Paleocene to Pliocene two-stage compression. *Tectonophysics*, 688(1), pp. 84–100. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.09.015>

Stadnitskaia A., Ivanov M.K., Poludetkina E.N., Kreulen R., van Weering T.C.E. (2008). Sources of hydrocarbon gases in mud volcanoes from the Sorokin Trough, NE Black Sea, based on molecular and carbon isotopic compositions. *Marine and Petroleum Geology*, 25(10), pp. 1040–1057. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.08.001>

Sydorenko G., Stephenson R., Yegorova T., Starostenko V., Tolkunov A., Janik T., Majdanski M., Voitsitskiy Z., Rusakov O., Omelchenko, V. (2016). Geological structure of the northern part of the Eastern Black Sea from regional seismic reflection data including the DOBRE-2 CDP profile. Geological Society, London, Special Publications, 428(1), pp. 307–321. DOI: 10.1144/SP428.15

Tarnovetskii I.Y., Merkel A.Y., Kanapatskiy T.A., Ivanova E.A., Guln M.B., Toshchakov S., Pimenov N.V. (2018). Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea. *FEMS Microbiology Letters*, 365(21), 235 p. <https://doi.org/10.1093/femsle/fny235>

Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. (2005). Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous flow mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3(8), pp. 349–360. <https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.349>

Washburn L., Clark J.F., Kyriakidis P. (2005). The spatial scales, distribution, and intensity of natural marine hydrocarbon seeps near Coal Oil Point, California. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4), pp. 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.08.006>

Whiticar M.J. (1994). Correlation of natural gases with their sources: Chapter 16: Part IV. Identification and Characterization. *The AAPG special Volumes, The Petroleum System-From Source to Trap*, pp. 261–283. <https://doi.org/10.1306/M60585C16>

Whiticar M.J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161(1), pp. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)

Yang L., Song X., Zhang Y., Han D., Zhang B., Long D. (2012). Characterizing interactions between surface water and groundwater in the Jialu River basin using major ion chemistry and stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16(1), pp. 4265–4277. <https://doi.org/10.5194/hess-16-4265-2012>

Zartman R.E., Wasserburg G.J., Reynolds J.H. (1961). Helium, argon, and carbon in some natural gases. *Journal of geophysical research*, 66(1), pp. 277–306. <https://doi.org/10.1029/JZ066i001p00277>

Сведения об авторах

Елизавета Андреевна Краснова – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; старший научный сотрудник института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Андрей Александрович Будников – кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры физики моря и вод суши, физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.2
e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

Ирина Николаевна Иванова – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики моря и вод суши, физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.2
e-mail: ivair@yandex.ru

Алена Игоревна Хурчак – ведущий инженер отдела радиационной и химической биологии, Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН

Россия, 299011, Севастополь, пр. Нахимова, д. 2
e-mail: alenakhurchak@ibss-ras.ru

Анастасия Сергеевна Грязнова – младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19
e-mail: a.gryaznova@oilmsu.ru

Олег Владимирович Крылов – кандидат геол.-минерал. наук, доцент кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: krylov@geol.msu.ru

Татьяна Владимировна Малахова – кандидат биол. наук, старший научный сотрудник отдела радиационной и химической биологии, Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН

Россия, 299011, Севастополь, пр. Нахимова, д. 2
e-mail: t.malakhova@ibss-ras.ru

Статья поступила в редакцию 02.07.2024;

Принята к публикации 21.10.2024;

Опубликована 20.12.2024

Geological and Geochemical Characteristics of Hydrocarbon Seeps in the Continental Margin of Southwestern Crimea, Laspi Bay

E.A. Krasnova^{1,2*}, A.A. Budnikov¹, I.N. Ivanova¹, A.I. Khurchak³, A.S. Gryaznova², O.V. Krylov¹, T.V. Malakhova³

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of the Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russian Federation

*Corresponding author: Elizaveta A. Krasnova, e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Abstract. In 2023, comprehensive studies of shallow-water methane gas emissions were conducted during expeditionary work in the coastal area of Laspi Bay (southwestern coast of Crimea). The research included determining the component and isotopic composition of bubble gas, measuring methane concentration in the gas emission area, estimating bubble flux rates, and measuring hydrophysical parameters above the seep site. The obtained results of the carbon isotopic composition of methane and ethane in the studied samples corresponded to ($\delta^{13}\text{C}_{\text{mean}} = -36.0 \pm 0.8\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{mean}} = -37.5 \pm 0.2\text{‰}$, respectively) and indicate the presence of thermocatalytic methane migration along fault systems. It was found that the methane seeps of the Crimean coast are relatively low-flow, with a specific flux ranging from 5 to 10 m³ year⁻¹ from an individual seep. The presented temporal dynamics of dissolved CH₄ concentration above the seep and changes in the isotopic ratio of $\delta^{13}\text{C}$ -CH₄ in bubble gas indicate the constancy of the process over time and the absence of connection with external hydrological changes in the water area. The obtained ratios of the carbon isotopic composition of methane and ethane demonstrate that the gas mixture was most likely generated from source organic matter of marine origin, and one of the main sources of hydrocarbon fluids is the Upper Eocene and Oligocene deposits in the Western Black Sea basin.

Keywords: Carbon isotopic composition, bubble gas emissions, methane seep, hydrocarbon gases, Black Sea

Recommended citation: Krasnova E.A., Budnikov A.A., Ivanova I.N., Khurchak A.I., Gryaznova A.S., Krylov O.V., Malakhova T.V. (2024). Geological and Geochemical Characteristics of Hydrocarbon Seeps in the Continental Margin of Southwestern Crimea, Laspi Bay. *Georesursy = Georesources*, 26(4), pp. 83–100. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.13>

Acknowledgements

The work was prepared with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-27-00379.

The authors are grateful to the reviewers for their attention to the article and valuable comments.

References

- Afanasenkov A.P., Nikishin A.M., Obukhov A.N. (2007). Geological structure and hydrocarbon potential of the Eastern Black Sea region. Moscow: Nauchny mir, 172 p. (In Russ.)
- Badulina N.V. (2008). Cenomanian-Turonian boundary in the Central and Eastern Black Sea region (South-Western Crimea and North-Western Caucasus): sedimentological, geochemical and paleogeographic aspects. Abstract Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, 24 p. (In Russ.)

- Bazhenova O.K., Fadeeva N.P., Petrichenko Yu.A., Suslova E.Yu. (2005). Features of oil and gas formation in the basins of the Eastern Paratethys. *Moscow University Geology Bulletin, Series 4: Geology*, (6), pp. 27–35. (In Russ.)
- Berlin Yu.M., Bolshakov A.M., Verkhovskaya Z.I., Egorov A.V., Marina M.M., Trotsyuk V.Ya. (1987). Methane in bottom sediments of the Danube and Kizil-Irmak river deltas. *Lithology and geochemistry of sedimentation in the estuarine regions of the western part of the Black Sea*. A.G. Rozanov (Ed.). Moscow: IO Akademii Nauk SSSR, pp. 116–126. (In Russ.)
- Bernard B.B., Brooks J.A.I., Sackett W.M. (1976). Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(1), pp. 48–54. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90095-9)
- Brand, W., Coplen, T., Vogl, J., Rosner, M. and Prohaska, T. (2014). Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 8 (3), pp. 425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>
- Bottinga Y. (1969). Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite CO₂ graphite methane hydrogen and water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1), pp. 49–64. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90092-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90092-1)
- Bruevich S.V., Vinogradova E.G. (1946). Biogenic elements in ground solutions of the Northern, Middle and Southern Caspian. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 5(54), pp. 423–426. (In Russ.)
- Budnikov A.A., Malakhova T.V., Ivanova I.N., Linchenko E.V. (2019). Application of a Passive Acoustic Method for Detection and Estimation of Shallow-Water Bubble Gas Emissions. *Moscow Univ. Phys.*, 74, pp. 690–696. <https://doi.org/10.3103/S0027134919060109>
- Budnikov A. A., Ivanova I. N., Khurchak A. I., Malakhova T. V. (2023). Monitoring of Methane Bubble Seepage and Hydrological Parameters in Laspi Bay (Crimea). *Moscow Univ. Phys.*, 78, pp. 571–577. <https://doi.org/10.3103/S0027134923040057>
- Byakov Y.A., Kruglyakov R.P., Kruglyakova M.V. (2002). Gas hydrates of the Black Sea sediment section: genesis, geo physical methods for their discovery and mapping. Gas in Marine Sediments. *Abstract Book 7-th International Conference*. Baku, pp. 24–26.
- Chung H.M., Gormly J.R., Squires R.M. (1988). Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology*, (71), pp. 97–104. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90108-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90108-8)
- Coplen, T. (1994) Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(2), pp. 273–276. <https://doi.org/10.1351/pac199466020273>
- Dando P.R., O'Hara S.C., Schuster U., Taylor L. J., Clayton C. J., Baylis S., Laier T. (1994). Gas seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark. *Marine and Petroleum Geology*, 11(2), pp. 182–189. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0264-8172(94)90094-9)
- Di P., Feng D., Chen D. (2014). Temporal variation in natural gas seep rate and influence factors in the Lingtuo promontory seep field of the northern South China Sea. *TAO: Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 25(5), 665 p. DOI: 10.3319/TAO.2014.04.30.01
- Dimitrov P., Dachev V., Nikolov H., Parlichev D. (1979). Natural gas seepages in the offshore area of the Balchik Bay. *Oceanology*, 4, pp. 43–49.
- Dimitrov L. (2002). Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. *Continental Shelf Researches*, 22, pp. 2429–2442. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00055-9)
- Distanova L.R. (2007). Geochemistry of organic matter in Eocene deposits (on the example of the Kuma Formation of the Crimean-Caucasian region). Ph.D. thesis in Geological and Mineralogical Sciences. Moscow: MSU, 159 p. (In Russ.)

- Egorov V.N., Artemov Yu.G., Gulín S.B. (2011). Methane seeps in the Black Sea: environmental and ecological role. IBSS NASU, SPC "EKOSI-Gidrofizika", 405 p. (In Russ.)
- Etiopie G., Papatheodorou G., Christodoulou D.P., Ferentinos G., Sokos E., Favali, P. (2006). Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard. *AAPG bulletin*, 90(5), pp. 701–713. DOI: 10.1306/11170505089
- Etiopie G. (2014). A thermogenic hydrocarbon seep in shallow Adriatic Sea (Italy): Gas origin, sediment contamination and benthic foraminifera. *Marine and Petroleum Geology*, (57), pp. 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.06.006>
- Etiopie G. (2015). Natural gas seepage. The Earth's hydrocarbon degassing, 199 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0_6
- Francis D. (1993). Historic Oil Exploration in the East Coast Basin, Part 1: 1874 to 1932. In: *Petroleum Exploration in New Zealand News*. 38. Crown Minerals, Wellington, pp. 21–27.
- Fadeeva N.P., Kozlova E.V., Ponomareva E.N. (2001). Organic matter of Maikop deposits from the Sorokin Trough. Proc. 5th conference "Petroleum Geology of the 21st Century". Part 2. Moscow, pp. 463–466. (In Russ.)
- Gabdullin R. R., Kopaevich L. F., Shcherbinina E. A., Zerkal O. V., Samarin E. N., Yakovishina E. V., Akuba A. M., Zagachev N.T., Kozlova, G. K. (2012). Lithological and stratigraphic characteristics of Aptian-Cenomanian deposits of the Abkhazian zone of the Western Caucasus. *Moscow University Geology Bulletin. Series 4. Geology*, 4(1), pp. 12–25. (In Russ.)
- Galimov E.M. (1973). Carbon isotopes in oil and gas geology. Moscow: Nedra, 384 p. (In Russ.)
- Galimov E.M. (1986). Geochemistry of stable carbon isotopes. Moscow: Nedra, 268 p. (In Russ.)
- Gavrilov Y.O., Shcherbinina E.A., Shchetpova E.V., Golovanova O.V., Pokrovsky B.G. (2019). Cretaceous–Paleogene boundary in the sequences of the Northeastern Caucasus, Dagestan: Sedimentology, geochemistry, and biota. *Lithology and Mineral Resources*, 54, pp. 429–446. <https://doi.org/10.1134/S0024490219060051>
- Gozhik P.F., Bagriy I.D., Voitsitsky Z.Ya. (2010). Geological-structural-thermoatmogeochimical substantiation of oil and gas potential of the Azov-Black Sea water area. Kiev: Logos, 419 p. (In Ukr.)
- Hathaway J.C., Degens E.I. (1968). Methane derived marine carbonate of pleistocene age. *Science*, (165), pp. 690–692. <https://doi.org/10.1126/science.165.3894.690>
- Hillman J.I., Klauke I., Bialas J., Feldman H., Drexler T., Awwiller D., Atgin O., Çifçi G., Badhani S. (2018). Gas migration pathways and slope failures in the Danube Fan, Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, (92), pp. 1069–1084. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.03.025>
- Iglesias J. and García-Gil S. (2007). High-resolution mapping of shallow gas accumulations and gas seeps in San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain). Some quantitative data. *Geo-Marine Letters*, (27), pp. 103–114. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0065-3>
- Ivanov M.V., Polikarpov G.G., Lein A. Yu., Galchenko V.F., Egorov V.N., Gulín S.B., Gulín M.B., Rusanov I.I., Miller Yu.M., Kuptsov V.I. (1991). Biogeochemistry of the carbon cycle in the area of methane gas emissions in the Black Sea. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 5(320), pp. 1235–1240. (In Russ.)
- Ivanov M., Stadnitskaya A., van Weering T., Kreulen R., Blinova V., Kozlova E., Poludetkina E. (2003). Composition and possible source of hydrocarbon gases in cold seeps of the deep Black Sea. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly*, 12831 p.
- Ivanova I. N., Budnikov A. A., Malakhova T. V., Yakimychiev Yu. A. (2021). Automated method for calculating gas discharge volumes of shallow methane seeps based on passive acoustic data. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya fizicheskaya*, 2(85), pp. 289–293. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0367676521010130>
- Jessen G.L., Pantoja S., Gutierrez M.A., Quiñones R.A., González R.R., Sellanes J., Kellermann M.Y., Hinrichs K.U. (2011). Methane in shallow cold seeps at Mocha Island off central Chile. *Continental Shelf Research*, 31(1), pp. 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.12.012>
- Judd A.G., Sim R., Kingston P., McNally J. (2002). Gas seepage on an intertidal site: Torry Bay, Firth of Forth, Scotland. *Continental Shelf Research*, 22(16), pp. 2317–2331. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00058-4)
- Kazantsev Yu.V. (1982). Tectonics of the Crimea. Moscow: Nauka 112 p. (In Russ.)
- Kinnaman F.S., Kimball J.B., Busso L., Birgel D., Ding H., Hinrichs K.U., Valentine D.L. (2010). Gas flux and carbonate occurrence at a shallow seep of thermogenic natural gas. *Geo-Marine Letters*, 30(1), pp. 355–365. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0184-0>
- Kim J.H., Hachikubo A., Kida M., Minami H., Lee D. H., Jin Y.K., Ryu J.S., Lee Y.M., Hur J., Park M.H., Kim Y.G., Kang M.H., Park S., Chen M., Kang S.G., Kim, S. (2020). Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 76(1), 103223 p. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103223>
- Klenova M.V., Soloviev V.F., Aleksina I.A., Vikhrienko N.M., Kulakova L.S., Zenkovich V.P. (1962). Geological structure of the underwater slope of the Caspian Sea. Moscow: USSR Academy of Sciences, 638 p. (In Russ.)
- Kolb B., Ettre L.S. (2006). Static headspace-gas chromatography: theory and practice. John Wiley & Sons, 384 p. <https://doi.org/10.1002/0471914584>
- Körber J.H., Sahling H., Pape T., dos Santos Ferreira C., MacDonald I., Bohrmann G. (2014). Natural oil seepage at kobuleti ridge, eastern Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 50(1), pp. 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.11.007>
- Kozlova E. V. (2003). Oil and gas source potential of deep-water basin deposits in zones of underwater mud volcanism development. Abstract Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, 24 p. (In Russ.)
- Kruglyakova R.P., Kruglyakova M.V., Shevtsova N.T. (2009). Geological and geochemical characteristics of natural hydrocarbon manifestations in the Black Sea. *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*, 1(1), pp. 37–51. (In Russ.)
- Kvenvolden Keith A., Rogers Bruce W. (2005). Gaia's breath—global methane exhalations. *Marine and Petroleum Geology*, 4(22), pp. 579–590. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2004.08.004
- Laier T. (1992). Shallow gas in northern Kattegat and southern Skagerrak. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 114(2), pp. 244–245. <https://doi.org/10.1080/11035899209453893>
- Lein A. Yu., Ivanov M. V., Pimenov N. V. (2002). Genesis of methane in cold methane seeps of the Dnieper Canyon in the Black Sea. *Doklady Earth Sciences*, 2(387), pp. 242–244.
- Lein A. Yu., Ivanov M.V. (2009). Biogeochemical cycle of methane in the ocean. Moscow: Nauka, 576 p. (In Russ.)
- Malakhova T.V., Kanapatsky T.A., Egorov V.N., Malakhova L.V., Artemov Yu.G., Evtushenko D.B., Gulín S.B., Pimenov N.V. (2015). Microbial processes and genesis of methane gas jets in the coastal areas of the Crimean Peninsula. *Microbiology*, 84, pp. 838–845. <https://doi.org/10.1134/S0026261715060053>
- Malakhova T. V., Egorov V. N., Malakhova L. V., Artemov Yu. G., Pimenov N. V. (2020). Biogeochemical characteristics of shallow jet methane gas emissions in coastal areas of Crimea compared to deep-water seeps in the Black Sea. *Marine Biological Journal*, 5(4), pp. 37–55. (In Russ.)
- Malakhova T.V., Budnikov A.A., Ivanova I.N., Murashova A.I. (2022). Seasonal and daily patterns of methane content and emission in the estuary of the Chernaya River (Crimea). *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5, Geografiya*, (6), pp. 27–39. (In Russ.) <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9414-5-2022-6-27-39>
- Malakhova T., Budnikov A., Ivanova T., Khurchak A., Krasnova E. (2024). Passive Acoustic Monitoring for Seabed Bubble Flows: case of Shallow Methane Seeps at Laspi Bay (Black Sea) JASA, in press.
- Matsumoto R. (1990). Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin islands, North-east Canada. *Geochemical Journal*, 24(1), pp. 143–158. <https://doi.org/10.2343/geochemj.24.143>
- Mazzini A., Ivanov M.K., Parnell J., Stadnitskaia A., Cronin B. T., Poludetkina E., Mazurenko L., T.C.E. van Weering T. (2004). Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. *Marine Geology*, 212(1–4), pp. 153–181. DOI: 10.1016/j.margeo.2004.08.001
- McCrea J.M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, (18), pp. 849–857. <https://doi.org/10.1063/1.1747785>
- Meisner A. L. (2010). Geological structure and prospects of oil and gas potential of the Tuapse trough and Shatsky shaft. Abstract Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, 186 p. (In Russ.)
- Milkov A.V., Etiopie G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples. *Organic geochemistry*, 125(1), pp. 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.002>
- Minnaert M. (1933). On musical air-bubbles and the sounds of running water. *Philosophical Magazine*, 7(16), pp. 235–248. DOI: 10.1080/14786443309462277

- Mironenko Z.I. (1976) Tables of oxygen solubility in seawater. Hydrometeoizdat, 166 p. (In Russ.)
- Nadezhkin D. V. (2011). Source rock properties of Maikop deposits and their role in the oil and gas potential of the Eastern Black Sea. Abstract Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, 24 p. (In Russ.)
- Naudts L., Greinert J., Artemov Y., Staelens P., Poort J., Van Rensbergen P., De Batist M. (2006). Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 227(3–4), pp. 177–199. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.10.005>
- Nechaeva O. A., Kruglyakova R. P. (2008). Cenozoic source rocks in the eastern part of the Black Sea. *Geologiya nefii i gaza = Oil and Gas Geology*, (1), pp. 50–55. (In Russ.)
- Nikishin A.M., Okay A.I., Tüysüz O., Demirel A., Amelin N., Petrov E. (2015). The Black Sea basins structure and history: New model based on new deep penetration regional seismic data. Part 1: Basins structure and fill. *Marine and Petroleum Geology*, 59(1), pp. 638–655. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.08.017>
- Oblasov N. V., Goncharov I. V., Derduga A. V., Kunitsyna I. V. (2020). Genetic Types of Crude Oil in the Eastern Part of the Crimea–Caucasus Area. *Geochemistry International*, 58(11), pp. 1278–1298. DOI 10.1134/S0016702920110099
- Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler, J. D., Sahling H., Hinrichs K.-U., Klapp S. A., Reeburgh W. S., Bohrmann G. (2010). Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chemical Geology*, 269(3–4), pp. 350–363. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.009
- Pape T., Haeckel M., Riedel M., Kölling M., Schmidt M., Wallmann K., Bohrmann G. (2020). Formation pathways of light hydrocarbons in deep sediments of the Danube deep-sea fan, Western Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 122(1), 104627. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104627
- Pape T., Blumenberg M., Reitz A., Scheeder G., Schmidt M., Haeckel M., Vlinova V.N., Ivanov M. K., Sahling Y., Wallmann K., Bohrmann, G. (2021). Oil and gas seepage offshore Georgia (Black Sea)—Geochemical evidences for a Paleogene-Neogene hydrocarbon source rock. *Marine and Petroleum Geology*, 128(1), 104995. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.104995
- Peel F., Travis C.J., Hossack J.R. (1995). Genetic structural provinces and salt tectonics of the Cenozoic offshore US Gulf of Mexico: A preliminary analysis. In: Jackson MPA, Roberts DG, Snelson S (eds) Salt tectonics: A global perspective. *AAPG Memoir*, 65(1), pp 153–175. <https://doi.org/10.1306/M65604C7>
- Polikarpov G. G., Egorov V. N., Nezhdanov A. I., Gulina S. B. (1989). The phenomenon of active gas emission from elevations on the continental slope of the western Black Sea. *Doklady Akademii Nauk USSR*, 12(1), 13 p. (In Russ.)
- Prinzhofer, A., Mello, M.R., Takaki, T. (2000). Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. *AAPG bulletin*, 84(8), pp. 1152–1172. <https://doi.org/10.1306/A9673C66-1738-11D7-8645000102C1865D>
- Revkov N. K., Nikolaenko T. V. (2002). Zoobenthos biodiversity of the coastal zone of the Southern Coast of Crimea (Laspi Bay area). *Russian Journal of Marine Biology*, 3(28), pp. 170–180. (In Russ.)
- Riedel M., Hähnel L., Bialas J., Bachmann A.K., Gaide S., Wintersteller P., Klauke I., Bohrmann G. (2021). Controls on gas emission distribution on the continental slope of the western Black Sea. *Frontiers in Earth Science*, 8(1), 601254. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.601254>
- Römer M., Sahling H., Pape T., Bahr A., Feseker T., Wintersteller P., Bohrmann G. (2012). Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea - The Kerch seep area. *Marine Geology*, 319–322, pp. 57–74. DOI: 10.1016/j.margeo.2012.07.005
- Rusanov I. I. (2007). Microbial biogeochemistry of the methane cycle in the deep-water zone of the Black Sea. Abstract Cand. biol. sci. diss. Moscow, 24 p. (In Russ.)
- Sachsenhofer R.F., Popov S.V., Bechtel A., Coric S., Francu J., Gratzner R., Grunert P., Kotarba M., Mayer J., Pupp M., Rupprecht B. J., Vincent, S.J. (2018). Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: palaeogeographical and stratigraphic controls. Geological Society, London, Special Publications, 464(1), pp. 267–306. DOI: 10.1144/SP464.1
- Sackett W.M., Nakaparksin S., Dalrymple D. (1968). Carbon Isotope Effects in Methane Production by Thermal Crack ing. Advances in Organic Geochemistry-1966. GD Hobson [Ed.]. Pergamon Press, New York, pp. 37–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012758-3.50006-2>
- Samsonov R.O., Karpushin M.Yu., Krylov O.V., Suslova A.A., Kolesnikova T.O., Stafeyev A.N., Sautkin R.S., Krasnova E.A., Shitova Ya.A. (2023). Assessment of the hydrocarbon potential of the Crimean Peninsula: state and prospects. *Georesursy = Georesources*, 25(2), pp. 64–74. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.5>
- Sheremet Y., Sosson M., Ratzov G., Sydorenko G., Voitsitskiy Z., Yegorova T., Gintov O., Murovskaya A. (2016). An offshore-onland transect across the north-eastern Black Sea basin (Crimean margin): Evidence of Paleocene to Pliocene two-stage compression. *Tectonophysics*, 688(1), pp. 84–100. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.09.015>
- Schmale O., Beaubien S.E., Rehder G., Greinert J., Lombardi S. (2010). Gas seepage in the Dnepr paleo-delta area (NW-Black Sea) and its regional impact on the water column methane cycle. *Journal of marine systems*, 80(1–2), pp. 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2009.10.003>
- Shik N. V. (2006). Gas emissions at the bottom of Laspi Bay. *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*, (1), 135 p. (In Russ.)
- Shnyukov E.F., Ziborov A.P. (2004). Mineral resources of the Black Sea. 285 p. (In Russ.)
- Shnyukov E.F., Kobolev V.P. (2013). Jet gas emissions from the Black Sea bottom—a unique environment-forming, ecological and resource phenomenon. *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*, 3(33), pp. 134–140. (In Russ.)
- Shterenberg L.E., Stepanova K.A., Turovsky D.S., Khrustalev Yu.P. (1975). On the mechanism of modern carbonate oolite formation. *Izvestiya AN SSSR. Ser. geol.*, 9(1), pp. 113–122. (In Russ.)
- Sorokin Y.I. (2002). The Black Sea: ecology and oceanography. Backhuys publ. Venice: UNESCO, Venice office, 875 p.
- Stadnitskaia A., Ivanov M.K., Poludetkina E.N., Kreulen R., van Weering T.C.E. (2008). Sources of hydrocarbon gases in mud volcanoes from the Sorokin Trough, NE Black Sea, based on molecular and carbon isotopic compositions. *Marine and Petroleum Geology*, 25(10), pp. 1040–1057. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.08.001>
- Suslova E. Yu. (2006). Source rock potential of Jurassic and Cretaceous deposits of the Western Ciscaucasia. Dr. geol. and min. sci. diss. Lomonosov Moscow State University. (In Russ.)
- Sydorenko G., Stephenson R., Yegorova T., Starostenko V., Tolkunov A., Janik T., Majdanski M., Voitsitskiy Z., Rusakov O., Omelchenko, V. (2016). Geological structure of the northern part of the Eastern Black Sea from regional seismic reflection data including the DOBRE-2 CDP profile. Geological Society, London, Special Publications, 428(1), pp. 307–321. DOI: 10.1144/SP428.15
- Tarnovetskiy I.Y., Merkel A.Y., Kanapatskiy T.A., Ivanova E.A., Gulina M.B., Toshchakov S., Pimenov N.V. (2018). Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea. *FEMS Microbiology Letters*, 365(21), 235 p. <https://doi.org/10.1093/femsle/fny235>
- Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. (2005). Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous flow mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3(8), pp. 349–360. <https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.349>
- Valyaev B. N. (2011). Hydrocarbon degassing of the Earth, geotectonics and the origin of oil and gas. Earth Degassing and Genesis of Hydrocarbon Fluids and Deposits. Moscow: GEOS, pp. 10–32. (In Russ.)
- Washburn L., Clark J.F., Kyriakidis P. (2005). The spatial scales, distribution, and intensity of natural marine hydrocarbon seeps near Coal Oil Point, California. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4), pp. 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.08.006>
- Whiticar M.J. (1994). Correlation of natural gases with their sources: Chapter 16: Part IV. Identification and Characterization. *The AAPG special Volumes, The Petroleum System-From Source to Trap*, pp. 261–283. <https://doi.org/10.1306/M60585C16>
- Whiticar M.J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161(1), pp. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)
- Yang L., Song X., Zhang Y., Han D., Zhang B., Long D. (2012). Characterizing interactions between surface water and groundwater in the Jialu River basin using major ion chemistry and stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16(1), pp. 4265–4277. <https://doi.org/10.5194/hess-16-4265-2012>
- Yudin V.V. (1997). On the structural balance of geological constructions in Crimea. In: *Modern problems of thrust-nappe tectonics*. Ufa: IG UNTs RAN, pp. 130–132. (In Russ.)
- Yudin V.V. (2009). Geological map and cross-sections of the Mountainous and Foothill Crimea. Scale 1: 200,000. Simferopol: Soyuzkarta. (In Russ.)
- Zartman R.E., Wasserburg G.J., Reynolds J.H. (1961). Helium, argon, and carbon in some natural gases. *Journal of geophysical research*, 66(1), pp. 277–306. <https://doi.org/10.1029/JZ066i001p00277>

About the Authors

Elizaveta A. Krasnova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher of Department of Geology and Geochemistry of oil and gas, Lomonosov Moscow State University; Senior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences

1 Leninskie gori, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Andrey A. Budnikov – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Department of Physics of Sea and Inland Waters, Lomonosov Moscow State University

Build. 2, 1 Leninskie gori, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

Irina N. Ivanova – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Department of Physics of Sea and Inland Waters, Lomonosov Moscow State University

Build. 2, 1 Leninskie gori, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: ivair@yandex.ru

Alena I. Khurchak – Lead Engineer of the Department of Radiation and Chemical Biology, A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of the Russian Academy of Sciences

2 Nakhimova av., Sevastopol, 299011, Russian Federation
e-mail: alenakhurchak@ibss-ras.ru

Anastasia S. Gryaznova – Junior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences

19 Kosygin st., Moscow, 119991, Russian Federation
e-mail: a.gryaznova@oilmsu.ru

Oleg V. Krylov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor of the Department of Geology and Geochemistry of oil and gas, Lomonosov Moscow State University

1 Leninskie gori, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: krylov@geol.msu.ru

Tatiana V. Malakhova – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher of the Department of Radiation and Chemical Biology, , A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of the Russian Academy of Sciences

2 Nakhimova av., Sevastopol, 299011, Russian Federation
e-mail: t.malakhova@ibss-ras.ru

Manuscript received 2 July 2024;

Accepted 21 October 2024;

Published 20 December 2024

© 2024 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)