

УДК 551.311.8:548.562:551.35:551.462.8 (262+262.5+262.81)

doi <https://doi.org/10.31996/mru.2019.2.25-33>

**Ад. А. АЛІЄВ**, д-р геол.-мінерал. наук, професор, завідувач відділу "Грязьовий вулканізм" (Інститут геології і геофізики НАН Азербайджану), ad\_aliyev@mail.ru, ResearcherID: 7003863011,

**А. Я. КАБУЛОВА**, канд. геол.-мінерал. наук, провідна наукова співробітниця відділу "Грязьовий вулканізм" (Інститут геології і геофізики НАН Азербайджану),

**Р. Р. РАХМАНОВ**, д-р геол.-мінерал. наук, головний науковий співробітник відділу "Грязьовий вулканізм" (Інститут геології і геофізики НАН Азербайджану)

**Ad. ALIYEV**, prof., head of the department of "Mud volcanism" (Institute of Geology and Geophysics of Azerbaijan National Academy of Sciences), ad\_aliyev@mail.ru, ResearcherID: 7003863011,

**A. KABULOVA**, candidate of geological sciences, leading scientific researcher of the department of "Mud volcanism" (Institute of Geology and Geophysics of Azerbaijan National Academy of Sciences),

**R. RAHMANOV**, doctor of geological-mineralogical sciences, senior research worker of the department of "Mud volcanism" (Institute of Geology and Geophysics of Azerbaijan National Academy of Sciences)

## ГАЗОГІДРАТИ, ГАЗОВІ ФАКЕЛИ І ПОКМАРКИ В ЗОНАХ РОЗВИТКУ МУЛОВОГО ВУЛКАНІЗМУ СЕРЕДЗЕМНОГО, ЧОРНОГО І КАСПІЙСЬКОГО МОРИВ

## ГАЗОГИДРАТЫ, ГАЗОВЫЕ ФАКЕЛЫ И ПОКМАРКИ В ЗОНАХ РАЗВИТИЯ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНИЗМА СРЕДИЗЕМНОГО, ЧЕРНОГО И КАСПИЙСКОГО МОРЕЙ

## GASHYDRATES, GAS SEEPS AND POCCKMARKS IN THE ZONES OF DEVELOPMENT OF MUD VOLCANISM MEDITERRANEAN, BLACK AND CASPIAN SEAS

(Матеріал друкується мовою оригіналу)

У статті на основі аналітичного огляду фактичних матеріалів в опублікованих роботах авторів та інших дослідників розглядаються особливості поширення газогідратів у зонах розвитку грязьового вулканізму Середземного, Чорного й Каспійського морів, є прямими ознаками газонасиченості осадового комплексу відкладень. Виконано порівняльний аналіз складу гідратоутворювальних флюїдів, джерел і глибин поширення газогідратів. Наведено відомості про газові факели (сипи) і покмарки. Передбачається наявність газових факелів і покмарків у водній товщі і на дні Південного Каспію.

**Ключові слова:** грязьові вулкани, газогідрати, газові факели, покмарки, гідратоутворювальні флюїди.

Based on an analytical review of factual materials, the article discusses the peculiarities of the distribution of gas hydrates in the development zones of mud volcanism of the Mediterranean, Black and Caspian seas, which are direct indications of sedimentary gas complex. A comparative analysis of the composition of hydrate-forming fluids, sources and depths of gas hydrates distribution was performed. The article provides information on gas seeps and pokmarks. The presence of gas seeps and pokmarks in the water column and at the bottom of the Southern Caspian is assumed.

**Keywords:** mud volcanoes, gas hydrates, gas seeps, pokmarks, hydrate-forming fluids.

### Введение

Газогидраты (метаногидраты, клатраты), представленные в основном гидратами метана, внешне напоминают обычный лед с характерной кристаллической структурой и представляют собой твердые соединения воды и газов с низкой молекулярной массой. Выход достаточного количества метана и других углеводородных газов в водную среду с низкой температурой (близкой к нулю) при высоком гидростатическом давлении (не менее 50 атм.) приводит к образованию газогидратов в верхней части поддонного разреза, чаще при глубинах воды 300–400 м и более.

Их возникновение зависит от необходимых для газогидратообразования условий (температуры, давления, количества воды и газа), присущих только для определенных участков водного пространства (поверхностные зоны дна океанов и морей) и суши (районы вечной мерзлоты).

После открытия в 1969 г. А. А. Трофимуком, М. В. Черским, В. Г. Васильевым, Ю. Ф. Макогоном и Ф. А. Требиным ранее неизвестного свойства природных газов при определенных термодинамических условиях, образующих залежи в

твердом газогидратном состоянии, были осуществлены рейсы морских научно-исследовательских судов в рамках различных программ, в том числе специальных, с целью оценки газогидратоносных скоплений, и начиная с 1999 г. ежегодно проводятся международные конференции по газогидратам.

Подъемом грунтовыми пробоотборниками донных осадков и проведением геофизических исследований для определения нижней границы стабильности газовых гидратов, соответствующей зоне аномального поведения кажущейся сейсмической границы – BSR (bottom simulating reflector, псевдодонный рефлектор) и маркирующей основание газогидратоносных толщ, было доказано, что чаще всего газогидраты располагаются на континентальных склонах и шельфе материков, причем крайне неравномерно. Наибольшие массы газогидратных скоплений приурочены к зонам разломов, конусам выноса рек, а также жерлам или склонам подводных грязевых вулканов.

Несмотря на то, что приводимые авторами оценки мировых запасов газогидратов (из расчета, что 1 м<sup>3</sup> природного гидрата содержит около 160–180 м<sup>3</sup> метана) значительно отличаются (от 10<sup>15</sup> до 8·10<sup>18</sup> м<sup>3</sup>), эти цифры заметно (на один – два порядка) превышают запасы нефти, газа и при-

родных битумов на нашей планете [11]. Поэтому во многих странах к выявлению и освоению этого нетрадиционного источника углеводородов придается большое значение.

В настоящее время газовые гидраты, сформированные в очагах разгрузки флюидов, связанных с подводным грязевым вулканизмом, известны на западном полушарии в акваториях островов Барбадос и Тринидада (впадина Колумбус), вдоль северного склона Мексиканского залива, на тихоокеанском побережье Коста-Рики и Южно-Шотландском континентальном склоне западного побережья Антарктического п-ова, а на восточном – в Средиземном, Черном и Каспийском морях, континентальном склоне Нигерии, на шельфе юго-западной Африки, к юго-западу от устья р. Оранжевой, Макранской аккреционной призмы, юго-западной акваториальной и глубоководной частях Южно-Китайского моря, акватории юго-западной Японии (впадина Кумано) [1]. Учитывая, что Средиземное, Черное и Каспийское моря являются реликтами древнего океана Тетис, большой интерес представляет сравнительное изучение газогидратов, связанных с грязевым вулканизмом, широко развитым в этом регионе (рис. 1).

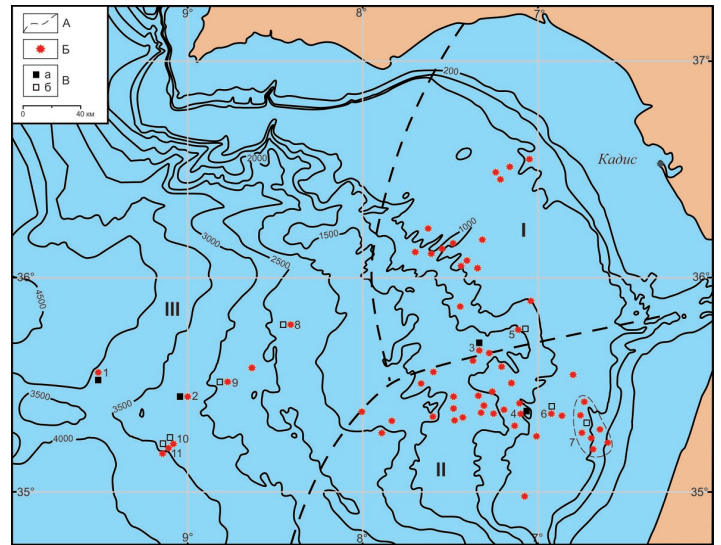
#### Ареалы нахождения газогидратов грязевых вулканов и их краткое описание

Газогидраты, связанные с грязевыми вулканами, достоверно установлены в западной части *Средиземноморья* – в заливе Кадис и восточной – в пределах Анаксимандерских гор в приповерхностных слоях дна.

В **заливе Кадис** у юго-западных берегов Пиренейского полуострова и атлантическом побережье Марокко газогидраты обнаружены в грязевых вулканах, выявленных во время рейсов НИС “Профессор Логачев” в 1999–2001, 2004–2006 гг. и R/V Sonne SO175-2, R/V Merian MSM1 в 2003 и 2006 гг. в относительно мелководной (0,2–1,5 км) испано-марокканской и глубоководной (3–4 км) португальской континентальных окраинах [46, 49] (рис. 2).

В кернах, поднятых грунтовым пробоотборником из глубины 1,5 м ниже дна моря с центральной части грязевого вулкана Гинзбург, были прослежены гидраты метана в виде небольших (до 1–2 см в диаметре) включений или же изометричных белых агрегатов размером 2–4 см. А на вулкане Бонжардим газогидраты с поддонной глубины 1,1–1,35 м, соответствующей также центральной части, были представлены в виде мелких изометричных включений размером менее 3 мм [42].

Содержание газогидратов в кернах вулканов соответственно 2–11 и 3–6 % объема брекчии и 4–19 и 5–13 % объема порового пространства [43]. В брекчиях, поднятых на вулкане Капитан Арутюнов, с глубины 1–1,5 м по всей длине



**Рис. 2. Размещение грязевых вулканов и газогидратов в Кадисском заливе [44]**

Дополнена по данным работы [37]

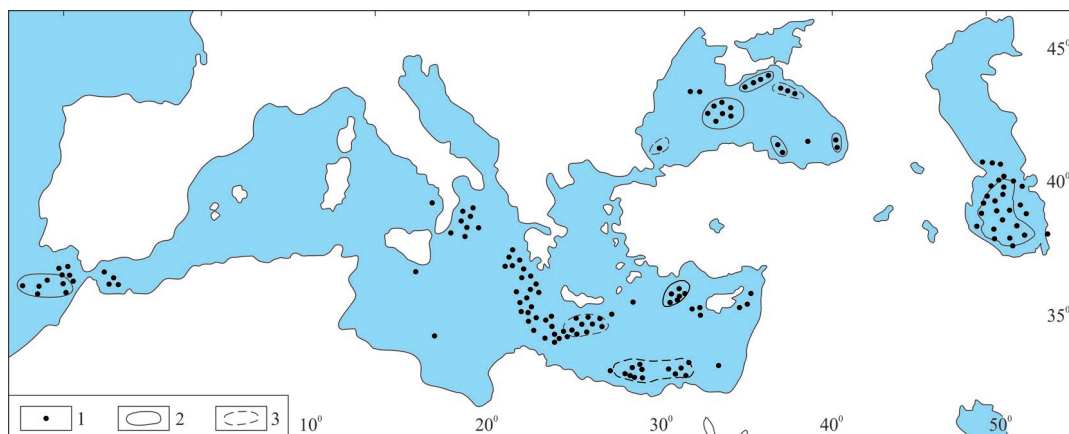
A – условные границы окраин Кадисского залива (I – Испанская, II – Марокканская, III – Португальская); Б – грязевые вулканы, В – газогидраты: а) установленные (1 – Порто, 2 – Бонжардим, 3 – Капитан Арутюнов, 4 – Гинзбург); б) предполагаемые (5 – Тасио, 6 – Юма, 7 – группа Эль Араиш, 8 – Карлос Рибейро, 9 – Оленин, 10 – Семенович, 11 – Соловьев)

колонки наблюдались газогидраты в форме мелких кристаллов, белых пластинок и агрегатов до 7–10 см в диаметре [2].

Ввиду низких значений хлорности поровой воды (до 390 мМ) в кернах, отобранных из грязевых вулканов Тасио, Юма, Карлос Рибейро, Оленин, Семенович и Соловьев, визуально газовые гидраты не наблюдались, но их наличие предполагается [42]. Присутствие их также допускается в мелководной зоне расположения группы вулканов Эль Араиш на марокканском побережье, на основе прослеживания основания стабильной зоны газогидратов по геофизическим данным и высокого значения тепловых потоков [28].

В **Восточном Средиземноморье** в 1995 г. во время многолучевой съемки в рамках голландского проекта ANAXIPROBE были обнаружены пять крупных грязевых вулканов в пределах гор Анаксимена, входящих в состав подводных *Анаксимандерских гор* на юго-западном побережье Турции [50] (рис. 3).

В 1996 г. во время экспедиции на НИС “Теленджик” (рейс ТТР-6 по программе ЮНЕСКО-МОК “Плавающий университет”) впервые в Средиземноморье газогидраты были подня-



**Рис. 1. Ареалы распространения газогидратоносных грязевых вулканов в Средиземном, Черном и Каспийском морях**  
1 – грязевые вулканы; 2–3 – регионы распространения газогидратов: установленные (2), предполагаемые (3)

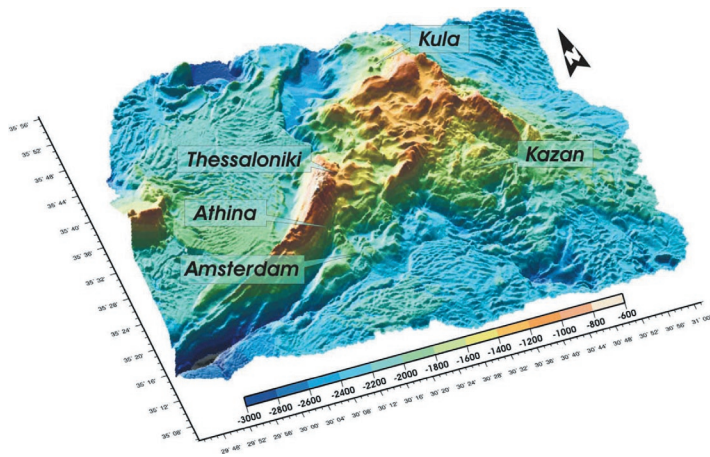


Рис. 3. Газовые вулканы района горы Анаксимена [39]

ты грунтовыми трубками из глинистой брекчии грязевого вулкана Кула (глубина моря 1650 м) [53].

В 1999 г. в этом районе проводились исследования по французско-голландской программе MEDINAUT; на вулкане Амстердам (глубина моря 2025 м), а также вновь на Куле были обнаружены газовые гидраты, представленные изометричными хрупкими агрегатами серого цвета с пористой текстурой и размером от нескольких миллиметров до 2–3 см. Поверхность одного из агрегатов с размерами 7×5×5 см отличалась наличием пустот до 1 см в диаметре [18].

Позже в рамках проектов Европейского Союза (2005–2009 гг.) были изучены газовые гидраты вулканов Амстердам и Казан [52]. На вулкане Амстердам они находились на глубинах 0,3–1,5 м ниже морского дна в виде уплотненных кристаллов диаметром 0,3–8,0 см [39] (фото).

На относительно мелководном (1264 м) вулкане Салоники в поднятых гравитационным пробоотборником кернах газогидратные кристаллы имели форму хлопьев или рисовых зерен. Некоторые их крупные агрегаты имели ширину 2 см. Содержание газогидрата составляло 0,7 % объема керна [51].

В Средиземноморском валу в 1995 году на грязевых вулканах Неаполь и Милано в районе Олимпи было проведено



Фото. Газовые гидраты в кернах, взятых из грязевого вулкана Амстердам [39]

бурение в рамках международной программы глубоководного бурения ODP (Ocean Drilling Program, рейс 160). Впервые были получены данные о внутреннем строении подводных грязевых вулканов. Хотя газовые гидраты не были вскрыты бурением, но на основании гидрохимических данных разгружающегося флюида присутствие их допускалось в верхней части разреза брекчии вулкана Милано до глубины около 40 м, которые экранировали свободный газ [18]. Суммарное количество  $CH_4$  в гидратной фазе и свободном состоянии составляло  $5 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup> [27].

На основе моделирования зоны стабильности газогидратов, допускается их присутствие в большей части Средиземного моря на глубине более 1000 м из-за теплых донных вод (12,5–14 °С) и глубинах 200–500 м в геотермически более холодной восточной части моря [49], в частности в районе подводного конуса р. Нил, где при температуре воды 13 °С гидраты должны быть стабильными на глубине воды ниже 1900 м [38]. Здесь была прослежена граница BSR, уровень которой изменялась в ледниковом и межледниковом временных интервалах [50].

В Черном море газогидраты более широко распространены в его центральной – глубоководной части и прогибе Сорокина (рис. 4). Так, во время экспедиции НИС “Феодосия” (1989 г.) в глубоководной части Черного моря грунто-

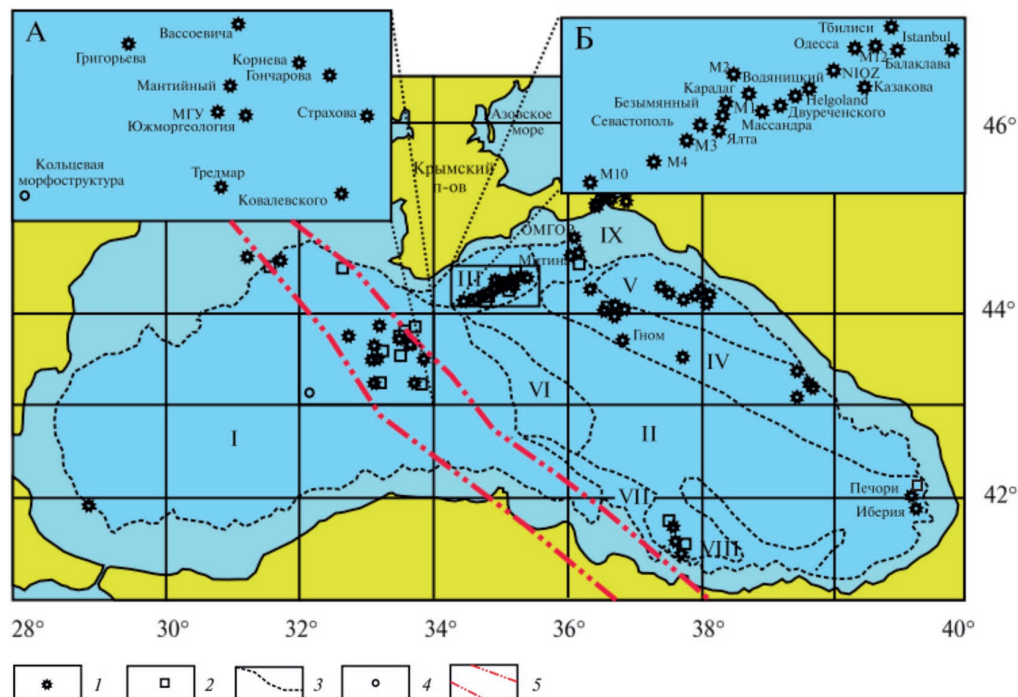


Рис. 4. Распределение грязевых вулканов и газогидратов в Черном море [23]

1 – грязевые вулканы; 2 – газогидраты; 3 – границы тектонических структур: I – Западно-Черноморская впадина, II – Восточно-Черноморская впадина, III – прогиб Сорокина, IV – поднятие Шатского, V – Туапсинский прогиб, VI – хребт Андрусова, VII – хребт Архангельского, VIII – Пирсунская впадина, IX – Керченско-Таманский прогиб; 4 – Кольцевая структура, 5 – границы Одесско-Синопской разломной зоны.

На вставках – расположение грязевых вулканов в Западно-Черноморской впадине (А) и прогибе Сорокина (Б)

носом в глинистых брекчиях грязевого вулкана МГУ были обнаружены газогидраты в виде крупных и мелких кристаллов белого цвета и неправильной формы [15].

В 1989–1991 гг. экспедициями НПО “Южморгеология” и МГУ выполнялись геолого-геофизические исследования газогидратного потенциала Черного моря, в результате которых газогидраты были отобраны с глубин 0,4–2,2 м в грязевых вулканах глубоководной части котловины [3, 15].

В дальнейшем метановые гидраты фиксировались в Сорokinском прогибе во время международных экспедиций НАН Украины, МГУ, НПО “Южморгеология” и Гамбургского университета на НИС-ах “Профессор Водяницкий”, “Метеор”, “Профессор Логачев” и “Геленджик” (1996 г.), ТТН-11 (2001 г.) и GEOMAR (2002 г.) на склонах вулканов: адмирал Митин, Двуреченский, Одесса, Севастополь, Ялта, Ниоз, Гельголад, Казаков, Ковалевский в виде пластинки толщиной 2–3 мм и диаметром более 5 см, а также мелкие (до 1–2 см) изометричные включения [18, 35]. Отсутствие их в жерле вулканов связывалось с высоким значением теплового потока [40].

Во всех кернах, поднятых из Двуреченского вулкана, наблюдались газогидраты в виде мелких изометрических включений размером 1–5 мм, в нескольких случаях до 1 см [25]. Агрегат газогидрата из сопочной брекчии вулкана Одесса имел форму таблитчатого кристалла размером до 4 см [23].

В вулкане Ковалевский газовые гидраты были представлены снежно-белого цвета на изломе изометричными включениями до 4 см в диаметре [18].

В 1992 г. совместной экспедицией НПО “Южморгеология” и Британской нефтяной компании на континентальном склоне северной прибрежной зоны Турции на глубине 2,85 м от поверхности дна в колонке донных отложений, поднятой из грязевого вулкана (глубина 1845 м) в разных интервалах были обнаружены газогидраты. Один образец был представлен мономинеральным газогидратом белого цвета размером 5–7 см [36]. Газогидраты были изучены там же и во время проведения в 2005–2006 гг. исследований по программе METRO немецкими исследователями на НИС “Посейдон”, а также на материковом склоне вблизи берега Грузии [17].

В болгарском секторе Черного моря с использованием BSR отмечены 11 вероятных площадей с газогидратами [4].

Субмаринные газовые гидраты достоверно впервые были обнаружены в 1979 году в Южном Каспии экспедицией ИПиРГИ на НИС “Поиск”; когда с глубины воды 480 м на хребте Шатского дночерпателем были подняты глинистые брекчии (первоначально описанные как отложения), содержащие газовые гидраты до 5 см в поперечнике. Содержание газовых гидратов в брекчии визуально было оценено в 5–10 % от ее общего объема [13].

После этого Институт геологии АН Азербайджана и ВНИИ Океангеологии в 1986 и 1988 гг. на НИС “Элм” были проведены экспедиционные исследования на участках вероятного развития по данным эхолотирования и сейсмоакустического профилирования подводных грязевых вулканов в глубоководной части Южного Каспия. На глубинах моря 475, 660 и 600 м грунтовыми пробоотборниками были подняты газогидратные скопления из кратеров грязевых вулканов названных соответственно Буздаг (Ледяная гора), Элм (Наука) и Абих [5, 10] (рис. 5).

Газовые гидраты на Буздаге были представлены в брекчии в виде льдоподобных полупрозрачных включений раз-

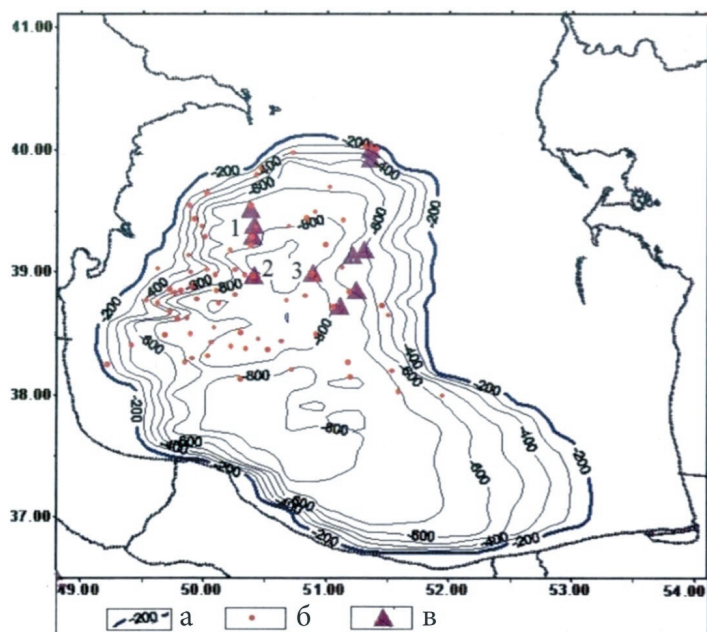


Рис. 5. Схема размещения газогидратных скоплений в Южном Каспии [45]

а – изобаты, м; б – грязевые вулканы; в – грязевые вулканы, содержащие газогидраты: 1 – Буздаг, 2 – Элм, 3 – Абиха

личной формы (часто пластинчатые) и размера (до 12×5 см при толщине несколько миллиметров). Наблюдались также агрегаты и мелкие игольчатые вкрапления. На поверхности крупных включений отмечались зеленовато-желтые пленки нефти. Содержание гидратов во всех 16-ти поднятых грунтовых колонках из глубин до 1,5 м по объему варьировало от 5 до 35 % с характерным запахом сероводорода.

На вулкане Элм содержание газовых гидратов в брекчии в виде пластинок размером до 5×2 см при толщине до 2–3 мм по визуальной оценке составляло 15–20 %, при весовой влажности 38,3 %. Была также отмечена неравномерность распределения газовых гидратов по разрезу.

Керн поднятый из грязевого вулкана на валу Абиха сильно газировал и содержал минерализованную воду с хлорностью до 50 г/л [5].

В дальнейшем нефтяные компании, работающие в Азербайджане, выявили более 10 газогидратных проявлений, связанных с грязевым вулканизмом. Предполагалось также наличие около 60 таких скоплений ниже изобаты 250 м. Все это позволило отнести южную часть Каспийского моря к крупной газогидратоносной подводно-грязевулканической провинции площадью 20 км<sup>2</sup> [5].

#### Газогидратообразующие флюиды

При разгрузке флюидов через жерла подводных грязевых вулканов, в отличие от очагов разгрузки свободного газа и газонасыщенной воды на дне, газогидронакопление происходит за счет двухфазной (вода, газ) фильтрации при соответствующих температуре и давлении. Вода, поступающая в зону гидратообразования, несет с собой водорастворенный газ [18]. И гидраты выпадают из фильтрующихся газонасыщенных вод. Чем больше содержание газовых гидратов в породе, тем больше их водосодержание, а влажность безгидратной грязевулканической брекчии всегда меньше влажности гидратосодержащих пород. На этом основании считается, что газогидратообразующая вода поступает в очаги формирования газовых гидратов извне. В свою очередь, во-

досодержание глинистой брекчии значительно меньше, чем у стратифицированных отложений. Если весовая влажность последних достигает 60 %, то влажность газогидратоносных отложений не превышает 44,2 % [7].

Исследование составов разгружающегося флюида позволило предположить о различной природе газогидратоформирующих компонентов – воды и газа.

Хлорность поровой воды как показатель гидросодержания отложений [34] получила свое подтверждение и на примере изучения вод из гидратоносной грязевулканической глинистой брекчии. Была установлена взаимозависимость между изотопным составом водорода и кислорода воды с хлорностью: с уменьшением хлорности (иначе с увеличением гидратосодержания отложений) водород утяжеляется, а кислород становится легче или же наоборот [7, 18].

Как правило, газогидратообразующие грязевулканические флюиды отличались пониженными значениями (0,001 и ниже) отношения содержаний ионов магния и хлора (Mg/Cl) [18].

Газогидратосодержащие отложения, вскрытые на грязевых вулканах Гинсбург и Бонжардим *залива Кадис*, характеризовались аномально низкими значениями хлорид-ионов – до 450 и 400 мМ соответственно. Уменьшение хлорности на 10–15 мг-экв/л от фоновых значений наблюдалось и по всей длине колонки, отобранной на вулкане Капитан Арутюнов [2].

Изотопный состав воды газогидрата вулкана Гинсбург по кислороду высокий (+9 ‰), а по водороду низкий (–22 ‰) [18].

Газогидратообразующие грязевулканические флюиды *Восточного Средиземноморья* отличаются высокой степенью минерализации. Наблюдалось увеличение солёности и соответственно хлорности с глубиной. Поровая вода из кернов, поднятых с вершин вулканов и средней части склона, напротив, оказалась существенно опресненной (содержание хлор-иона составило около 60 мМ) по сравнению с морской водой (350 мМ) [18].

В Амстердамском вулкане перенасыщение метаном, высокое гидростатическое давление и повышенная влагонасыщенность пор, вызванная низкой минерализацией, – все это способствовало образованию повышенной пропорции легких углеводородов в гидратах даже на вершине вулкана [48].

Результаты исследований в прогибе Сорокина *Черного моря* показали наличие в этом районе грязевулканических флюидов с существенно более высоким содержанием солей [32]. Содержание хлор-иона грязевулканических флюидов в центральной части Черного моря варьирует с глубиной, что, возможно, связано с изменением содержания газовых гидратов по разрезу [18].

В *Каспийском море* грязевулканические флюиды также отличаются высокой минерализацией. Так, в пробах вод, полученных от агрегатов газовых гидратов глинистых брекчий вулкана Буздаг, хлорность изменялась в диапазоне 7,08–13,41 г/л, а солёность – от 13,7 до 23,2 г/л. Ввиду того, что на вулкане Буздаг воды, отжатые из гидратосодержащей глинистой брекчии, содержали больше хлора, в пределах 10,60–41,06 г/л, а в морской придонной воде – 5,41–5,45 г/л, предполагается, что в их образовании принимала участие не морская, а грязевулканическая вода. Так как сильно минерализованная поровая вода из газогидратоносных кернов содержала примесь пресной воды из разложившихся газовых гидратов, предполагается, что минерализация исходного грязевулканического флюида, участвующего в газогидратообразовании, достигает величины более 72 г/л, а хлорность – >41 г/л [8].

Изотопы кислорода ( $\delta^{18}O$ ) газогидратообразующей воды составляли -0,7–+2,5 ‰, а водорода ( $\delta D$ ) – -16–-41 ‰ [7].

Следует отметить, что в процессе гидратообразования происходит фракционирование компонентного состава газа и его изотопов. В результате гидратный газ при определенных условиях обогащается тяжелыми углеводородами, что подтверждается фактическими данными.

В составе газа, полученного из гидратов грязевого вулкана Гинсбург *залива Кадис*, установлено повышенное содержание метана (81 % объема) и его гомологов (19 % объема), особенно этана и пропана (9,5 % и более чем 6 % соответственно). В составе газа были определены изобутан (2,32 %), н. бутан (0,48 %), изопентан (0,22 %) и н. пентан (0,05 %) [42].

В пределах Анаксимандерских гор, в зоне расположения самых активных грязевых вулканов *Восточного Средиземноморья*, в семи пробах газогидратов Амстердамского вулкана содержание (в процентах) метана составляло 94,21–98,77, этана – 1,23–4,68, пропана – 0,20–1,58, изобутана – 0,07–0,50. Изотопный состав углерода метана варьировал от -50,4 до -50,7 ‰, этана – от -30,6 до -32,7 ‰ [47].

Газовые гидраты из грязевых вулканов МГУ, Страхова и Безымянный глубоководной центральной части *Черного моря* характеризуются содержанием метана 93,7–95,7 % и его гомологов – 4,3–6,7 % [3]. В более поздних исследованиях в составе газов этих же вулканов, кроме метана, были установлены также азот (0,7–1,8 %), CO<sub>2</sub> (0,85 %) и H<sub>2</sub>S (0,25 %) [23], изотопный состав углерода CH<sub>4</sub> от -61,80 до -63,55 ‰ [17].

В Сорокинском прогибе газогидратообразующий газ Двуреченского вулкана состоял из метана (99,5–99,7 %), с низким содержанием этана и пропана (менее 0,5 %). Изотоп углерода метана в пределах -62–-66 ‰, углекислого газа – -25,5 ‰ [24].

В газогидратах вулкана Гельголанд CH<sub>4</sub> составлял 99,66 %, CO<sub>2</sub> – 0,29–0,31 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 0,03 %, отмечались следы пропана. Углеводородная часть газогидратов грязевого вулкана Печоры у берегов Грузии состояла из метана – 87,50–89,48 %, этана – 0,01–0,43 %, пропана – около 0,01 %. CO<sub>2</sub> составлял – 10,39–12,1 % [9].

Таким образом, основным компонентом газов гидратов Черного моря является метан с небольшой примесью этана и пропана.

Газы гидратоносных пород *Южного Каспия* имеют углеводородный состав и отличаются от газов наземных вулканов [14] высоким содержанием гомологов метана, особенно этана (таблица).

Следует отметить, что газы гидратов изученных грязевых вулканов отличаются по химическому и изотопному составу. Так, в составе газа вулкана Буздаг содержание тяже-

Грязевой вулкан		Буздаг	Элм	Абиха
Химический состав, об. %	CH <sub>4</sub>	58,7–87,0	95,3	86,6
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,4–19,4	0,6	10,0
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,3–5,8	1,5	2,1
	i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1–2,5	1,7	0,2
	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,4–2,0	н. о.	0,2
	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0,02–0,68	0,01	0,4
	CO <sub>2</sub>	0,45–3,60	0,9	н. о.
Изотопный состав углерода, ‰	CH <sub>4</sub>	-44,8	-55,3–-57,3	не определен
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-25,8–-26,0	-25,7–-28,4	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-22,1–-22,3	-7,3–-8,4	
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-20,9–-21,0	-29,4–-32,3	

Таблица. Химический и изотопный состав газов гидратов

лых углеводородов доходит до 22,43 %, тогда как на вулканах Элм и Абиха – 18,6 и 12,9 % соответственно. Изотоп  $\text{CH}_4$  гидратного газа вулкана Буздаг более тяжелый (-44,8 ‰), чем вулкана Элм (-57,3 ‰), а изотоп этана гидрата Элм более тяжелый (-28,4 ‰) [7].

#### Источники и глубины распространения газогидратов

Высокая концентрация тяжелых углеводородов в грязевых вулканах залива Кадиса свидетельствует о катагенетической природе гидратообразующего газа [42].

Отношение  $\text{C}_1/\text{C}_2$  (+ <50), значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана и этана, а также  $\delta\text{D}-\text{CH}_4$  указывают преимущественно на термокаталитическое происхождение углеводородов газогидратов Амстердамского вулкана [48]. На этом же вулкане нижняя граница BSR идентифицирована около 50–80 м ниже морского дна [39].

Газовые гидраты на вулкане Салоники, где температура на дне моря составляет 13,7 °С, а давление – 12,9 МПа, находятся в пределах их верхней зоны стабильности, которая соответствует глубине  $1000 \pm 100$  м [50] и имеет тенденцию к разложению при повышении температуры воды на дне моря или уменьшении давления на вулкане [51].

В Черном море нижняя граница зоны стабильности по геотермическим данным соответствует глубинам от 400–500 м до 800–1000 м ниже дна моря, стратифицированные как четвертичные и неогеновые отложения [16]. Суммарные запасы газа в составе газогидратов оценены в 20–25 трлн  $\text{м}^3$  [10], а по другим оценкам – 42–49 трлн  $\text{м}^3$  [4].

Изотопный состав углерода метана констатирует биогенное происхождение газов гидрата с примесью термогенного газа [24] или же смешанное (биогенное и термокаталитическое) [6].

В Южном Каспии высокое содержание гомологов метана ( $\geq 12,2$  %) свидетельствует о катагенетической природе газа, что подтверждается и изотопным составом углерода метана в гидратных газах [7].

По результатам геотермических измерений температура придонной воды в кратерном поле вулканов Буздаг и Элм ( $\sim 6^\circ$ ) и градиент температуры на этих вулканах: более 1 °С/м и 0,23–0,35 °С/м соответственно, предполагается, что гидратоносная зона находится в пределах первых десятков метров ниже дна моря [7].

Расчетная зрелость этана газогидратов, вычисленная по зависимости  $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \text{Ro}$ , составила 1,47–1,94 ‰, что соответствует глубинам более 10 км – стратиграфической приуроченности очагов генерации газов к миоцен-палеогеновым отложениям [19].

На основе анализа термобарической модели предполагаемая мощность газогидратосодержащих отложений на структуре Абшерон Южного Каспия составляет порядка 1350 м [29]. По термобарическим параметрам наличие газогидратов в осадочной толще Южного Каспия прогнозируется до глубин 3000 м, при глубине моря – 1000 м [45].

По мнению Е. Ф. Шнюкова [20], осадки, содержащие газогидраты, образуют непроницаемую толщу для восходящей миграции метана, ниже которой располагаются газовые скопления, имеющие глубинную подпитку.

#### Газовые факелы (сипы) и покмарки

О газонасыщенности недр свидетельствуют и газовые факелы (названы из-за формы, напоминающей факелы) или сипы (в переводе с английского – газовые высачивания) в виде не-

прерывных или же пульсирующих пузырьковых струй, установленные исключительно в Черном море.

По составу газы факелов преимущественно метановые, с примесью гомологов метана, азота, углекислого газа, водорода и следов сероводорода. Они локализованы по периферии моря на глубине 50–800 м. Высота их составляет 100–200 м, подавляющее большинство которых, не достигая поверхности воды, диффузно распыляется [12]. Около 68 % струйных газовыделений расположены до глубин 250 м. Площадки газовыделений были обнаружены и на глубине 900–1000 м, а также более 1800 м. Максимальный расход отдельных струй метана может достигать 26 800  $\text{м}^3$  в год. Общее число сипов в Черном море превышает 3 000 [12].

Крупные газовые факелы отмечены в северо-западной части Черного моря, в зоне перехода от внешнего шельфа к верхней части континентального склона, где находятся погребенные палеоруслы и приустьевые зоны рек Дунай, Днепр, Дон и Чорох, приуроченные к разломам земной коры. Такие же факелы, но в меньшем количестве, были зафиксированы и в других зонах Черного моря [21].

В глубоководной части Черного моря струйные газовыделения приурочены, в основном, к районам активного развития грязевого вулканизма и диапиризма.

Летом 2002 г. в кратере Двуреченского вулкана наблюдались два мощных газовых факела диаметром до 400 м и высотой 850 м над уровнем дна моря при глубине 2000 м. В июле 2003 г. здесь вновь наблюдался газовый факел высотой 800 м (рис. 6) [33], тем самым подтвердив периодическую активность вулкана. Замеры скоростей подъема пузырьков газа показали, что у морского дна она равна 19–22 см/сек, а в самой верхней части факела – 12–12 см/сек.

Газовые вспышки высотой 1300 м имели место одновременно на вулканах Двуреченский, Безымянный и Водяницкого на глубине 2080 м.

В качестве исходного материала для формирования газовых факелов указаны газовые скопления в отложениях майкопской серии. В то же время предпочтения даются глубинной подпитке, за счет притока углеводородов из фундамента, к которому склоняется большинство исследователей. Это, в частности, подтверждается наблюдением газовых сипов над кристаллическими породами Ломоносовского подводного массива, располагающегося к юго-западу от Севастополя, на континентальном склоне, на продолжении орогенных структур Горного Крыма [21].

По газонасыщенности Черное море намного превосходит остальные водоемы нашей планеты. По приблизительным оценкам в его водной толще содержится около 80 млрд  $\text{м}^3$  метана. Время существования газовых факелов за новейший

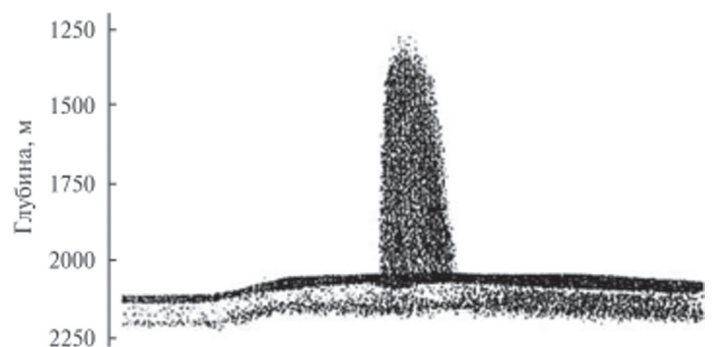


Рис. 6. Эхограмма газового фонтана на грязевом вулкане Двуреченском [22]

период определялось по высоте карбонатных построек, образованных вследствие функционирования газовых факелов, и, судя по их высоте, допускается, что газовые факелы в Черном море существуют уже десятки тысяч лет [21].

С газонасыщенностью разреза отложений морского дна связаны газовые воронки – **покмарки** (от англ. rockmark – оспина, выбоина) (рис. 7).

Они представляют собой округлые конусовидные углубления в рельефе дна диаметром от одного до несколько сотен метров и глубиной от 1 до 10 м и более, характеризующиеся эпизодически активизирующимися выходами газа. Многочисленные (более 300) покмарки установлены в Кадисском заливе, западной части Альборанского [52] и северной части Эгейского [47] морей, на Средиземноморском валу, Анаксимандерских горах, на вершине подводного хребта Эратосфен [31], в юго-восточной части Черного моря [30], на континентальном склоне Египта [41], у берегов юго-восточной Турции [26]. Их наличие по геофизическим данным предполагается также в глубоководном конусе выноса реки Нил [38]. Как считают исследователи, покмарки расположены в основном между грязевыми вулканами и связаны с флюидами приповерхностных пластов-коллекторов или же более глубоких горизонтов.

Допускается наличие газовых факелов в водной толще и покмарков на дне Южного Каспия. В отличие от Черного моря, подобные исследования в Южном Каспии не проводились. Основное внимание было направлено на выяснение глубинного строения дна с целью выявления благоприятных нефтегазоносных структур. Надо полагать, что с помощью современных гидроакустических систем или же подводных обитаемых аппаратов, такие же газовые факелы и покмарки могут быть открыты в водной толще и на дне Южного Каспия.

**Выводы**

1. Установлена различная степень изученности газогидратов Средиземного, Черного и Каспийского морей, преимущественно одинаковый углеводородный состав газа, с преобладанием тяжелых углеводородов.
2. Газогидраты, как правило, приурочены к активным грязевым вулканам.
3. Грязевулканические флюиды являются основным источником воды и газа для образования газогидратов.
4. Анализ химического и изотопного состава газов гидратов грязевых вулканов изученных морей свидетельствует об их смешанном – биогенном и термогенном происхождении.

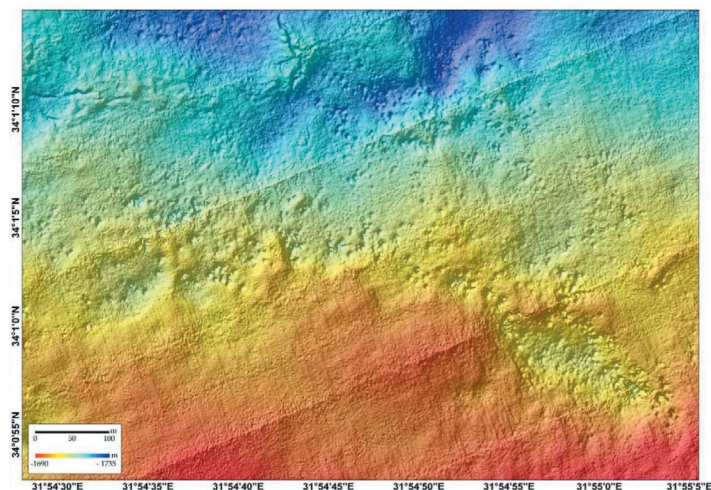


Рис. 7. Покмарки на континентальном склоне Египта [41]

5. Источником гидратных газов, струйных газопроявлений, газовых факелов являются глубинные потоки флюидов.

6. Высоко оценивается роль газогидратных скоплений, связанных с грязевым вулканизмом, в приросте газового потенциала недр Черного и Каспийского морей. Поэтому методика их поисков и разведки, технология разработки должны быть одним из важнейших вопросов нефтегазовой геологии.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Алиев Ад. А., Гулиев И. С., Дадашев Ф. Г., Рахманов Р. Р. Атлас грязевых вулканов мира. – Баку: Nafta-Press, Sandro Teti Editore, 2015. – 323 с.
2. Блинова В. Р. Состав и происхождение углеводородных флюидов в грязевых вулканах залива Кадис: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2006. – 24 с.
3. Бяков Ю. А., Круглякова Р. П. Газогидраты осадочной толщи Черного моря – углеводородное сырье будущего//Разведка и охрана недр. – 2001. – № 8. – С. 14–19.
4. Васильев А., Димитров Л. Оценка пространственного распределения и запасов газогидратов в Черном море//Геол. и геофиз. – 2002. – № 7. – С. 672–684.
5. Гинсбург Г. Д., Грамберг И. С., Гулиев И. С. и др. Подводно-грязевулканический тип скоплений газовых гидратов//Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 300. – № 2. – С. 416–418.
6. Гинсбург Г. Д., Кремлев А. Н., Григорьев М. Н. и др. Фильтрогенные газовые гидраты в Черном море (21-й рейс НИС “Евпатория”)//Геол. и геофиз. – 1990. – № 3. – С. 10–20.
7. Гинсбург Г. Д., Гусейнов Р. А., Дадашев А. А. и др. Газовые гидраты Южного Каспия//Изв. РАН, сер. геол. – 1992. – № 7. – С. 5–20.
8. Гинсбург Г. Д., Соловьев В. А. Субмаринные газовые гидраты. – С.-Пб.: ВНИИОкеангеология, 1994. – 199 с.
9. Грязевые вулканы Черного моря (каталог). Авторы-сост. Е. Ф. Шнюков, Л. В. Ступина, Е. Н. Рыбак и др. – К.: ГНУ ОМГОР, Логос, 2015. – 259 с.
10. Гусейнов Р. А., Дадашев Ф. Г. Углеводородные газы Каспийского моря. – Баку: Nafta-Press, 2000. – 197 с.
11. Дмитриевский А. Н., Баланюк И. Е. Газогидраты морей и океанов – источник углеводородов будущего. – М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2009. – 416 с.
12. Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б. Метановые сипы в Черном море: средообразующая и экологическая роль. – Севастополь: НПЦ “ЭКОСИ-Гидрофизика”, 2011. – 405 с.
13. Ефремова А. Г., Гритчина Н. Д. Газогидраты в морских осадках и проблема их практического использования//Геол. нефти и газа. – 1981. – № 2. – С. 32–35.
14. Кабулова А. Я., Сафарова О. Б., Байрамова С. М. К геохимии газов грязевых вулканов//Докл. АН Азерб. – 1989. – Т. 45. – № 11. – С. 43–46.
15. Конюхов А. И., Иванов М. К., Кульницкий Л. М. О грязевых вулканах и газогидратах в глубоководных районах Черного моря//Литол. и полезн. ископ. – 1990. – № 3. – С. 12–23.
16. Корсаков О. Д., Бяков Ю. А., Ступак С. Н. Газовые гидраты Черноморской впадины//Сов. геол. – 1988. – № 12. – С. 3–10.
17. Круглякова Р. П., Круглякова М. В., Шевцова Н. Т. Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов в Черном море//Геол. и полезн. ископ. Мирового океана. – 2009. – № 1. – С. 27–51.
18. Мазуренко Л. Л. Газогидратообразование в очагах разгрузки флюидов: дис. ... канд-та геол.-минерал. наук. – С.-Пб., 2004. – 204 с.
19. Фейзуллаев А. А., Мурадов Ч. С., Дадашев А. А. Глубина формирования газов гидратов морских грязевых вулканов//Мат-лы III Межд. конф. “Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазоносные бассейны как саморазвивающиеся нелинейные системы”. – М.: МГУ, 1999. – С. 276–277.
20. Шнюков Е. Ф. Газогидраты метана в Черном море//Геол. и полезн. ископ. Мирового океана. – 2005. – № 2. – С. 41–52.
21. Шнюков Е. Ф., Коболев В. П., Пасынков А. А. Газовый вулканизм Черного моря. – К.: Логос, 2013. – 384 с.
22. Шнюков Е. Ф. Грязевые вулканы Черного моря как поисковый критерий газогидратов. – Киев: Lambert Academic Publishing, 2017. – 48 с.

23. Шнюков Е. Ф., Коболев В. П. Грязевулканические залежи газогидратов метана в Черном море//Геол. и полез. ископ. Мирового океана. – 2018. – № 1. – С. 5–34.
24. Blinova V. N., Ivanov M. K., Bohrmann G. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 3. – P. 250–257.
25. Bohrmann G., Ivanov M., Foucher J. P. et al. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 23. – P. 239–249.
26. Cifçi G., Dondurur D., Ergün M. Deep and shallow structures of large pockmarks in the Turkish shelf, Eastern Black Sea//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 23. – Iss. 3–4. – P. 311–322.
27. De Lange G. J., Brumsack H. J. The occurrence of gas hydrates in Eastern Mediterranean mud dome structures as indicated by pore-water composition/Henriet, J.-P. & Mienert, J. (eds) Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geol. Soc., London, Special Publ. – 1998. – Vol. 137. – P. 167–175.
28. Depreiter D., Poort J., Van Rensbergen P., Henriët J. P. Geophysical evidence of gas hydrates in shallow submarine mud volcanoes on the Moroccan margin//Jour. Geoph. Research. – 2005. – Vol. 110. – B10103, doi:10.1029/2005JB003622, 2005. – 9 p.
29. Diaconescu C. C., Kieckhefer R. M., Knapp J. H. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan//Mar. Petr. Geol. – 2001. – Vol. 18. – P. 209–221.
30. Dimitrov L., Dontcheva V. Seabed pockmarks in the southern Bulgarian Black Sea zone//Bull. Geol. Soc. Denmark. – 1994. – Vol. 41. – P. 24–33.
31. Dimitrov L., Woodside J. Deep sea pockmark environments in the eastern Mediterranean//Mar. Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 263–276.
32. Drews M., Domeyer B., Nab K. Pore-water chemistry. Geological sampling and results. Bohrmann G. and Schenck S. (Eds.) Marine Gas Hydrates of the Black Sea. RV Meteor Cruise Report M52/1 MARGASCH. GEOMAR Report 108, Kiel, 2002. – P. 120–127.
33. Greinert J., Artemov Y., Egorov V. et al. 1300-m-high bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydro acoustic characteristics and temporal variability//Earth and Planetary Sci. Lett. – 2006. – V. 244. – P. 1–15.
34. Hense R., Harrison W. E. Gas hydrates (clathrates) causing porewater freshening and oxygen isotope fractionation in deepwater sedimentary sections of terrigenous continental margins//Earth and Planetary Sci. Lett. – 1981. – V. 55. – P. 453–462.
35. Ivanov M. K., Limonov A. F., Woodside J. M. Extensive deep fluid flux through the sea floor on the Crimean continental margin (Black Sea)/Henriet, J.-P. & Mienert, J. (eds) Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geol. Soc. London, Special Publ. – 1998. – Vol. 137. – P. 195–213.
36. Kruglyakova R. P., Byakov Y. A., Kruglyakova M. V. et al. Natural oil and gas seeps on the Black Sea floor//Geo-Mar. Lett. – 2004. – Vol. 24. – Iss. 3. – P. 150–162.
37. Leon R., Somoza L., Medialdea T. et al. New discoveries of mud volcanoes on the Moroccan Atlantic continental margin (Gulf of Cadiz): morpho-structural characterization//Geo-Mar. Lett. – 2012. – Vol. 32. – Iss. 5–6. – P. 473–488.
38. Loncke L., Mascle J. Famil Scientific Parties. Mud volcanoes, gas chimneys, pockmarks and mounds in the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean): geophysical evidences//Mar. Petrol. Geol. – 2004. – Vol. 21. – P. 669–689.
39. Lykousis V., Alexandri S., Woodside J. et al. Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander mountains (Eastern Mediterranean Sea)//Mar. Petr. Geol. – 2009. – Vol. 2. – P. 854–872.
40. Marine gas hydrates of the Black Sea (MARGASCH). RV Meteor Cruise M52/1. GEOMAR report. Kiel. 2002. – 192 p.
41. Mascle J., Mary F., Praeg D. et al. Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid free gas seepage features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz//Geo-Mar. Lett. – 2014. – Vol. 34. – Iss. 2–3. – P. 89–110.
42. Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Belenkaya I. et al. Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz//Terra Nova. – 2002. – Vol. 14. – No 5. – P. 321–329.
43. Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Gardner J. M., Ivanov M. K. Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water//Mar. Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 201–210.
44. Mieiro C. L., Pato P., Pereira E. et al. Total mercury in sediments from mud volcanoes in Gulf of Cadiz//Mar. Poll. Bull. – 2007. – Vol. 54. – No 9. – P. 1539–1544.
45. Muradov Ch. S. The area of formation of the South Caspian gas hydrates. South-Caspian basin: geology, geophysics, oil and gas content. – Baku: Nafta-Press, 2004. – P. 322–332.
46. Nuzzo M., Hornibrook E., Fiona G. et al. Origin of light volatile hydrocarbon gases in mud volcano fluids, Gulf of Cadiz – Evidence for multiple sources and transport mechanisms in active sedimentary wedges//Chem. Geol. – 200. – Vol. 266. – Iss. 3–4. – P. 359–372.
47. Newton R. S., Cunningham R. C., Schubert C. E. Mud volcanoes and pockmarks: Seafloor engineering hazards or geological curiosities? 12<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference, Houston, May, 5–8, 1980. – P. 425–429.
48. Pape T., Kasten S., Zabel M. et al. Gas hydrates in shallow deposits of the Amsterdam mud volcano, Anaximander Mountains Northeastern Mediterranean Sea//Geo-Mar. Lett. – 2010. – V. 30. – P. 187–206.
49. Pinheiro L. M., Ivanov M. K., Sautkin A. et al. Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise//Mar.-Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 131–151.
50. Praeg D., Geletti R., Wardell N. The Mediterranean sea: A natural laboratory to study gas hydrate dynamics?//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh: Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011.
51. Perissoratis C., Ioakim Chr., Alexandri S. et al. Thessaloniki mud volcano, the shallowest gas hydrate-bearing mud volcano in the Anaximander Mountains, Eastern Mediterranean//Jour. Geol. Res. – 2011, Article ID 247883. – 11 p.
52. Somoza L., Medialdea T., Leon R. et al. Structure of mud volcano systems and pockmarks in the region of the Ceuta Contourite depositional system (Western Alboran Sea)//Mar. Geol. – 2012. – Vol. 332–334. – P. 4–26.
53. Woodside J. M., Ivanov M. K., Limonov A. F. Neotectonics and fluid flow trough sea floor in the eastern Mediterranean and Black Sea. In: Preliminary results of geological and geophysical investigations during the ANAXIPROBE/TTR6 cruise of R/V Gelendzhik (July–August, 1996), Vol. 2, Intergovernmental Oceanographic commission Reports, Technical series, 48, UNESCO, 1997.

## REFERENCES

1. Aliyev Ad. A., Guliyev I. S., Dadashov F. G., Rahmanov R. R. Atlas of the world mud volcanoes. – Baku: Publ.house Nafta-Press, Sandro Teti Editore, 2015. – 321 p. (In Russian).
2. Blinova V. R. Composition and origin of hydrocarbon fluids in mud volcanoes of the Bay of Cadiz: abstract. theses ... candidate of geol. and mineral. sciences. – M., 2006. – 24 p. (In Russian).
3. Byakov Yu. A., Kruglyakova R. P. Gas hydrates of the sedimentary sequence of the Black Sea – the hydrocarbon feedstock of the future//Prosp. Protec. Mineral Res. – 2001. – No 8. – P. 14–19. (In Russian).
4. Vasilev A., Dimitrov L. Assessment of the spatial distribution and reserves of gas hydrates in the Black Sea//Geol. and Geophysics. – 2002. – No 7. – P. 672–684. (In Russian).
5. Ginsburg G. D., Gramberg I. S., Guliev I. S. et al. Gas hydrate accumulations of the submarine mud-volcanic type//Reports Acad. Sciences USSR. – 1988. – Vol. 300. – No 2. – P. 416–418. (In Russian).
6. Ginsburg G. D., Kremlev A. N., Grigoriev M. N. et al. Filtrogenic gas hydrates in the Black Sea (the 21<sup>st</sup> trip of the research ship “Evpatoriya”)//Geol. and Geophysics. – 1990. – Vol. 3. – P. 10–20. (In Russian).
7. Ginsburg G. D., Guseynov R. A., Dadashev A. A. et al. Gaseous hydrates of the Southern Caspian//Proc. Acad. Sci. Geol. ser. – 1992. – No 7. – P. 5–20. (In Russian).
8. Ginsburg G. D., Soloviev V. A. Submarine gas hydrates. – Sankt-Peterburg: VNIIOkeangeologiya, 1994. – 199 p. (In Russian).
9. Mud volcanoes of the Black Sea (catalog). E. F. Shnyukov, L. V. Stupina, E. N. Rybak et al. – Kiev: GNU OMGOR, Logos, 2015. – 259 p. (In Russian).
10. Guseynov R. A., Dadashev F. G. Hydrocarbon gases of the Caspian Sea. – Baku: Nafta-Press, 2000. – 197 p. (In Russian).
11. Dmitrievskij A. N., Balanjuk I. E. Gas hydrates of seas and oceans – a hydrocarbon source of the future. – Moskva: IRTC Gazprom LTD, 2009. – 416 p. (In Russian).
12. Egorov V. N., Artemov Yu. G., Gulin S. B. Methane seepages in the Black Sea: environmental and ecological role. – Sevastopol: NPC “EKOSI-Gidrofizika”, 2011. – 405 p. (In Russian).
13. Efremova A. G., Gritchina N. D. Gas hydrates in marine sediments and a problem of their practical application//Geol. Oil and Gas. – 1981. – No 2. – P. 32–35. (In Russian).



14. *Kabulova A. Ya., Safarova O. B., Bajramova S. M.* To the geochemistry of mud volcanoes gases//Reports Acad. Scien. Azerbaijan. – 1989. – Vol. 45. – No 11. – P. 43–46. (In Russian).
15. *Konyukhov A. I., Ivanov M. K., Kulnikij L. M.* About mud volcanoes and gas hydrates in deep-water areas of the Black Sea//Lithol. and minerals. – 1990. – No 3. – C. 12–23. (In Russian).
16. *Korsakov O. D., Byakov Yu. A., Stupak S. N.* Gas hydrates of the Black Sea basin//Soviet geol. – 1988. – No 12. – C. 3–10. (In Russian).
17. *Kruglyakova R. P., Kruglyakova M. V., Shevtsova N. T.* Geological and geochemical characteristics of the natural manifestations of hydrocarbons in the Black Sea//Geol. and mineral resour. World ocean. – 2009. – No 1. – C. 27–51. (In Russian).
18. *Mazurenko L. L.* Gas hydrate formation in the foci of fluid discharge: dissertation ... candidate of geol. and mineral. sciences. – Sankt-Peterburg, 2004. – 204 p. (In Russian).
19. *Fejzullaev A. A., Muradov Ch. S., Dadashev A. A.* Depth of gas formation of hydrates in sea mud volcanoes//Proc. of the III Inter. Conf. “New ideas in geology and geochemistry of oil and gas. Oil and gas basins as self-developing nonlinear systems?” – Moskva: MGU, 1999. – P. 276–277. (In Russian).
20. *Shnjukov E. F.* Methane gas hydrates in the Black Sea//Geol. and mineral resour. World ocean. – 2005. – No 2. – C. 41–52. (In Russian).
21. *Shnjukov E. F., Kobolev V. P., Pasyukov A. A.* Gas volcanism of the Black Sea. – Kiev: Logos, 2013. – 384 p. (In Russian).
22. *Shnjukov E. F.* Mud volcanoes of the Black Sea as a search criterion for gas hydrates. – Kiev: Lambert Academic Publishing, 2017. – 48 p. (In Russian).
23. *Shnjukov E. F., Kobolev V. P.* Mud deposits of methane gashydrates in the Black sea//Geol. and mineral resour. World ocean. – 2018. – № 1. – P. 5–34. (In Russian).
24. *Blinova V. N., Ivanov M. K., Bohrmann G.* Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 3. – P. 250–257.
25. *Bohrman G., Ivanov M., Foucher J. P.* et al. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 23. – P. 239–249.
26. *Cifçi G., Dondurur D., Ergün M.* Deep and shallow structures of large pockmarks in the Turkish shelf, Eastern Black Sea//Geo-Mar. Lett. – 2003. – Vol. 23. – Iss. 3–4. – P. 311–322.
27. *De Lange G. J., Brumsack H. J.* The occurrence of gas hydrates in Eastern Mediterranean mud dome structures as indicated by pore-water composition/Henriet, J.-P. & Mienert, J. (eds) Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geol. Soc., London, Special Publ. – 1998. – Vol. 137. – P. 167–175.
28. *Depreiter D., Poort J., Van Rensbergen P., Henriët J. P.* Geophysical evidence of gas hydrates in shallow submarine mud volcanoes on the Moroccan margin//Jour. Geoph. Research. – 2005. – Vol. 110. – B10103, doi:10.1029/2005JB003622, 2005. – 9 p.
29. *Diaconescu C. C., Kieckhefer R. M., Knapp J. H.* Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan//Mar. Petr. Geol. – 2001. – Vol. 18. – P. 209–221.
30. *Dimitrov L., Doncheva V.* Seabed pockmarks in the southern Bulgarian Black Sea zone//Bull. Geol. Soc. Denmark. – 1994. – Vol. 41. – P. 24–33.
31. *Dimitrov L., Woodside J.* Deep sea pockmark environments in the eastern Mediterranean//Mar. Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 263–276.
32. *Drews M., Domeyer B., Nab K.* Pore-water chemistry. Geological sampling and results. Bohrmann G. and Schenck S. (Eds.) Marine Gas Hydrates of the Black Sea. RV Meteor Cruise Report M52/1 MARGASCH. GEOMAR Report 108, Kiel, 2002. – P. 120–127.
33. *Greinert J., Artemov Y., Egorov V.* et al. 1300-m-high bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydro acoustic characteristics and temporal variability//Earth and Planetary Sci. Lett. – 2006. – V. 244. – P. 1–15.
34. *Hense R., Harrison W. E.* Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deepwater sedimentary sections of terrigenous continental margins//Earth and Planetary Sci. Lett. – 1981. – V. 55. – P. 453–462.
35. *Ivanov M. K., Limonov A. F., Woodside J. M.* Extensive deep fluid flux through the sea floor on the Crimean continental margin (Black Sea)/Henriet, J.-P. & Mienert, J. (eds) Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geol. Soc. London, Special Publ. – 1998. – Vol. 137. – P. 195–213.
36. *Kruglyakova R. P., Byakov Y. A., Kruglyakova M. V.* et al. Natural oil and gas seeps on the Black Sea floor//Geo-Mar. Lett. – 2004. – Vol. 24. – Iss. 3. – P. 150–162.
37. *Leon R., Somoza L., Medialdea T.* et al. New discoveries of mud volcanoes on the Moroccan Atlantic continental margin (Gulf of Cadiz): morpho-structural characterization//Geo-Mar. Lett. – 2012. Vol. 32. – Iss. 5–6. – P. 473–488.
38. *Loncke L., Masclé J.* Fanil Scientific Parties. Mud volcanoes, gas chimneys, pockmarks and mounds in the Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean): geophysical evidences//Mar. Petrol. Geol. – 2004. – Vol. 21. – P. 669–689.
39. *Lykousis V., Alexandri S., Woodside J.* et al. Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander mountains (Eastern Mediterranean Sea)//Mar. Petr. Geol. – 2009. – Vol. 2. – P. 854–872.
40. Marine gas hydrates of the Black Sea (MARGASCH). RV Meteor Cruise M52/1. GEOMAR report. Kiel, 2002. – 192 p.
41. *Masclé J., Mary F., Praeg D.* et al. Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid free gas seepage features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz//Geo-Mar. Lett. – 2014. – Vol. 34. – Iss. 2–3. – P. 89–110.
42. *Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Belenkaya I.* et al. Mud volcano gas hydrates in the Gulf of Cadiz/Terra Nova. – 2002. – Vol. 14. – No 5. – P. 321–329.
43. *Mazurenko L. L., Soloviev V. A., Gardner J. M., Ivanov M. K.* Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water//Mar. Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 201–210.
44. *Mieiro C. L., Pato P., Pereira E.* et al. Total mercury in sediments from mud volcanoes in Gulf of Cadiz//Mar. Poll. Bull. – 2007. – Vol. 54. – No 9. – P. 1539–1544.
45. *Muradov Ch. S.* The area of formation of the South Caspian gas hydrates. South-Caspian basin: geology, geophysics, oil and gas content. – Baku: Nafta-Press, 2004. – P. 322–332.
46. *Nuzzo M., Hornibrook E., Fiona G.* et al. Origin of light volatile hydrocarbon gases in mud volcano fluids, Gulf of Cadiz – Evidence for multiple sources and transport mechanisms in active sedimentary wedges//Chem. Geol. – 200. – Vol. 266. – Iss. 3–4. – P. 359–372.
47. *Newton R. S., Cunningham R. C., Schubert C. E.* Mud volcanoes and pockmarks: Seafloor engineering hazards or geological curiosities? 12<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference, Houston, May, 5–8, 1980. – P. 425–429.
48. *Pape T., Kasten S., Zabel M.* et al. Gas hydrates in shallow deposits of the Amsterdam mud volcano, Anaximander Mountains Northeastern Mediterranean Sea//Geo-Mar. Lett. – 2010. – V. 30. – P. 187–206.
49. *Pinheiro L. M., Ivanov M. K., Sautkin A.* et al. Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise//Mar.-Geol. – 2003. – Vol. 195. – P. 131–151.
50. *Praeg D., Geletti R., Wardell N.* The Mediterranean sea: A natural laboratory to study gas hydrate dynamics?//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh: Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011.
51. *Perissoratis C., Ioakim Chr., Alexandri S.* et al. Thessaloniki mud volcano, the shallowest gas hydrate-bearing mud volcano in the Anaximander Mountains, Eastern Mediterranean//Jour. Geol. Res. – 2011, Article ID 247883. – 11 p.
52. *Somoza L., Medialdea T., Leon R.* et al. Structure of mud volcano systems and pockmarks in the region of the Ceuta Contourite depositional system (Western Alboran Sea)//Mar. Geol. – 2012. – Vol. 332–334. – P. 4–26.
53. *Woodside, J. M., Ivanov M. K., Limonov A. F.* Neotectonics and fluid flow through sea floor in the eastern Mediterranean and Black Seas. In: Preliminary results of geological and geophysical investigations during the ANAXIPROBE/TTR6 cruise of R/V Gelendzhik (July–August, 1996), Vol. 2, Intergovernmental Oceanographic commission Reports, Technical series, 48, UNESCO, 1997.

Рукопис отримано 4.04.2019.