ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ ИМ А.О. КОВАЛЕВСКОГО НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

На правах рукописи

АРТЁМОВ Юрий Георгиевич

УДК 551.463.2:547.211

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОТОКИ МЕТАНОВЫХ СТРУЙНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ В ЧЕРНОМ МОРЕ

11.00.08 - океанология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук

> Научный руководитель академик НАНУ, доктор биологических наук, профессор Егоров Виктор Николаевич

Севастополь - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВСТУПЛЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	16
1.1. Распространенность явления струйных газовыделений	
в Мировом океане	16
1.2. Изученность струйных газовыделений в Черном море	
1.3. Основные предпосылки применения дистанционного	
акустического метода для исследования струйных газовыделений	24
1.4. Формулировка задачи оценки потоков струйного метана	
1.5. Физические допущения при рассмотрении газообмена	
между жидкой и газовой фазами	
Выводы к разделу 1	

2.1. Оборудование для исследования струйных газовыделений	. 39
2.2. Особенности акустического детектирования газовых факелов	42
2.3. Детектирование газовых факелов эхолотами	
с расщепленным лучом	
2.4. Анализ эффективности использования моделей точечного	
и объемного рассеяния звука для оценки продуктивности струйных	
газовыделениях	. 51
2.5. Методика обработки акустических данных	. 56
Выводы к разделу 2	. 63

РАЗДЕЛ 3. ГЕОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ОСНОВНЫХ РАЙОНОВ СТРУЙНОЙ РАЗГРУЗКИ МЕТАНА	
В ЧЕРНОМ МОРЕ	64

3.1. Геологические условия разгрузки углеводородных газов	
в Черном море	64
3.2. Район палео-дельты р. Днепр	67
3.3. Акватория севастопольских бухт	71
3.4. Керченско-Таманский регион	74
3.5. Грязевые вулканы впадины Сорокина	78
3.6. Грузинский сектор Черного моря	85
3.7. Западная часть Черного моря и каньон Витязь	89
3.8. Обобщенные характеристики распределения	
струйных газовыделений	92
3.9. Приуроченность метановых сипов к разведанным	
углеводородным месторождениям в Черном море	95
Выводы к разделу 3	97

РАЗДЕЛ 4. ОСОБЕННОСТИ ГАЗООБМЕНА МЕЖДУ	
ПУЗЫРЬКАМИ СТРУЙНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ	
И ВОДНЫМ СТОЛБОМ	

4.1. Основные факторы, влияющие на транспорт метана	
струйными газовыделениями в условиях Черного моря	99
4.2. Эмуляция свойств метановых пузырьков в условиях	
Черного моря методом математического моделирования	110
4.3. Эволюция содержания метана в газовых струях	
при удалении от источника газовыделения	114
Выводы к разделу 4	117

5.1. Поток метана с площади палео-русла реки Днепр	119
5.2. Поток метана с площади палео-русла реки Дон	
5.3. Газоотдача грязевых вулканов впадины Сорокина	
5.3. Газоотдача грузинского сектора Черного моря	
5.5. Интегральные оценки потока метана от струйных	
газовыделений в Черном море	
Выводы к разделу 5	
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	

ВСТУПЛЕНИЕ

Актуальность темы.

В открытых водах Черного моря струйные газовыделения впервые были обнаружены в сероводородной зоне на глубинах 200 – 250 м сотрудниками Института биологии южных морей НАН Украины В.Н. Егоровым и Г.Г. Поликарповым [25] в рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (1989 г.). Возникшая вслед за этим событием волна исследований показала, что явление струйных газовыделений широко распространено во всем диапазоне глубин Черного моря [8], а газовые струи почти полностью состоят из метана [17, 27]. Помимо экономической зоны Украины, известно также о существовании полей струйных газовыделений на шельфе Румынии, Грузии и Болгарии [34, 70, 140], нефте- и газопроявления наблюдались в водах России и Турции [16, 96]. В связи с этим, возник научный и практический интерес к изучению средообразующей, экологической, ресурсной и поисковой на углеводородные месторождения роли струйных газовыделений в Черном море.

Струйные газовыделения и грязевые вулканы связывают с процессами вертикальной миграции через слои донных осадков газообразных, а также растворенных форм углеводородных соединений, преимущественно метана CH₄ [102]. Там, где возникают условия для подъема миграционных потоков к поверхности морского дна, образуются очаги дегазации – газовыделения свободной фазы углеводородов в форме струй газовых пузырьков, которыми осуществляется значительно более быстрый, по сравнению с диффузионным переносом, транспорт углеводородов в водный столб и атмосферу [130,9]. Эффективность такого транспорта зависит от размеров пузырьков, их формы, наличия на их поверхности поверхностно-активных веществ или газогидратных кристаллов, концентрации в окружающей водной среде растворенного метана и других факторов [112,122]. Традиционные контактные и визуальные способы изучения струйных газовыделений с использованием водолазного снаряжения, подводных аппаратов и телевизионных комплексов предоставляют ограниченные возможности охвата наблюдениями лишь отдельных газовых струй в пределах доступных глубин. Данные, получаемые в результате таких исследований, часто оказываются фрагментарными и несопоставимыми в методическом отношении, поэтому ощущается потребность в интегральных оценках потока газообразного метана на обширных площадях газовой разгрузки как шельфовых, так и глубоководных районов океана. Большим потенциалом для картирования очагов газовой разгрузки и получения количественных характеристик струйных газовыделений обладает технология дистанционного акустического зондирования, позволяющая детектировать звукорассеивающие объекты при сканировании значительных объемов водной толщи в квазинепрерывном режиме [63,123,136].

Представленная работа посвящена исследованию распределения струйных газовыделений и оценке потоков пузырькового метана во всем диапазоне глубин Черного моря на основе акустических данных, собранных в экспедициях последних лет на научно-исследовательских судах Украины и Германии. Эти данные позволили изучить особенности пространственно-батиметрического распределения метановых сипов и их приуроченность к разведанным углеводородным месторождениям, оценить потоки метана от отдельных струй и получить осредненные потоки по районам Черного моря, определить уровень поступления свободного метана в атмосферу.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в соответствии с планами научных исследований Института биологии южных морей НАН Украины в рамках следующих завершенных научноисследовательских тем и проектов:

 тема НАН Украины «Изучение биогеохимических закономерностей формирования потоков радиоактивных, минеральных, органических веществ природного и техногенного происхождения и обусловленного ими экологического риска для популяций критических видов в Чёрном море», ГР № 0103U001050, 2003-2007 гг., исполнитель;

- тема НАН Украины «Изучение биогеохимических закономерностей формирования критических зон в Чёрном море», ГР № 0107U012019, 2008-2012 гг., исполнитель;
- проект «Разработка технологии регистрации и количественной оценки параметров струйных метановых газовыделений как поисковых признаков газоносности морских осадочных пород» целевой комплексной программы НАН Украины «Минеральные ресурсы Украины и их добыча», ГР № 0104U005009, 2004-2006 гг., ответственный исполнитель;
- проект «Исследование газовой разгрузки недр Черноморского бассейна как средообразующего и поискового ресурсного фактора» целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины "Программа комплексных биоресурсных, гидрофизических и геолого-геофизических исследований морской среды, перспективных нефтегазовых структур и картирования распределения газогидратов в акватории Чёрного и Азовского морей", ГР № 0107U003631, 2007-2009 гг., исполнитель, ученый секретарь;
- проект «Исследование локализации и интенсивности струйных метановых газовыделений со дна украинской акватории Чёрного моря» целевой комплексной программы НАН Украины «Минеральные ресурсы Украины и их добыча», ГР № 0107U005584, 2007-2009 гг., исполнитель, ученый секретарь;
- проект «Изучение газосодержащих структур в подповерхностных донных осадках на площадках струйных метановых газовыделений в Чёрном море с использованием гидроакустического определения метода ЛЛЯ перспективных углеводородные месторождения районов на В экономической зоне Украины» целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины "Стратегические минеральные ресурсы Украины», ГР № 0110U006150, 2010-2012 гг., исполнитель, ученый секретарь;

- проект «Исследование географического распределения и интегральная оценка интенсивности источников метановой разгрузки недр в водную толщу Чёрного моря с детализацией для наиболее перспективных потенциально ресурсных Северо-западного и Керченско-Таманского регионов» целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Комплексная оценка состояния и прогнозирования динамики морской среды и ресурсов Азово-черноморского бассейна», ГР № 0110U006203, 2010-2012 г., исполнитель;
- международный проект Европейского Союза "Европейские системы рекаморе (EROS-2000, EROS-21)", № 1С 20- СТ96-0065 и № EV5VCT 94-0501, 1995-1998 гг.), исполнитель;
- международный проект Европейского Союза INCO-COPERNICUS
 "Биогенные газы в Чёрном море" (BIGBLACK) № IC15 CT96 0107, 1997 2000, исполнитель;
- международный проект Европейского Союза "Вклад высокоинтенсивных газовых сипов в Чёрном море в эмиссию метана в атмосферу (CRIMEA)", контракт №EVK2-CT-2002-00162, 2002 2006 гг., исполнитель, ученый секретарь;
- международный проект Европейского Союза "Поток метана в осадках морского дна: микробиологический и геохимический контроль (METROL)"
 № EVK3-CT-2002-00080, 2002 2005 гг., исполнитель.

Цель исследования. Цель диссертационной работы заключалась в определении локализации газовых сипов и оценке метановой струйной разгрузки дна Чёрного моря в водный столб и атмосферу.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

Разработать методику регистрации и обработки акустических данных и осуществить поиск природных газовых факелов во всем диапазоне глубин Чёрного моря методом дистанционного акустического зондирования;

- Выполнить картирование и выявить геоморфологические особенности основных районов струйной разгрузки метана в Черном море;
- Получить количественные оценки интенсивности струйной разгрузки метана и эмиссии газообразного метана в атмосферу и водный столб по акустическим данным с применением метода математического моделирования;
- Оценить значимость струйных газовыделений как ресурсного фактора и поискового признака при разведке углеводородных месторождений.

Объект исследований: природные метановые струйные газовыделения в Чёрном море.

Предмет исследований: локализация и расход метановых сипов.

Методы исследований: дистанционное акустическое зондирование, математическое моделирование, статистический анализ данных, объектноориентированное программирование, эксперименты. численные Для практической математических моделей реализации использовался интегрированный пакет MatLab 7.0, программное обеспечение сбора, обработки и визуализации акустической информации разрабатывалось в среде Borland C++ Builder 5.0. пространственный анализ данных акустических измерений производился с применением геоинформационной системы ESRI ArcView GIS. Первичная обработка данных многолучевых эхолотов производилась с помощью специализированных программных пакетов Kongsberg Neptune и HYPAC. Для построения батиметрических карт и картирования струйных газовыделений применялось программное обеспечение IVS Fledermaus и GMT.

Материал для исследований. Настоящая работа основана на базе данных ОРХБ с 1989 по 1991 и результатах самостоятельных гидроакустических наблюдений в период 1992 – 2012 гг. в Черном море с использованием научного калиброванного эхолота с расщепленным лучом, а также параметрических и многолучевых акустических систем при непосредственном участии автора. Данные были собраны в 16 научных рейсах, в том числе 12 международных. Общий объем данных наблюдений составил 255 Гбайт. Акустические данные 140 дополняли \approx часов визуальных наблюдений природных струйных газовыделений, проведенных автором с борта обитаемого исследовательского аппарата «Jago» на глубинах 200 – 290 м и с помощью необитаемого роботизированного комплекса «QUEST - 4000» на глубинах 900 - 2100 м. Использовались также литературные данные по газовому составу пузырьков струйных газовыделений В Черном тектоническому море И строению Черноморской впадины.

Научная новизна. Автором диссертации впервые получены следующие результаты:

- Создан банк электронных эхограмм, содержащий информацию о расположении, интенсивности и вертикальной протяженности 5197 газовых факелов в диапазоне глубин от 14 до 2100 м, по которым однозначно идентифицирована 4381 площадка газовой разгрузки дна в Черном море.
- Предложен новый метод детектирования газовых факелов и измерения физических параметров газовых струй с использованием эхолота с расщепленным лучом.
- Установлено, что абсолютное большинство струйных метановых газовыделений в Черном море приурочено к палео-дельтам крупных рек и континентальному склону, пространственно совпадая на многих участках с геодинамическими зонами. Показано, что свыше 98% газовыделений расположено выше фазовой границы стабильности метановых гидратов в Черном море (725 м). В глубоководной части Черного моря струйные газовыделения привязаны, в основном, к районам активного развития грязевого вулканизма и диапиризма.
- Рассчитаны потоки газовой разгрузки в Черном море в диапазоне глубин от 14 до 2100 м с использованием акустических данных и математической модели газообмена между газовым пузырьком и водной средой, основанной на уравнении состояния реальных газов Пенга-Робинсона. Оценено, что

интегральное поступление метана от исследованных в Черном море площадок струйной разгрузки в водный столб составляет 37.2 10⁶ м³ год⁻¹, а эмиссия свободного метана в атмосферу не превышает 4.9 10⁵ м³ год⁻¹.

Практическое значение полученных результатов. Проведенные исследования позволяют уточнить баланс метана в Черном море и оценить региональный вклад в глобальный парниковый эффект. Данные по локализации очагов газовой разгрузки и потоку метана дают представление о явлении струйных газовыделений как экологическом и ресурсном факторе, а также могут использоваться как компонент системы поиска углеводородных месторождений. Разработанное программное обеспечение и методика обработки акустической информации применялись при выполнении научно-исследовательских проектов Института биологии южных морей НАН Украины, Отделения морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины, Института микробиологии РАН, Европейского Сообщества, а также научных организаций Греции, Германии, Швейцарии и Южной Кореи.

Личный вклад соискателя. Соискателем совместно с научным руководителем проводилась постановка задач, обсуждение основных результатов и формулировка выводов.

Соискатель принимал участие в эхо-съемках струйных газовыделений в морских экспедициях, создании базы данных, определении локализации очагов струйной разгрузки, определении потока струйного метана и оценке их ресурсной значимости, выполнял разработку и программную реализацию алгоритмов сбора и обработки акустической информации, математической модели газовых пузырьков, а также решал методические вопросы проведения акустических наблюдений и получения оценок потока метана от струйных газовыделений в водный столб и атмосферу.

Часть работ опубликована в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями: академиком НАН Украины В.Н. Егоровым, академиком НАН Украины Г.Г. Поликарповым, д.б.н. С.Б. Гулиным, к.б.н. М.Б. Гулиным, к.географ.н. Стокозовым Н.А., академиком НАН Е.Ф. Шнюковым, др. Г. Борманом, др. Х. Салингом, др. Л. Наудсом, др. Е. Грейнертом, др. М. Де Батистом, др. Д. МакГиннесом. Соискатель благодарит научного руководителя В.Н. Егорова за совместную плодотворную работу.

В работах, опубликованных с соавторами, личный вклад соискателя заключается в следующем:

- в работах [6, 11] по исследованию пространственного распределения струйных газовыделений в акватории г. Севастополя соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;
- в работах [34, 59, 133] по исследованию пространственного распределения струйных газовыделений в грузинской части Черного моря соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;
- в работах [130, 131] по исследованию приуроченности струйных газовыделений в палео-дельте р. Днепр геоморфологическим особенностям донных осадков соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;
- в работах [2, 84] по исследованию пространственно-временного распределения струйных газовыделений от грязевых вулканов в прогибе Сорокина соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;
- в работе [42] по исследованию пространственного распределения струйных газовыделений в западной части Черного моря соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и

графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;

- в работе [43] по исследованию пространственного распределения струйных газовыделений в прикерченском районе Черного моря соискатель проводил сбор, обработку и анализ акустических данных, выполнял картирование и графическое представление газовых факелов, участвовал в формулировке выводов;
- в работах [7, 49, 122, 148] по исследованию интенсивности разгрузки метановых сипов и характеристик газообмена метановых пузырьков струйных газовыделений с водным столбом соискатель проводил расчетные и графические работы, принимал участие в формулировке выводов;
- в работах [1, 51] по исследованию пространственного распределения потоков струйного метана палео-дельте р. Днепр соискатель занимался подготовкой массивов данных, выполнял расчеты и статистический анализ исследуемых параметров, участвовал в формулировке выводов;
- в работах [8, 9, 10, 75] по оценке обобщенных параметров пространственного распределения потоков струйного метана в Черном море и их средообразующей и экологической роли соискатель занимался подготовкой массивов данных, выполнял расчеты и статистический анализ исследуемых параметров, участвовал в формулировке выводов.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, неоднократно докладывались в ИнБЮМ НАН Украины на заседаниях отдела радиационной и химической биологии, а также на международных и всеукраинских научных конференциях:

- Международный симпозиум "Северо-западная часть Черного моря: уникальная область направления антропогенных изменений прибрежной зоны?", Испра (Италия), 11-13 июня 1998 г.;
- Международная конференция "Метановые сипы, грязевые вулканы и газогидраты в Черном море", Киль (Германия) 6 февраля 2004 г.;

- Международный симпозиум "Метан в донных осадках и водном столбе Черного моря: образование, пути распространения и роль в углеродном цикле", Севастополь (Украина), 17-23 мая 2005;
- FABA Symposium. Fisheries and Aquatic Sciences, Самсун (Турция), 07-09 September 2011,
- Международная конференция «Исследование кромки океана», Париж (Франция) 15-17 сентября 2003;
- 30-я международная конференция программы "Мир в Океане" –
 "Управление океаном и устойчивое развитие: океан и побережья взгляд в будущее", Киев (Украина), 27-30 октября 2003 г.;
- 1-я Генеральная Ассамблея Европейского Геологического Союза, Ницца (Франция) 25-30 апреля 2004;
- 7-я Европейская конференция по гидроакустике, Дельфт (Нидерланды), 5-8 июля 2004;
- Летнее заседание Американского Общества Лимнологии и Океанографии 2005, Сантьяго де Компостела (Испания), 19-24 июня 2005;
- 8-я международная конференция "Газ в морских осадках", Виго (Испания),
 5-9 сентября 2005,
- 10-я международная конференция "Газ в морских осадках", Листвянка (Россия), 6-12 сентября 2010.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 25 работах. Из них: монографий – 1 (в соавторстве); статей в научных журналах – 17; тезисов в сборниках материалов научных конференций – 4; без соавторства опубликовано 4 работы. Количество публикаций в изданиях, включенных в перечень ДАК МОН Украины: «географические науки» – 9. Количество публикаций, включенных в международную наукометрическую базу "SCOPUS" – 5.

Объем и структура диссертации. Общий объем диссертационной работы составляет 152 страницы и включает в себя вступление, 5 разделов, общие

выводы и список использованных источников. Таблицы и рисунки, которые полностью занимают площадь страницы, и список использованных источников составляют 21 страницу. Всего таблиц – 5, рисунков – 65. Список использованных источников содержит 165 наименований, в том числе на иностранных языках – 122.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1. Распространенность явления струйных газовыделений в Мировом океане

Феномен струйных газовыделений связывают с широко распространенными в Мировом океане процессами вертикальной миграции через слои донных осадков газообразных, а также растворенных форм углеводородных соединений, преимущественно метана СН₄ [102], (рис. 1.1). По современным представлениям, на интенсивность миграционного потока метана к пограничному слою дно водный столб влияет активность колоний сульфат-редуцирующих бактерий и метан-окисляющих архей на анаэробных глубинах, а также и аэробных бактерий, способных окислять значительное количество метана [56, 99, 125, 142]. Поэтому метановые сипы, обычно, бывают приурочены к определенным геологическим структурам, фокусирующим поток метана, таким как: зоны сбросовых нарушений и тектонических деформаций, стратиграфические слои, грязевые диапиры [90, 126], а также геоморфологические элементы [134, 135]. В местах выхода из дна газовых струй возникают различные биогеохимические и гидродинамические эффекты, которые могут прослеживаться как на региональном, так и глобальном уровнях [108]. В числе таких эффектов рассматриваются: газообмен между газовыми пузырьками и водной средой [103], транспорт газообразного метана к поверхности моря [78], создание зон апвеллинга и вертикального перемешивания вод [7, 9, 62, 127], вынос из дна бактерий, частиц грунта, а также нефти [54]. В водной среде метан, содержащийся В газовых пузырьках, постепенно всплывающих растворяется И вдоль траектории пузырьков образуется распределенный поток метана в водный столб, который затем включается в физические, химические и биологические процессы трансформации углеродсодержащих соединений.



Рис. 1.1. Глобальное распределение районов, где были зарегистрированы выходы метана из морского дна [100]

В зависимости от глубины дна, начальных размеров, скорости подъема, а также ряда других параметров [64, 112], газовые пузырьки либо полностью растворяются в водной толще, либо достигают поверхности моря, осуществляя прямой выброс в атмосферу метана, одного из важнейших парниковых газов [105]. Таким образом, явление струйных газовыделений представляет собой экологический и средообразующий фактор, обеспечивающий существенно более быстрый, по сравнению с турбулентным переносом, механизм поступления природного метана из литосферы в гидросферу и атмосферу. В связи с угрозой катастрофического изменения климата Земли в результате парникового эффекта в последнее время активно обсуждаются причины колебания содержания метана в

атмосфере на протяжении современного геологического периода, а также и в предшествующие эпохи. При этом вклад струйных газовыделений в общий уровень эмиссии метана в атмосферу оценивается от преобладающего (в ледниковые периоды) до значительного (в межледниковые периоды) [117].

1.2. Изученность струйных газовыделений в Черном море

Черное море, относительно замкнутый бассейн с площадью водного зеркала 423000 км², максимальной глубиной 2212 м и объемом 547015 км³, является крупнейшим на планете анаэробным водоемом [12, 31, 128] и крупнейшим резервуаром растворенного метана [18]. В условиях устойчивой стратификации водной толщи и слабом перемешивании поверхностных и глубинных вод, под расположенным на глубине 90 – 170 м слоем пикноклина в Черном море сформировалась обширная аноксическая зона [98] с чрезвычайно высоким содержанием растворенного метана. Так, концентрация метана в поверхностном слое Черного моря незначительно отличается от величин, типичных для океанических вод (1 - 10 наномоль π^{-1}), возрастая на глубинах свыше 600 м более чем в 1000 раз, до 11 – 12 мкмоль л⁻¹ [5, 94, 141, 152]. По известным представлениям, общее содержание и вертикальное распределение метана в водах Черного моря сохраняется квазистационарным, по крайней мере, на протяжении 30-летнего периода наблюдений, а между поступлением и потреблением метана существует устойчивый баланс [94, 153]. При этом бюджет метана в Черном море продолжает оставаться ключевым вопросом, вызывающим активные дискуссии.

Первое сообщение об обнаружении струйных газовыделений в открытых районах Черного моря было сделано в 1989 г. [18] по результатам исследований в 28 рейсе НИС «Профессор Водяницкий». В дальнейшем акватория Черного моря послужила полигоном для многочисленных исследований, связанных с явлением струйных газовыделений, среди которых следует отметить: анализ локализации, пространственного распределения и экологической роли сипов [1, 7, 8, 26, 27, 39, 42, 74]; изучение геологических условий формирования газовых источников [38, 40, 130]; изучение механизмов бактериального окисления метана и образования карбонатных построек в условиях сероводородного заражения вод [13, 28, 94, 118, 125]; оценка возраста и определение генезиса метана в Черном море [17, 86, 87].

В современных биогеохимических исследованиях признается бесспорным тот факт, что метан в Черном море имеет различное происхождение. Среди возможных механизмов образования метана в Черном море в известных публикациях рассматриваются метаногенез в донных осадках и водном столбе, а также эмиссия метана от струйных газовыделений и газовых гидратов [94, 141, 153]. Кроме того, предполагается, что поступление метана в Черное море уравновешивается его потреблением в результате микробного окисления в анаэробных слоях водного столба и в абиссальных донных осадках, аэробного окисления в поверхностном слое, эмиссии в атмосферу, а также выноса водных масс через пролив Босфор. В настоящее время широко цитируются работы двух групп исследователей, в которых биогеохимическими методами получены оценки общего содержания метана и вкладов отдельных факторов в баланс метана в Черном море.

Так, в работах [29, 82, 95] приводятся данные измерения профилей концентрации метана и интенсивностей его микробного образования и окисления в водном столбе и донных осадках. Согласно этим данным, содержание растворенного метана в анаэробной зоне Черного моря составляет 72.2 Тг (1 Тг = 10^{12} г), а основным источником поступления и основным потребителем метана являются метаногенез (10.1 Тг год⁻¹) и микробное окисление метана (12.4 Тг год⁻¹) в водной толще, соответственно. Вместе с тем, продукция (4.5 10^{-3} Тг год⁻¹) и потребление (4.0 10^{-3} Тг год⁻¹) метана в донных осадках значительно меньше по порядку величин и почти полностью компенсируют друг друга, не оказывая заметного влияния на содержание метана в масштабах всего Черного моря. Поскольку потребление метана в водном столбе лишь частично перекрывается уровнем его микробного образования, существующий дисбаланс в метановом цикле Черного моря авторы работ [29, 82, 95] связывают с наличием дополнительного источника метана – струйных газовыделений из холодных

(биогенных) сипов и грязевых вулканов. В соответствии с расчетами [29, 82, 95], поступление метана от этого источника оценивается величиной 2.3 Тг год⁻¹.

По данным другой группы исследователей [104, 143], потребление метана в Черном море составляет 4.7 Тг год⁻¹ при общем содержании 99 Тг. В отличие от [29, 82, 95], авторы работ [104, 143] утверждают, что микробный метаногенез в водах с большим содержанием сероводорода почти полностью подавляется процессом сульфатредукции, поэтому продукция метана в водном столбе анаэробной зоны при рассмотрении бюджета метана Черного моря может не приниматься во внимание. По мнению авторов [104, 143], в Черном море существуют лишь два значимых источника поступления метана. От главного из них, струйных газовыделений и дестабилизированных газгидратов, в водную толщу Черного моря может вноситься суммарно 3.60 – 5.65 Тг год⁻¹, а продукция метаногенов в донных осадках шельфа и материкового склона оценивается как второстепенный источник метана в Черном море с существенно меньшим вкладом – до 0.35 Тг год⁻¹.

При этом, биогеохимические методы, использованные при составлении упомянутых выше бюджетов метана в Черном море, дают нижнюю оценку мощности струйных газовыделений, поскольку пузырьковый метан лишь после полного растворения в водной среде становится доступным для потребления метанофагами и, соответственно, может учитываться количественно [143]. В таком случае становится вполне очевидным, что эти бюджеты не включают в себя свободный (газообразный) метан, который содержится в пузырьках струйных газовыделений и в случае неполного растворения пузырьков в водном столбе поступает непосредственно в атмосферу.

Одна ИЗ первых попыток решения задачи прямого определения Черном интенсивности метановых газовых струй В море связана С использованием видеонаблюдений, выполненных автономным телевизионным комплексом «MiniRover» при исследовании метановой разгрузки шельфа Грузии [34]. С помощью легководолазов комплекс «MiniRover» позиционировался в местах выхода струйного газа, где также закреплялась измерительная линейка,

которая служила опорной базой для измерения размеров газовых пузырьков и скорости их подъема при обработке видеозаписей. Полученная оценка потока метана от отдельных струй на глубинах 30 – 35 м составила 1.2 – 4.8 л мин⁻¹.

Позднее, в работе [71] были обобщены результаты измерений потока метана, создаваемого струйными газовыделениями в прибрежных районах Болгарии. Измерения проводились аквалангистами с использованием для улавливания пузырьков газа непосредственно над дном воронкообразных приспособлений, подсоединенных к газонакопителям заранее откалиброванных объемов. Всего за период с 1976 по 1991 г. было выполнено 150 таких измерений на глубинах до 20 метров, согласно которым газовый поток в отдельной струе может составлять от 0.28-0.65 до 3.5-5.0 л мин⁻¹. Также было установлено, что в собранных пробах газа содержится 92 – 97% метана, а средний диаметр пузырьков при отрыве от дна составляет 10 мм. С учетом глубины расположения выхода газовых струй по этим данным рассчитывалось процентное соотношение между остаточным количеством метана в пузырьках, достигающих поверхности моря, к общему количеству выделяющегося из дна газообразного метана. Расчеты 1.2), основывались на номограммах (рис. полученных ранее методом математического моделирования процесса газообмена между метановыми пузырьками и водной средой при исследовании эмиссии метана на шельфе Северного моря [101].

Данные измерений и результаты расчетов использовались в работе [71] для определения суммарного потока метана в атмосферу от всех струйных газовыделений на шельфе болгарского сектора Черного моря, количество которых было оценено величиной 25775. Следует отметить, что при оценке численности струйных газовыделений использовалась дополнительные источники информации, включающие в себя, например, «вопросники, распространенные среди рыбаков, дайверов, охотников за морскими моллюсками и др.» [71]. На основании этой информации оценка потока метана в атмосферу на болгарском шельфе (0.03 – 0.15 Тг год⁻¹) была экстраполирована в работе [71] на площадь всей шельфовой части Черного моря. В соответствии с приведенными расчетами,

поток газообразного метана в атмосферу с шельфа Черного моря может достигать 0.36 – 1.61 Тг год⁻¹, значительно превышая общую эмиссию растворенного метана с поверхности водного зеркала Черного моря, составляющую, по разным оценкам, от 0.066 [141] до 0.106 – 0.189 [45] Тг год⁻¹.



Рис. 1.2. Относительная масса газовых пузырьков (в % к их массе в момент отрыва от дна), поднявшихся к поверхности моря с разных глубин [101]

Визуальное обследование струйных газовыделений на аноксических глубинах, превышающих предел достижимости легководолазами, представляется существенно более сложной задачей, для решения которой может потребоваться применение уникальных технических средств. В 1990 г. с борта научной подводной лодки «Бентос-300» впервые осуществлялись наблюдения струйных газовыделений на континентальном склоне северо-западной части Черного моря, а также отбор проб газа и коралловидных карбонатных построек в местах высачивания метана из дна на глубинах 200 – 230 метров.

В 2001 и 2004 гг. подобные же работы проводились с использованием обитаемого исследовательского аппарата «Jago», оборудованного механическими манипуляторами для управления устройствами пробоотбора [125]. В ходе этих работ было выполнено по одному измерению газового потока от 3-х близко расположенных выходов газа со значениями 0.34, 0.46 и 0.90 л мин⁻¹ [66].

Кроме того, в 2007 г. средствами роботизированного подводного аппарата QUEST-4000 было выполнено ограниченное количество измерений потока от глубоководных газовых источников в зоне стабильного существования метана в газогидратной форме. Эти измерения дали значение потока 3.5 л мин⁻¹ для выхода газа, расположенного на глубине 840 м в районе поля «Батуми» [58] и 0.02 – 0.08 л мин⁻¹ для грязевого вулкана «Водяницкий» во впадине Сорокина на глубине 1800 м [148].

Как видно из приведенного обзора литературных данных, контактные методы исследования струйных газовыделений, включающие водолазные работы, применение подводных аппаратов и телевизионных комплексов, позволяют проводить измерение интенсивности лишь отдельных газовых струй в пределах доступных глубин. Однако при изучении роли струйных газовыделений в эмиссию метана в воды Черного моря, а также их вклада в содержание атмосферного метана возникает необходимость в получении интегральных оценок потока газообразного метана на обширных площадях морского дна с глубинами, полностью перекрывающими диапазон встречаемости струйных газовыделений. Основные трудности информационного обеспечения таких оценок связаны с необходимостью решения задач получения данных о пространственном распределении и интенсивности струйных газовыделений и оценки параметров массопереноса метана всплывающими в водном столбе газовыми пузырьками. Поэтому в последнее время возрастает интерес к исследованиям струйных газовыделений методом дистанционного акустического зондирования, позволяющего детектировать звукорассеивающие объекты при сканировании значительных объемов водной толщи в квазинепрерывном режиме [63,123,136].

1.3. Основные предпосылки применения дистанционного акустического метода для исследования струйных газовыделений

Струйные газовыделения (сипы) из морского дна идентифицируются по шлейфам газовых пузырьков, распространяющимся в водном столбе от участков высачивания газа. Для обнаружения струйных газовыделений широко применяется метод эхо-зондирования водной толщи с борта судна. Согласно теоретическим сведениям [63], струи газа являются сильными рассеивателями звука и эффективно детектируются активными гидроакустическими приборами на различных глубинах [39, 46, 70, 74, 88, 124]. Эхо-отклики многочисленных пузырьков газа, перемещающихся под воздействием подъемной силы по направлению к поверхности моря, образуют на эхограммах вытянутые по вертикали графические образы, напоминающие факелы пламени (рис. 1.3).

ile	aveLens v4.55 Help	i - 56b08.db	-		_ 🗆 ×
Ð		Options	Origin Prev	<u>N</u> ext	End
	20.0 m	when the pit			des transie
	40.0 m		A state of the second second second	a straight	× 65 6
	60.0 m	and the state of the state of the	and a second second	Been alt	State of the state of the
	80.0 m			an and a second	1. 2 A 19 A 19
	100.0 m		1월 2019년 1월 2019년 1월 2019년 1월 2019		संग्रही की बाल के
	120.0 m				
	140.0 m				
	160.0 m				
	180.0 m		&		
	200.0 m			1.1	1
	220.0 m			-	
	240.0 m				
	260.0 m				
	280.0 m				
	300.0 m				÷
	320.0 m				- +
	340.0 m			- i - e	11
	360.0 m				
	380.0 m				
	400.0 m				1.2.4
	420.0 m		8 _1234		- 23.3
	440.0 m				1 16
	460.0 m		(<u>14</u>)		
	480.0 m		Y		
	500.0 m				
	520.0 m		- 2 3		- 10 M 1 M
	540.0 m				11247
	560.0 m				<u></u>
	580.0 m		1.2 - 3 - 2 - 2 -		
	600.0 m	lait an	1000 CON		- 18 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19 - 19
	620.0 m	a shart to man	STATISTICS STATISTICS	1.1	
	640.0 m	- and a second	A Agon one	Site-	
	660.0 m			144 C	
	680.0 m			X6V	Sile-
			<u> 2018: Vi</u>	<u> </u>	136324

Рис. 1.3. Эхограмма струйных газовыделений на материковом склоне Черного моря С особой наглядностью это сравнение применимо к цветным эхограммам сипов, где для кодирования высокого уровня эхо-сигнала используются оттенки красного цвета. В научной литературе струйные газовыделения часто упоминаются как «газовые факелы» («gas flares») или «акустические плюмажи» («acoustic plumes») [57, 88, 107, 111, 124, 150].

На ранних этапах исследований представление результатов эхо-съемки струйных газовыделений ограничивалось регистрацией эхограмм на бумажные носители. По записям эхограмм можно проводить детектирование сипов, а также феноменологический анализ газовых факелов для оценки размеров газовыделений, средней скорости и высоты подъема газовых струй [26]. Вместе с тем, метод дистанционного акустического зондирования может применяться для получения количественных характеристик газового потока, образованного струйными газовыделениями [8, 19, 47, 136]. Современные эхолоты, относящиеся к категории научных, оснащаются чувствительными антеннами с узкой диаграммой направленности, прецизионными приемно-передающими трактами, высокоскоростными аналого-цифровыми преобразователями и каналами передачи данных в цифровой форме и обладают признаками цифровых измерительных приборов.

Один из возможных подходов к использованию акустического метода для исследования струйных газовыделений был показан в работе [7], в которой была выполнена оценка потока метана из дна в водный столб на шельфе северозападной части Черного моря. Акустические наблюдения в этой работе проводились с использованием калиброванного эхолота с расщепленным лучом SIMRAD EK-500, обеспечивающего возможность измерения абсолютных значений коэффициента объемного обратного рассеяния s_v и сечений обратного рассеяния σ_{bs} газовых пузырьков в струйных газовыделениях. По данным измерений σ_{bs} определялись размеры газовых пузырьков и, соответственно, их объем. Количество газовых пузырьков, регистрируемых в придонном слое эхо-интегрирования, рассчитывалось по отсчетам эхо-интегратора, осредненных по маршруту судна. Средняя скорость вертикального переноса объема газа,

содержащегося в пузырьках, оценивалась по углу наклона различимых на эхограммах газовых струй. Исходя из полученных данных, авторы [7] вычисляли поток метана по формуле:

$$F = \overline{\rho vs} Am, \qquad (1.1)$$

где ρ – средняя плотность распределения газовых пузырьков в придонном слое эхо-интегрирования, м⁻³; \bar{v} – осредненный объем газовых пузырьков, м³; \bar{s} – средняя скорость подъема газовых пузырьков, м с⁻¹; A – площадь обследованного полигона, м², m – относительное объемное содержание метана в газовых пузырьках.

Продолжительность интервала осреднения в работе [7] выбиралась достаточно большой, так, чтобы эхо-интегратор суммировал отклики от многих газовых факелов, озвученных эхолотом. При этом газовые факелы пересекали озвученный объем случайным образом, и эхо-сигнал формировался в различных областях звукового луча. Рассеяние звука на газовых факелах предполагалось эргодическим процессом, позволяющим считать, в первом приближении, суммарный эхо-сигнал образованным случайно и равномерно распределенными во всем озвученном объеме звукорассеивателями, как того требуют условия применения метода эхо-интегрирования [63, 158].

Другие подходы к использованию акустического метода расширили диапазон возможных оценок потока струйного метана в Черном море. В табл. 1.1 приведены известные оценки потока метана в результате газовой разгрузки дна Черного моря, полученные с использованием акустического метода.

НИК Я,		A,	Интенсивность сипов ¹		Газовая разгрузка морского дна ¹	
Первоисточ		Акватори площадн	Поток (м ³ сут ⁻¹) или плотность потока (м ³ м ² сут ⁻¹)	Метод определения	Поток (м ³ год ⁻¹)	Метод определения
[7]	Локальное газовыление на	шельфе северо- западной части Черного моря	0.2 м ³ сут ⁻¹	Гидроакустические наблюдения для оценки размерного состава и скорости всплытия пузырьков, метод эхо-интегрирования для оценки объемной плотности пузырьков в сипе.	_	_
[8]	Район газовой раз- гиузки пна в запат-	ной части Черного моря площадью 6689 м.миль ² .	26 10 ⁻⁵ –33.8 10 ⁻³ м ³ м ² сут ⁻¹ ; средний по площадке: 26.2 10 ⁻⁵ м ³ м ² сут ⁻¹	Гидроакустические наблюдения для оценки размерного состава и скорости всплытия пузырьков, метод эхо-интегрирования для оценки объемной плотности пузырьков в сипе.	2.2 10 ⁹	Детектирование газовых шлейфов акустическим методом при подсчете сипов; экстраполяция плотности потока от локальных газовыделений на площадь акватории

Оценки потоков метановой разгрузки дна в Черном море

Таблица 1.1.

		Продолжение таблицы 1.1.			
1	2	3	4	5	6
[19]	Газовыделеления на шельфе северо- западной части Черного моря	0.99 – 11.9 м ³ сут ⁻¹ ; «Групповой факел» 3400 м ³ сут ⁻¹	Гидроакустические наблюдения для оценки размерного состава и скорости всплытия пузырьков, метод эхо- интегрирования для оценки объемной плотности пузырьков в сипе		
[23]	Локальное газовыделение на континентальном склоне Черного моря	77.8 10 ⁶ м ³ сут ⁻¹	По форме эхограммы подводного газового факела		

¹ все значения потоков приведены к атмосферному давлению

Интересно, что значения потока метана от отдельных газовых источников в таблице 1.1, практически, совпадают в большинстве работ независимо от метода получения оценки и близки к приведенным выше результатам прямых измерений. Исключение составляет работа [23], в которой поток метана над грязевым вулканом был оценен на 6 порядков выше по сравнению, например, с данными работы [148], в которой при исследовании грязевого вулкана Водяницкий во впадине Сорокина применялись видеонаблюдения с помощью автономного подводного аппарата.

Такое значительное расхождение позволяет предположить, что в работе [23] использовался некорректный подход к интерпретации данных акустических наблюдений, в частности, интерпретация формы газовых факелов. Наблюдения показывают, что «эхографические газовые факелы» являются лишь «акустическими образами» реальных струйных газовыделений, физические размеры которых бывает затруднительно оценить по эхограммам, как это иллюстрируется рис. 1.4.



Рис. 1.4. а) Эхограмма, записанная на скорости судна 1.9 узлов при детектировании газового факела эхолотом Parasound с рабочей частотой 18 кГц и номинальной шириной диаграммы направленности 4⁰. b) Фотография того же самого факела, полученная при определении потока из газового источника с

помощью автономного подводного аппарата «QUEST – 4000». Фотография является собственностью MARUM, University of Bremen

На представленном рисунке правее газового источника виден манипулятор с пластиковым мешком для улавливания газовых пузырьков, имеющий диаметр 19 см и объем 5.5 л. Мешок заполнялся газом, в среднем, за 1 м 35 с, т.е. расход газа *in situ* составлял, приближенно, 3.5 л/мин [58]. Таким образом, при горизонтальном размере основания газового факела на эхограмме 120 м реальный выход газа имеет в поперечнике, приближенно, лишь 10 см, что, примерно, в 1200 раз меньше кажущихся размеров газового факела на эхограмме рис. 1.4. Поэтому при интерпретации формы газовых факелов в единицах плотности газового потока возникают методические ошибки, если значения плотности оцениваются отношением потока к площади сечения акустического газового факела, поскольку последняя величина зависит от скорости движения судна и настроек эхолота, таких, например, как коэффициент усиления и минимальный детектируемый уровень эхо-сигнала. Абсолютные величины таких ошибок возрастают в случаях, когда реальные размеры выходов газа значительно меньше размеров звукового луча.

Между тем, подводные видеонаблюдения в Черном море, выполненные с использованием автономного телевизионного комплекса «MiniRover» [74], подводной лодки «Бентос» [28] и обитаемого исследовательского аппарата «Jago» [125], показали, что выходы струйного газа занимают, в большинстве случаев, компактные участки морского дна площадью от десятков квадратных сантиметров до метров, отстоящие друг от друга на значительные расстояния.

Дискретный характер пространственного распределения природных сипов отмечают также авторы работы [149], обнаружившие при проведении акустических наблюдений в Охотском море в 2002 г, что сечение газового факела часто оказывается существенно меньшим в поперечнике, нежели луч антенны эхолота. При озвучивании таких факелов эхо-сигнал формируется не во всем импульсном объеме, а лишь в ограниченной его части, следовательно, в этих случаях не выполняется одно из наиболее строгих условий применения метода эхо-интегрирования.

Вместе с тем, результаты лабораторных экспериментов по акустическому детектированию газовых струй свидетельствуют о линейной зависимости между уровнем эхо-сигнала и газовым потоком в широком диапазоне значений интенсивности потока [83], что создает предпосылки для разработки методов регистрации струйных газовыделений и оценки потока струйного метана акустическим методом при учете особенностей рассеяния звука на газовых факелах.

1.4. Формулировка задачи оценки потоков струйного метана

В настоящей диссертационной работе струйные газовыделения рассматриваются как отдельные объекты, состоящие из собственно участка выхода газа на морском дне и газового факела (рис. 1.5).

С каждым таким объектом связываются три составляющие индивидуального потока метана [48, 49]:

начальный поток Ф₀, определяющий поступление метана с пузырьками из дна в водный столб;

– распределенный поток Ф_w в водный столб от газового факела,
 возникающий вследствие газообмена пузырьков с окружающей водой по мере их
 подъема по направлению к поверхности моря;

поток метана в атмосферу Ф_a, создаваемый достигшими поверхности моря пузырьками,

причем, зависимость между составляющими потока метана имеет следующий вид:

$$\boldsymbol{\Phi}_{0} = \boldsymbol{\Phi}_{w} + \boldsymbol{\Phi}_{a} \tag{1.2}$$



Рис. 1.5. Составляющие потока метана от струйного газовыделения: Φ_0 – начальный поток, Φ_w – поток растворенного метана в водный столб, Φ_a – поток газообразного метана в атмосферу

Примененный в настоящей работе подход к оценке потока метана основывается на гипотезе о линейной зависимости между составляющими потока метана и продуктивностью сипа N (1/м), комбинированным параметром, характеризующим частоту поступления газовых пузырьков в водный столб и численно равным количеству газовых пузырьков, содержащихся в придонном слое водного столба над сипом. Действительно, если Δt – средний период времени между моментами отрыва пузырьков от дна и s_0 – средняя начальная скорость подъема пузырьков, то среднее расстояние между пузырьками в тонком придонном слое составляет $\Delta h = s_0 \Delta t$, а оценкой Δh может служить отношение толщины придонного слоя к N, поэтому, $N = 1/s_0 \Delta t$. Использование параметра удобно тем, что его можно оценивать дистанционным акустическим методом, что дает огромные преимущества перед контактными методами в доступности, скорости и стоимости. Соответственно, для сипа продуктивностью N оценки

составляющих потока метана могут быть выражены следующими соотношениями:

$$\boldsymbol{\Phi}_0 = N \cdot \overline{\boldsymbol{s}_0} \cdot \overline{\boldsymbol{m}_0} , \qquad (1.3)$$

$$\boldsymbol{\Phi}_{w} = N \cdot \int_{0}^{H_{0}} \overline{s(h)} \cdot \frac{\partial \overline{m(h)}}{\partial h} \cdot dh, \qquad (1.4)$$

$$\boldsymbol{\Phi}_{a} = \boldsymbol{\Phi}_{0} - \boldsymbol{\Phi}_{w}, \tag{1.5}$$

где $\overline{s_0}$ – средняя начальная скорость подъема пузырьков в придонном слое; $\overline{m_0}$ – среднее начальное содержание метана в пузырьках придонного слоя; $\overline{s(h)}$ – средняя скорость подъема пузырьков в водном столбе в зависимости от глубины; $\partial \overline{m(h)}$ – среднее изменение содержания метана в пузырьках в водном столбе в зависимости от глубины.

уточнить, ЧТО Необходимо упрощенные соотношения (1.3),(1.4)определяют потоки метана идеальных струй, состоящих из пузырьков одного размера. Для реальных струй необходимо получить статистические данные о размерах пузырьков в струях, провести частотный анализ распределения пузырьков и использовать средневзвешенные значения соответствующих параметров для размерных групп (классов) пузырьков с весами, соответствующими их частотному распределению. Описание подобных расчетов приведено в разделе 4.3.

Таким образом, параметры начального потока (1.3) могут быть определены по данным акустических измерений в тонком придонном слое водного столба, а для оценки потока растворенного метана в водный столб (1.4) и потока газообразного метана в атмосферу (1.5) необходимо определить лишь динамические характеристики пузырьков струйных газовыделений $\overline{s(h)}$ и $\frac{\partial m(h)}{\partial h}$. При этом, наблюдения за изменение относительного содержания метана в газовых пузырьках по мере их удаления от источника газовыделения в природных условиях крайне затруднены, однако этот параметр поддаются оценке при определенных допущениях в отношении процесса газообмена между жидкой и газовой фазами.

1.5. Физические допущения при рассмотрении газообмена между жидкой и газовой фазами

Можно представить, что к стенке пузырька примыкают тонкие неподвижные пограничные слои газа и воды [61, 68, 76, 116], как показано на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Пограничные слои между газовой и жидкой фазами

Кроме того, можно предположить, что стенка пузырька газопроницаема и газообмен между пузырьком и водным столбом обеспечивается диффузией газа в

пограничных слоях. Согласно I-му закону Фика, установившийся поток газа через единичную поверхность тонкого слоя жидкости или газа F (моль см⁻²c⁻¹) определяется градиентом концентрации газа в слое ΔC (моль см³) и толщиной слоя δ (см):

$$F = \frac{D}{\delta} \Delta C, \qquad (1.6)$$

где $D(cm^2c^{-1})$ – коэффициент диффузии газа в слое.

Отношение $\frac{D}{\delta}$ в (4.1), обычно, рассматривается как единый параметр, коэффициент массопереноса *k* (см сек⁻¹). Газовый поток через пограничные слои:

$$F = k_G (C_G - C_{Gl}) = k_L (C_{LI} - C_L), \qquad (1.7)$$

где k_G и k_L коэффициенты массопереноса в газовой и жидкой фазах, соответственно.

Если стенка пузырька не препятствуют газообмену, между концентрацией газа в пограничных слоях воды и газа существует баланс:

$$C_{GI} = H^* C_{LI}, \tag{1.8}$$

где *Н*^{*} – безразмерный коэффициент Генри.

Комбинируя (1.7) и (1.6), получим:

$$F = \frac{k_L k_G H^*}{k_L + k_G H^*} \left(\frac{C_G}{H^*} - C_L\right), \qquad (1.9)$$

Выражение, вынесенное за скобки правой части уравнения (1.9), является общим коэффициентом массопереноса *К* между газовой и жидкой фазами, причем:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G H^*}.$$
(1.10)

Большинство газов слабо растворяются в воде, поэтому коэффициент Генри для них существенно больше 1. Кроме того, $k_G >> k_L$, поскольку коэффициент диффузии газов в газовой фазе на 3 – 4 порядка выше, чем в жидкой фазе, поэтому

$$\frac{1}{K} \approx \frac{1}{k_L},\tag{1.11}$$

т.е. диффузия в пограничном слое газовой фазы не оказывает влияния на газообмен между газовым пузырьком и водным столбом.

В таком случае, умножив (1.9) на площадь поверхности пузырька $S_B = 4\pi r^2$, используя (1.11) и размерную форму коэффициента Генри $H = 55.56 H^* R T$ (атм л моль⁻¹), где R – универсальная газовая постоянная 0.082 (л атм моль⁻¹ K⁻¹) и T – температура K⁰, можно получить выражение для изменения содержания газа в пузырьке $\frac{\partial m}{\partial t}$ (моль сек⁻¹):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_L 4\pi r^2 \left(C_L - \frac{P_B}{H}\right), \qquad (1.12)$$

где r – эквивалентный радиус пузырька (см) и P_B – парциальное давление газа в пузырьке (атм).
Поскольку размеры пузырька и давление газа в пузырьке меняются с глубиной, то, согласно уравнению состояния идеальных газов (IGEOS):

$$P_B V_B = m R T, \tag{1.13}$$

где V_B – объем пузырька (см³); $P_B = P_A + \rho_W gz + 2\frac{\sigma}{r}$; P_A – атмосферное давление (атм); ρ_W – плотность морской воды (г см⁻³); g – гравитационная постоянная 9.908 м сек⁻²; z – глубина (м), σ – поверхностное натяжение (дин см⁻¹).

С учетом формулы расчета объема пузырька $V_B = (4/3)\pi r^3$ уравнение (1.13) приводится к виду

$$\frac{\partial r}{\partial t} = r \frac{3RT \frac{k_L}{r} (C_L - \frac{P_B}{H}) + \rho_W g v_B}{3(P_A + \rho_W g z) + 4 \frac{\sigma}{r}}, \qquad (1.14)$$

где $v_B = -\frac{\partial z}{\partial t}$ скорость подъема пузырька (см сек⁻¹).

Для многокомпонентного газового состава пузырька в уравнениях вида (1.12) вместо *m*, k_L , C_L , *H*, P_B следует использовать специфические для каждой газовой компоненты значения m_i , k_{Li} , C_{Li} , H_i , P_{Bi} , соответственно, а также соотношения: $m = \sum_{i}^{N} m_i$, $P_{Bi} = P_B \frac{m_i}{m}$ и $P_B = \sum_{i}^{N} P_{Bi}$ (закон Дальтона), где N – количество различных газовых компонентов в пузырьке.

Выводы к разделу 1

1. Явление струйных газовыделений представляет собой экологический и средообразующий фактор, обеспечивающий существенно более

быстрый, по сравнению с турбулентным переносом, механизм поступления природного метана из литосферы в гидросферу и атмосферу.

- Контактные методы исследования струйных газовыделений, включающие водолазные работы, применение подводных аппаратов и телевизионных комплексов, позволяют проводить измерение интенсивности лишь отдельных газовых струй в пределах доступных глубин.
- При использовании метода дистанционного акустического зондирования для получения количественных характеристик струйных газовыделений необходимо учитывать особенности рассеяния звука.
- 4. На основании литературных данных и собственным наблюдениям предложен подход к оценке потоков струйного метана, согласно которому параметры начального потока могут быть определены по данным акустических измерений в тонком придонном слое водного столба, а для оценки потока растворенного метана в водный столб и потока газообразного метана в атмосферу необходимо определить дополнительно лишь динамические характеристики пузырьков струйных газовыделений – скорость всплытия и скорость изменения содержания метана в зависимости от глубины.
- 5. Для определения динамических характеристик пузырьков струйных газовыделений может быть применена система дифференциальных уравнений, эмулирующая основные свойства пузырьков.

РАЗДЕЛ 2

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУЙНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОБРАБОТКЕ АКУСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

2.1. Оборудование для исследования струйных газовыделений

Впервые специализированное программное обеспечение для сбора и обработки акустической информации, получаемой при исследовании струйных газовыделений с помощью эхолота SIMRAD EK-500, было применено в 54-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (1999 г.). Впоследствии в это программное обеспечение был внесен ряд изменений, существенно расширивших его функциональные возможности. Кроме того, разработаны также версии, включающие в себя интерфейсные модули к эхолотам ATLAS PARASOUND, EAGLE SEA CHARTER 480 DF и SIMRAD EK-60.

Эхолот ЕК-500 оборудован двумя подкильными антеннами (38 кГц с расщепленным лучом) и 120 кГц, прецизионными измерительными каналами, встроенной микро-ЭВМ, устройствами отображения эхограммы в реальном масштабе времени, а также каналами связи с ЭВМ для передачи данных. Блоксхема установленного на НИС «Профессор Водяницкий» акустического комплекса приведена на рис. 2.1.

Необходимо отметить, что стандартные алгоритмы эхолота настроены для решения задач рыбопоисковых исследований и не учитывают особенностей, встречающихся при исследовании струйных газовыделений. Поэтому при проведении исследований струйных газовыделений эхолот служил лишь инструментом для измерения параметров акустического сигнала, данные измерений регистрировались на выходе высокоскоростной линии ETHERNET, а вся обработка данных производилась на удаленной ЭВМ по алгоритмам собственной разработки.

Программное обеспечение разработано на языке Borland C++ и состоит из 2-х отдельных компонентов – программы регистрации SimFlow и программы обработки данных WaveLens.



Рис. 2.1. Блок-схема акустического комплекса, установленного на НИС «Профессор Водяницкий»

Программа SimFlow имеет упрощенный интерфейс и управляет приемом данных от эхолота, поступающих по каналу ETHERNET в соответствии с TCP/UDP. Вся информация передается протоколом единым потоком В асинхронном режиме неделимыми порциями (пакетами), снабженными идентификаторами типа пакета. Программа производит контроль целостности принятых пакетов и, в зависимости от типа пакета, сохраняет информацию в соответствующем файле на жестком диске ЭВМ.

Для отображения и цифровой обработки акустических данных разработана программа WaveLens (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Главное (а) и вспомогательные окна программы WaveLens: б – контрольное окно, раскрытое на группе команд настройки эхограмм; в -карта района исследований с изображенным маршрутом судна

Алгоритм программы WaveLens основан на использовании интерактивной эхограммы, которая обеспечивает доступ к акустических данным посредством

a)

простых манипуляций мышью и клавиатурных комбинаций при индексном соответствии между точками (пикселями) эхограммы и отсчетами эхо-сигнала.

Цветовая палитра эхограмм кодируется в зависимости от уровня эхосигнала и может настраиваться для получения наиболее контрастных изображений и уверенного детектирования струйных газовыделений. С помощью графического интерфейса эхограммы могут вызываться различные процедуры обработки данных, позволяющие детализировать свойства объекта исследований [50].

2.2. Особенности акустического детектирования газовых факелов

При ограниченных размерах локальных газовыделений акустическое детектирование газовых факелов происходит в условиях пространственного разрешения, т. е. при попадании в озвученный эхолотом объем не более одного факела, что вызывает обусловленные направленным действием антенны эхолота эффекты, изображенные схематично на рис. 2.3.

На приведенном рисунке видно, что, во-первых, уровень эхо-сигнала в каждый момент времени зависит от величины углового отклонения факела по отношению к акустической оси антенны эхолота из-за неравномерной чувствительности антенны в пределах диаграммы направленности (изменение чувствительности обозначено фигурой со сплошной светлой заливкой). Вовторых, даже в том случае, когда на эхограмме вполне отчетливо различается изображение факела, его реальное географическое положение может отличаться от местоположения центра антенны эхолота (след факела в луче антенны обозначен фигурой, закрашенной черным цветом). Все рассуждения в этом абзаце относятся к тонкому придонному слою (на эхограмме рис. 2.3 помечен прямоугольником), в пределах которого выполняется интегрирование эхо-сигнала для оценки интенсивности источника газовых струй.

В самом деле, интенсивность эхо-сигнала от одиночной акустической цели, находящейся в озвученном объеме, выражается соотношением [155]:

$$P_{r} = P_{t}G(a, f) \frac{10^{-\alpha r}}{4\pi r^{2}} \sigma_{bs} \frac{10^{-\alpha r}}{4\pi r^{2}} \frac{\lambda^{2}}{4\pi} G(a, f), \qquad (2.1)$$

где P_t и P_r интенсивность излучаемого и принимаемого эхо-сигнала, соответственно; σ_{bs} сечение обратного рассеяния акустической цели; G(a, f)чувствительность антенного преобразователя в направлении на цель как функция углового отклонения от оси антенны поперек и вдоль судна, соответственно; rрасстояние до цели; α коэффициент затухания звука при распространении; λ длина волны.



Рис. 2.3. Схема акустического детектирования пространственно разрешенного факела. h – курс судна, N – направление на север, *lat0, lon0* – географические координаты центра звукового луча, *lat, lon* – действительные координаты сипа, *a*, *f* - углы направления на факел, отсчитываемые от центра

антенны поперек и вдоль судна, соответственно. Диаграмма направленности антенны эхолота показана заштрихованной фигурой. Остальные обозначения объясняются в тексте

Используя выражение $K = P_t (\frac{10^{-\alpha r}}{4\pi r^2})^2 \frac{\lambda^2}{4\pi}$, соотношение (2.1) можно переписать в более компактном виде:

$$P_r = KG^2(a, f)\sigma_{bs}.$$
(2.2)

Поскольку прямой зондирующий сигнал эхолота представляет собой импульсную звуковую посылку, то при формировании эхо-сигнала, фактически, происходит интегрирование по всему импульсному озвученному объему dV, что выражается следующей зависимостью:

$$P_{r} = K \int_{V} G^{2}(a, f) s_{v} dV, \qquad (2.3)$$

где dV предполагается состоящим из элементарных малых объемов ∂V ; s_v – коэффициент объемного обратного рассеяния, определяемый отношением силы эхо-сигнала от содержащихся в объеме ∂V звукорассеивателей $\partial \sigma_{bs}$ к этому объему, т.е. $s_v = \partial \sigma_{bs} / \partial V$; *a* и *f* задают направление из точки посылки на элементарный объем ∂V .

Ввиду малости поперечного сечения газового факела, по крайней мере, в его нижней части, $s_v = 0$ везде в озвученном объеме придонного слоя, кроме содержащего пузырьки небольшого объема ∂V , где s_v принимает значение s_{vs} . Обозначая среднюю чувствительность антенны в пределах объема ∂V величиной $\overline{G}^2(a_s, f_s)$, можно преобразовать (2.3) к следующему виду:

$$P_r = K\overline{G}^2(a_s, f_s)s_{vs}\partial V \tag{2.4}$$

Величина $s_{vs}\partial V$, по определению [63], равна сумме сечений обратного рассеяния всех содержащихся в объеме ∂V акустических целей и при их случайном и равномерном распределении в этом объеме пропорционально количеству пузырьков, выделяющихся из сипа:

$$s_{vs}\partial V = n\overline{\sigma}_{bs}, \qquad (2.5)$$

где *n* и σ_{bs} – соответственно, количество и среднее сечение обратного рассеяния пузырьков в озвученном объеме, поэтому

$$P_r = K\overline{G}^2(a_s, f_s)n\overline{\sigma}_{bs}.$$
(2.6)

Соотношение (2.5) показывает в явной форме, что уровень эхо-сигнал от газового факела малых поперечных размеров зависит от звукорассеивающей способности пузырьков $\overline{\sigma}_{bs}$, их количества *n* и чувствительности антенного преобразователя $\overline{G}^2(a_s, f_s)$ в направлении на факел.

С другой стороны, соотношение (2.6) позволяет определять звукорассеивающую способность газового факела $n\overline{\sigma}_{bs}$ по данным измерения амплитуды эхо-сигнала P_r , если заранее известна чувствительность антенного преобразователя в направлении на цель $\overline{G}^2(a_s, f_s)$. Эта задача существенно упрощается при использовании антенн с расщепленным лучом [123]. В силу конструктивных особенностей, такие антенны могут детектировать как давление, так и направление распространения обратного звукового сигнала, устраняя благодаря этому неопределенность с положением акустической цели в луче антенны эхолота.

2.3. Детектирование газовых факелов эхолотами с расщепленным лучом

Диаграмма направленности калиброванных антенн с расщепленным лучом является паспортной характеристикой и, в частности, для антенн производства фирмы SIMRAD аналитическое выражение для $G^2(a, f)$ в логарифмической форме является квадратичной зависимостью [155]:

$$10\log(G^{2}(a, f)) = (6((a/\varphi)^{2} + (f/\psi)^{2} - 0.18(a/\varphi)^{2}(f/\psi)^{2}))^{-1}$$
(2.7)

где ф и ψ полуширина диаграммы направленности по уровню -3 дБ по направлению поперек и вдоль судна, соответственно.

Антенна с расщепленным лучом разделена на 4 части, которые функционируют согласованно при излучении зондирующего импульса и независимо при детектировании эхо-сигнала. Принцип действия антенны с расщепленным лучом иллюстрируется рис. 2.4. Символами *a*, *b*, *c* и *d* на рис. 2.3а обозначены пространственно разнесенные приемники антенны. Положение акустической цели (изображена в виде сферы) в луче антенны эхолота однозначно определяется углами ϕ и θ между направленным на цель вектором и сечениями звукового луча поперек и вдоль судна, соответственно. Углы ϕ и θ рассчитываются по разности фаз эхосигнала, принятого различными участками антенны.

На рис. 2.46 схематично изображено сечение антенны, где отмечены приемники *с* и *b*, а также центр антенны *O*. Расстояния *cO* и *bO* одинаковы и равны *g*. Для простоты предполагается, что акустические цели (газовые пузырьки) размещаются в той же плоскости.



Рис. 2.4. Принцип действия антенны с расщепленным лучом: а) общая схема (воспроизведена из [123]); б) схема пеленгования газового пузырька. Пояснения приводятся в тексте

Если обозначить расстояние от центра антенны O до одиночной акустической цели R_0 , а угловое отклонение этой цели от оси антенны φ , то пространственные фазы эхо-сигнала, детектируемого приемниками c и b, можно выразить в приближении плоской волны Фраунгофера соотношениями

$$R_c = \frac{2\pi}{\lambda} (2R_0 + g\sin(\varphi))$$
(2.8a)

И

$$R_b = \frac{2\pi}{\lambda} (2R_0 - g\sin(\varphi)), \qquad (2.86)$$

соответственно, где λ – длина волны.

С учетом (2.8а, б), фазовый сдвиг между звуковыми волнами на входе приемников *с* и *b* составит

$$\Delta \Phi = (R_c - R_b) = \frac{2\pi}{\lambda} 2g \sin(\varphi), \qquad (2.9)$$

откуда может быть определено угловое отклонение цели от оси антенны φ :

$$\varphi = \arcsin(\frac{\Delta \Phi \lambda}{4\pi g}). \tag{2.10}$$

Однако струйные газовыделения представляют собой, в общем случае, не одиночные, а множественные цели. Вопрос о детектировании направления на множественные цели с помощью антенн с расщепленным лучом вызывал неоднозначные трактовки. Так, в работе [120] получено, что при детектировании рыбной стаи углы ϕ и θ на выходе антенны с расщепленным лучом не указывают на направление стаи, а варьируют случайным образом. Причиной этому называется интерференция между многочисленными эхо-откликами рыб внутри стаи, в результате чего на вход антенного преобразователя поступает сложная комбинация первично и вторично рассеянных эхо-сигналов. Однако метановые сипы являются существенно отличными от рыбных стай акустическими целями – они компактнее в горизонтальном направлении, а газовые пузырьки имеют более простую форму со значительно меньшими размерами, чем рыбы.

В реальных струйных газовыделениях, согласно материалам видеонаблюдений, истечение пузырьков из дна моря может иметь пульсирующий характер, пузырьки движутся в воде по сложным винтообразным траекториям при совпадающем генеральном направлении – от дна к поверхности моря, а их форма, размеры и скорость подъема эволюционируют под воздействием ряда различных факторов. Поэтому газовые факелы рассматривались в настоящей работе как совокупность дискретных звукорассеивателей, расположенных в пространстве почти случайным образом.

Вместе с тем, допускалось наличие в эхо-сигнале, помимо случайной, также и когерентной составляющей. Как показали акустические наблюдения струйных газовыделений, когерентные участки эхо-сигнала могли появляться спорадически в различных частях газовых факелов – у основания, в средней, а также верхней части, где селективность пузырьков проявляется наиболее отчетливо – мелкие пузырьки отстают при подъеме от крупных и разносятся течением в сторону от стрежня потока всплывающих пузырьков. Осреднение последовательностей углов ф и θ , соответствующих таким участкам, позволяло получать статистические ряды величин углов, которые проецировались на горизонтальной плоскости в виде «дорожки», интерпретируемой как след газового факела в луче антенны эхолота (рис. 2.5в). При этом, в данных эхо-интегрирования не наблюдалось значимых флуктуаций, которые могли бы свидетельствовать о преобладании когерентной составляющей в сигнале обратного рассеяния OT струйных газовыделений (рис. 2.5б).



Рис. 2.5. Анализ эхо-сигнала от сипа при пересечении им озвученного объема. а) эхограмма на частоте 38 кГц. Область интегрирования отмечена прямоугольником; б) точками изображены усредненные значения силы объемного обратного рассеяния SV, линия – график квадратичной регрессии; в)

последовательность определенных антенной с расщепленным лучом значений углов ϕ и θ

Вследствие этого, расчеты продуктивности сипов ограничивались первым приближением теории рассеяния, в соответствии с которым коэффициент объемного рассеяния равен средней сумме сечений рассеяния отдельных рассеивателей, находящихся в единице объема, согласно (2.5).

Для полноты изложения следует отметить, что в особых случаях, когда близкорасположенные сипы не разрешаются по-отдельности эхолотом и образуют обширные поля, размеры которых превышают сечение звукового луча, интенсивность эхо-сигнала может быть определена иным способом. При условии, что весь импульсный озвученный объем заполнен случайно и равномерно распределенными звукорассеивателями, коэффициент объемного обратного рассеяния s_v в (2.3) можно полагать постоянной величиной и поэтому вынести изпод знака интеграла. Элементарный объем dV может быть представлен цилиндром длиной 1/2с τ , площадь торцевой поверхности которого составляет $r^2 d\Omega$, где c – скорость звука, τ – длительность импульса и $d\Omega$ – охватывающий объем dV элементарный телесный угол с вершиной в источнике звукового сигнала. В свою очередь, интеграл $\int_{4\pi} G^2(a, f) d\Omega$ можно интерпретировать как

ширину комбинированной характеристики направленности излучателя и приемника звукового сигнала и заменить величиной Ψ – телесным углом раскрыва идеальной характеристики направленности, в пределах которого чувствительность антенны эхолота условно постоянна и равна 1. С учетом произведенных замен, соотношение (2.3) может быть выражено в следующей форме:

$$P_r = K \frac{c\tau}{2} r^2 \Psi s_v \,. \tag{2.11}$$

Можно показать, что (2.6) и (2.11) связаны соотношением:

$$N\overline{\sigma}_{bs} = \frac{s_v r^2 \Psi}{\overline{G}^2(a_s, f_s)}.$$
(2.12)

где *N* – количество пузырьков, приходящихся на 1 погонный метр высоты газового факела.

Соотношение (2.12) можно рассматривать как модификацию метода эхоинтегрирования, позволяющую получать оценки продуктивности струйных газовыделений N [51]. Статистические свойства таких оценок при случайном положении в звуковом луче источников газовыделений различных размеров были исследованы в численных экспериментах с разработанной имитационной моделью рассеяния звука на факелах струйных газовыделений.

2.4. Анализ эффективности использования моделей точечного и объемного рассеяния звука для оценки продуктивности струйных газовыделений

Рассматриваемая в модели двумерная схема взаиморасположения звукового луча и газовыделяющего участка приведена на рис. 2.6. Для упрощения расчетов предполагалась, что антенна эхолота закреплена неподвижно в точке с $(lat_0,$ lon_0). а газовыделяющий географическими координатами участок перемещается прямолинейно со скоростью движения судна V по траекториям, параллельным направлению S-N и отстоящим от центра луча на различные расстояния. Диаграмма направленности антенны на прием и излучение $G^2(a, f)$ описывалась той же формулой (2.7), что применяется для антенн с расщепленным лучом производства формы SIMRAD. Площадь звукового луча S₀ определялась по значениям эквивалентной ширины диаграммы направленности антенны Ψ и глубины H как $H^2 \Psi$. Соответственно, радиус звукового луча R_0 составлял $H\Psi^{0.5}\pi^{-0.5}$



Рис. 2.6. Двумерная схема взаиморасположения звукового луча и газовыделяющего участка. Газовые струи в озвученном объеме закрашены. Условные обозначения поясняются в тексте

Участок газовыделения имел форму квадрата со стороной длиной L, кратной 1 м. Начальные точки траекторий газовыделяющего участка задавались координатами его центра, которые вырабатывались генератором распределенных по равномерному закону случайных чисел в пределах прямоугольной области со сторонами $2(L + R_0)$ и $360\Delta t(1852V)M_W^{-1}$, где M_W , – длина меридиана геодезической системы WGS 84 (м), величина V имитировала скорость движения судна (узлы) и Δt – период следования зондирующих импульсов эхолота (с) (рис. 2.6).

Собственно газовыделение формировалось из L^2 газовых струй, координаты которых (*lat_i*, *lon_i*) также распределялись равномерно в пределах участка

газовыделений с помощью генератора случайных чисел. Долготы газовых струй lon_i в процессе перемещения газовыделяющего участка по траектории оставались постоянными, а широты lat_i принимали дискретный ряд значений, последовательно уменьшающихся на величину $360\Delta t(1852V)M_W^{-1}$.

Каждая газовая струя содержала, в среднем, по N_0 м⁻¹ газовых пузырьков со средним диаметром D_0 мм и сечением обратного рассеяния $\sigma_0 = D_0^2 2000^{-2}$ м². В точках траектории газовыделяющего участка, соответствующих моментам излучения зондирующих импульсов, рассчитывались расстояния от газовых струй до центра звукового луча R_i по формуле

$$R_{i} = \frac{1}{360} \sqrt{\left(\Delta lat_{i}M_{W}\right)^{2} + \left(\Delta lon_{i}\cos(\frac{lat_{i} + lat_{0}}{2})E_{W}\right)^{2}}, \qquad (2.13)$$

где $\Delta lat_i = lat_i - lat_0$, $\Delta lon_i = lon_i - lon_0$ и M_W , E_W – длины меридиана и экватора Земли (м). Предполагалось, что вклад в обратное рассеяние вносят лишь струи, расположенные в пределах звукового луча, т.е. те, для которых выполняется условие $R_i \leq R_0$. При расчете звукорассеивающей способности газовых струй применялись следующие допущения:

 Количество пузырьков в газовых струях является случайной величиной и изменяется согласно распределению Пуассона

$$P_m = \frac{N_0^m}{m!} e^{-N_0}$$
(2.14)

 Амплитуды и фазы эхо-сигналов от пузырьков представляют собой случайные и независимые величины, огибающая результирующего эхосигнала распределена по закону Рэлея, а плотность распределения суммы сечений обратного рассеяния газовых пузырьков может быть аппроксимирована экспоненциальной зависимостью

$$f(N_i \sigma_i) = \frac{1}{\langle N_i \sigma_i \rangle} e^{-\frac{N_i \sigma_i}{\langle N_i \sigma_i \rangle}}, \qquad (2.15)$$

где угловые скобки <> обозначают операцию усреднения.

Для попавших в звуковой луч струй производились расчеты их углов направленности относительно точки излучения-приема акустического сигнала a_i , f_i (см. рис. 2.3) согласно формулам

$$a_i = \arctan(\frac{E_W \Delta lat_i \cos(lat_0)}{360H}), \qquad (2.16)$$

$$f_i = \arctan(\frac{M_W \Delta lat_i}{360H}), \qquad (2.17)$$

которые, в свою очередь, использовались для вычисления чувствительности антенны эхолота на прием и излучение $G^2(a_i, f_i)$ и, далее, коэффициента объемного обратного рассеяния

$$s_{v} = \frac{\sum_{i} N_{i} \sigma_{i} G^{2}(a_{i}, f_{i})}{\Psi H^{2} \Delta h}, \qquad (2.18)$$

где Δh – толщина слоя эхо-интегрирования, принимаемая в модели равной 1 м.

По полученным значениям s_v производилась оценка продуктивности участков газовыделения, первая из которых, N_1 , соответствовала уравнению «точечного» рассеяния (2.12), а вторая, N_2 , основывалась на «классическом» уравнении метода эхо-интегрирования:

$$N_1 = \frac{s_v \Psi H^2}{\sigma_0 G^2 (\langle a_i \rangle, \langle f_i \rangle)},$$
(2.19)

где осреднение < a_i >, < f_i > выполняется по газовым струям участка газовыделения в пределах озвученного объема;

$$N_2 = \frac{s_v L^2}{\sigma_0} \,. \tag{2.20}$$

При многократных прогонах модели со случайными координатами стартовых точек газовых струй и различных значениях параметров модели формировались статистические ряды оценок N_1 и N_2 , для которых определялись стандартные отклонения (среднеквадратичные погрешности оценок) $s(N_{1,2})$ и средние значения $m(N_{1,2})$.

Модель была реализована на языке математического программирования Matlab. Обобщенные результаты моделирования оценок N_1 и N_2 представлены на рис. 2.7.



Рис. 2.7. Математические ожидания и 95% доверительные интервалы точечной (штриховые линии) и объемной (пунктирные линии) моделей, распределенных по нормальному закону. Данные получены осреднением результатов 10 прогонов модели при K = 5, H = 100 (вершина треугольного маркера направлена вправо), 200 (вершина маркера направлена влево) и 800 (вершина маркера направлена вниз) м. Истинные значения количества пузырьков

в струйном газовыделении (N₀ L²) отмечены прямой линией с круглыми маркерами

Рис. 2.7. показывает, что для оценок N_1 и N_2 характерно занижение количества газовых пузырьков в струйных газовыделениях. Однако в тех типичных для Черного моря случаях, когда площадь газовыделения не превышает 5 – 7 % площади звукового луча, значения N_1 , в отличие от N_2 , представляют собой достоверные оценки продуктивности сипов N.

Таким образом, модифицированный метод эхо-интегрирования (2.12) обеспечивает оптимальный подход к решению задачи оценки потока метана от струйных газовыделений в Черном море.

2.5. Методика обработки акустических данных

Для определения количества и локализации струйных газовыделений в районах исследований большое внимание уделялось визуальному анализу акустической информации. Прежде всего, эхограммы просматривались в окне программы WaveLens [50] для поиска участков, в той или иной степени соответствующих признакам газового факела. В зависимости от уровня шумов и силы эхо-сигнала, для более уверенного распознавания факелов применялись различные средства «настройки» изображения, такие как: изменение размеров и вертикального масштаба окна (диапазона глубин), регулировка минимального отображаемого уровня эхо-сигнала, использование различных цветовых палитр, а также законов BAPY – 20logR либо 40logR. В глубоководных районах (на глубинах свыше 500 – 600 м), обычно, выполнялась процедура шумоподавления (рис. 2.8).

Затем, участки эхограммы, потенциально идентифицированные как газовые факелы, подвергались дополнительному исследованию с использованием всего набора данных, получаемых в процессе эхо-съемки (рис. 2.9).



Рис. 2.8. Распознавание газового факела от грязевого вулкана на фоне шумов приемного тракта эхолота: а) исходная и б) «чистая» эхограмма

Приведенные на рис. 2.9 значения $SV=10log(s_v)$ определялись согласно (2.21) при нижнем пороге эхо-интегрирования на уровне -55 дБ; углы Θ рассчитывались по формуле

$$\Theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{1 + tg^2 a + tg^2 f}}\right), \qquad (2.21)$$

где a и f – углы направления на факел, отсчитываемые от центра антенны с расщепленным лучом поперек и вдоль судна, соответственно.

Следует отметить, что анализ эхограмм выполнялся с установкой достаточно низкого порога отображаемого уровня эхо-сигнала (порядка -90 дБ при законе BAPY 20logR) для того, чтобы фиксировать даже самые слабые

факелы на периферии звукового луча. Однако при интегрировании эхо-сигнала могли использоваться более высокие значения этого порога, что позволяло различать близко расположенные друг к другу сипы, как это иллюстрируется рис. 2.9.



Рис. 2.9. Обнаружение газовых факелов и определение географических координат струйных газовыделений: а) фрагмент эхограммы, полученной при зондировании импульсами длительностью 0.3 мсек с частотой заполнения 38 кГц и периодом повторения 1 сек. Судно двигалось прямолинейно с переменной скоростью в пределах 4.6 – 5.7 узла. Цифрами 1 – 6 отмечены обнаруженные газовые факелы; b) сила объемного обратного рассеяния *SV*, дБ (круглый маркер) и угловое отклонение факелов от оси антенны Θ , градусы (квадратный маркер), рассчитанные для каждой зондирующей посылки усреднением по придонному слою шириной 2 метра; с) географическое положение сипов 1 – 6. Направление движение судна обозначено стрелкой

На графике рис. 2.10 приведены угловые отклонения Θ от оси антенны всех факелов, идентифицированных за период наших наблюдений.



Рис. 2.10. Углы отклонения от оси антенны *Θ* обнаруженных эхо-откликов газовых факелов на графике квантилей равномерной функции распределения

Как видно на рис. 2.10, лишь в 10% случаев факелы детектировались наиболее чувствительной зоной антенны в пределах 1° отклонения от оси; а, приближенно, в 50% случаев отклонение от оси превышало номинальную полуширину диаграммы направленности антенны с расщепленным лучом (3.35°). Из представленных на рис. 2.10 данных следует, что с вероятностью 97.5% эхоотклики газовых факелов обнаруживались при отклонении от оси антенны не более чем на 6.5°, поэтому мы оценили полную эффективную ширину диаграммы направленности антенны в наших исследованиях, величиной 13°.

При вычислении географических координат струйных газовыделений использовались данные определения углов a и f с учетом соосности антенн эхолота и GPS:

$$lat = lat0 + d * (tg(f) * cos(h) - tg(a) * sin(h))/M$$
(2.22a)

$$lon = lon0 + d * (tg(f) * sin(h) + tg(a) * cos(h))/(N * cos(lat)), \qquad (2.226)$$

где *lat0*, *lon0* и h – текущие показания GPS широты, долготы места и курса судна; *lat* и *lon* – вычисляемые координаты сипа; d – глубина; M и N – радиусы кривизны эллипсоидов нулевого меридиана и нулевой параллели геодезической системы WGS 84, соответственно.

Рис. 2.9 показывает, что даже при средней скорости судна (4.6 – 5.7 узла) регистрация каждого газового факела гидроакустическим прибором происходит в короткого времени, поэтому течение периода возможность получения репрезентативных статистических выборок на одиночном галсе ограниченна. Однако совместное рассмотрение (объединение) данных различных галсов, выполненных в разное время с разных направлений и скоростью, позволило увеличить длину статистических рядов для оценки характеристик струйных газовыделений. Анализ информации, содержащейся в обратном акустическом сигнале, выполнялся с применением геоинформационной системы (ГИС) ArcViewTM 3.3. Для этого координаты (*lat*, *lon*), рассчитанные по каждой результативной посылке, проецировалась на планшет ГИС. При этом данные, относящиеся к одному и тому же сипу, группировались на планшете в кластер, указывающий на местоположение этого сипа. Количество и координаты центров таких кластеров служили оценками реальной численности и пространственного распределения струйных газовыделений в исследованном районе (рис. 2.11).

Средняя продуктивность *j*-го сипа \overline{N}_{j} оценивалась в соответствии с (2.12) усреднением по кластеру, представляющего данный сип:

$$\overline{N}_{j} = \frac{r^{2}\Psi}{\overline{\sigma}_{bs}m_{j}} \sum_{i=1}^{m_{j}} \frac{s_{v}^{i}}{G^{2}(a_{s}^{i}, f_{s}^{i})}, \qquad (2.23)$$

где индекс *i* обозначает номер точки из кластера и принимает значения от 1 до *m_i*.

Функция $G^2(a, f)$ вычислялась согласно паспортной характеристике антенны с расщепленным лучом SIMRAD ES38B [155].



Рис. 2.11. Отображение данных на планшете ГИС. Линии – маршрут судна; треугольники – кажущееся местоположение сипов (*lat0*, *lon0*), определенное по эхограммам на различных галсах; точки – рассчитанное по каждой посылке эхолота местоположение сипов (*lat*, *lon*) с учетом их отклонения от оси антенны эхолота; серые полосы – зона покрытия морского дна акустическими наблюдениями. Цифрами со стрелками показаны детектированные газовыделения

Для минимизации погрешности, связанной с вычислениями чувствительность антенного преобразователя (2.7), и уменьшения влияния соседних сипов на оценки \overline{N}_{j} , усреднение (2.23) проводилось лишь по тем точкам из кластера, которые удовлетворяют условию $a_{s}^{i} \leq \varphi, f_{s}^{i} \leq \psi$.

Величина σ_{bs} определялась по данным прямых измерений абсолютных значений сечения обратного рассеяния пузырьков в придонном слое с использованием антенны с расщепленным лучом. В расчетах по формуле (2.23) использовалось одно из двух обобщенных значений $\overline{\sigma}_{bs}$ в зависимости от глубины расположения сипа; одно для глубин ≤ 140 м, другое – более 140 м. Первое значений $\overline{\sigma}_{bs}$ было оценено по статистическому ряду, полученному при эхо-зондировании различных сипов, в большинстве случаев, на дрейфовых или якорных станциях в пределах глубин 80 – 100 м, второе – 180 – 230 м (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Гистограммы распределения силы цели $TS = 10log(\sigma_{bs})$ пузырьков над дном: a) на глубинах 80 – 100 м; b) 180 – 230 м.

Начальные размеры пузырьков в струйных газовыделениях оценивались по большому количеству данных измерения сечений обратного рассеяния одиночных пузырьков σ_{bs} (рис. 2.12 a, b) с использованием упрощенной формулы [63]:

$$d = 2000 \sqrt{\sigma_{bs}} , \qquad (2.24)$$

где *d* (мм) – диаметр пузырька.

Диапазон начальных размеров пузырьков в сипах, расположенных на глубинах 80 – 100 м, составил 1.3 – 18.3 мм со средним значением 5.1 мм, а в сипах, расположенных на глубинах 180 – 230 м, 2.0 – 15.7 мм и 7.7 мм, соответственно.

Выводы к разделу 2

- Разработано специализированное программное обеспечение, позволяющее детализировать свойства струйных газовыделений по акустическим данным;
- Определение звукорассеивающей способности газового факела по данным измерения амплитуды эхо-сигнала существенно упрощается при использовании антенн с расщепленным лучом;
- Спорадически возникающие когерентные участки эхо-сигнала в различных частях газовых факелов не оказывают существенного влияния на оценки продуктивности сипов, полученные согласно первому приближению теории рассеяния;
- В тех типичных для Черного моря случаях, когда площадь газовыделения не превышает 5 – 7 % площади звукового луча, оценки продуктивности сипов с применением «точечной» модели рассеяния предпочтительнее оценок, использующих «классическое» уравнение метода эхо-интегрирования;
- 5. Разработанная методика обработки акустических данных основана на оптимальных алгоритмах локализации площадок струйных газовыделений и оценки их продуктивности.

РАЗДЕЛ 3.

ГЕОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ РАЙОНОВ СТРУЙНОЙ РАЗГРУЗКИ МЕТАНА В ЧЕРНОМ МОРЕ

3.1. Геологические условия разгрузки углеводородных газов в Черном море

Черноморская впадина относится к тектонотипу углеводородоносных бассейнов [24]. Она заполнена толщей кайнозойских, преимущественно глинистых отложений, мощностью от 8 до 18 км, в среднем 14 км [32, 24, 21]. Важной особенностью геологического строения черноморского региона является наличие разрывных нарушений, особенно глубинных разломов мантийного заложения, выходящих далеко за пределы Черноморской впадины и разделяющих крупные тектонические блоки земной коры (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Структурно-тектоническое районирование акватории Черного моря [35]. *1* — контуры крупных палеогеновых впадин и прогибов; *2* — контуры второстепенных поднятий и впадин; *3* — палеоцен-эоценовые прогибы Аджаро-

Триалетской структуры и Балкан; 4 — складчатые сооружения Западного Кавказа, Западного Понта и Балкан; 5 - Крымский мегантиклинорий; б— Восточный Понт; палеозойско-мезозойский 7 осадочный чехол Мизийской плиты И Преддобруджинского прогиба; 8 — контуры юрских впадин в пределах Преддобруджинского прогиба; 9 — складчатый палеозой и триас Северной Добруджи и Припрутского выступа; 10 — рифейский горст Центральной Добруджи; 11 — южная граница древней Восточно-Европейской платформы. Впадины: 1 — Западно-Черноморская; 2 — Восточно-Черноморская; прогибы: 3 — Гурийский; *4* — Сорокина; *5* — Керченско-Таманский; *6* — Индоло-Кубанский; 7 - Туапсинский; 8 — Синопский; 9 — Бургасский; 10 — Нижне-Камчийский; 11 -Каркинитский; 12 — Крыловский; валы: 13 — Губкина; 14 — Каламитский; 15 — Азовский; 16— Андрусова; 17— Шатского; своды: 18— Крымский; 19— Гудаутский; 20— Очамчирский; поднятия: 21 — Килийское; 22 - Полшкова; 23 — Дружба; 24 - Архангельского; 25 - Муратова; 26— Чихачева; 27— Джанелидзе; 28— Страхова; 29— Барьерное; 30— Голицына; 31 — Краевая ступень; 32 — Альминская впадина: 33 — Трабзонский выступ.

Различают глубинные разломы общепланетарной сети: широтные, меридиональные и диагональные. К широтным разломам относятся Северо-Анатолийский, фронт надвига Большого Кавказа, Трансчерноморский (Одесско-Синопский) И Д₿. Разломы меридионального простирания: Одесский, Криворожско-Кременчугский, Орехово-Павлоградский, Керченский, Левантинская зона разломов. Диагональные разломы: Западно-Крымский, Южно-Бургасско-Каркинитский И В Крымский, др. пределах сопредельных Черноморской впадине областей шельфа и материкового склона выделяются региональные разломы, ориентированные перпендикулярно к берегу, к которым приурочены подводные долины рек, каньоны и разделяющие их узкие поднятия [36].

Исследованиями последних десятилетий подтверждены большие масштабы разгрузки углеводородов через дно Черного моря. На материковом склоне и

шельфе обнаружены многочисленные струйные газовыделения и выявлены зоны грязевого вулканизма, которые шире всего развиты в Западной котловине, в прогибе Сорокина, вдоль Бургасско- Каркинитского, Южно-Крымского и Керченского разломов (рис. 3.2). К Черноморской впадине приурочены залежи газовых гидратов (рис. 3.2). Слои газовых гидратов имеют мощность до 300 м [161]. В одном объеме газовых гидратов сконцентрировано 126 объемов метана, общие запасы газа в них для Черного моря оцениваются величиной 20-25 трлн. м³ [37].



Рис. 3.2. Расположение основных залежей газогидратов в Черном море [161]: 1– места обнаружения газогидратов в пробах донных отложений; 2 – районы обнаружения газогидратов сейсмическими методами; 3 – зоны наиболее мощных залежей газогидратов; 4 – грязевые вулканы; 5 –метановые сипы; 6 – районы выходы геофлюида; 7 – зоны подводных речных наносов. Сплошными линиями показаны направления основных геологических разломов

Существует две точки зрения на генезис струйных газовыделений в Черном море. С одной стороны, они связываются с разгрузкой источников термального газа, а с другой – с биогеохимическим окислением органического вещества, запасенного в толще донных отложений черноморской впадины. Так, в работе [32] предложено представлять газовые факелы в виде прерывистых струй метана, просачивающихся через «ослабленные» зоны осадков. При этом газ генерируется в глубинных горизонтах чехла, где мощность донных осадков достигает 8-14 км, а его разгрузка происходит, главным образом, в зонах разломов или выхода проницаемых пластов у бортов черноморской впадины.

С другой стороны, сторонники признания гипотезы о термогенном происхождении метановых сипов полагают [39], что масштабы газоотдачи морского дна грандиозны и однозначно связаны с областями развития криптодиапировых структур, кольцевых и линейных разрывных нарушений, поэтому единственным источником метановых выделений на дне Черного моря является дегазация, включая верхнюю мантию. При этом газы мигрируют по разломам мантийного заложения в проницаемые осадочные породы антиклиналей, оползней, подводных террас и каньонов, имея над собой покрышку, которой являются воды Черного моря.

3.2. Район палео-дельты р. Днепр

Палео-дельта р. Днепр находится на материковой окраине северо-западной части Черного моря. Структурно эта часть Черного моря представляет собой переходную зону между Скифской плитой и Каркинитской впадиной на севере, валами Губкина (Штормовая) и Каламитским, а также Западно-Черноморской впадиной на юге [146, 132] (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Расположение палео-дельты р. Днепр в Черном море [131]

К западу от Крымского полуострова континентальный склон сложен из пород позднего Палеозоя и Мезозоя, покрытых Кайнозойскими отложениями мощностью свыше 2-х км [35, 79]. Значительную площадь в этом районе занимают Днепровский каньон и конус выноса, который залегает на глубинах свыше 300 м и состоит из чередующихся аккумулятивных осадочных валов и эрозионных долин, образовавшихся в период регрессии Черного моря. Эти образования перекрываются слоистой осадочной толщей, сформировавшейся в условиях последующей трансгрессии моря [22].

Всего за период наблюдений в районе палео-дельты р. Днепр идентифицировано и закартировано 2200 локальных участков выхода струйного газа (рис. 3.4) на глубинах 35 – 835 м (рис. 3.5).



Рис. 3.4. Распределение сипов по глубине в районе исследований

Подавляющее большинство обнаруженных сипов располагается на глубинах до 725 м и тяготеет к определенным геоморфологическим элементам (рис. 3.5)

На континентальном склоне газовые выходы обнаруживаются, преимущественно, на вершинах образованных осадочными породами горных хребтов, на испещрённых рвами стенках каньонов и на откосах подводных оползней. Вместе с тем, малое количество сипов были детектированы также и на дне каньонов (рис. 3.5).

Следует отметить неравномерный характер размещения газовых выходов в палео-дельте р. Днепр, особенно, в центральной её части, где заметны два района с повышенной частотой встречаемости сипов в интервале глубин 180 – 230 м и 570 – 620 м. Интересно, что в этих районах были обнаружены массивные карбонатные постройки, описанные ранее в работах [3, 13, 28].



Рис. 3.5. Струйные газовыделения (черные точки) на батиметрической карте морского дна в районе палео-дельты р. Днепр-Каланчак. Линия проведена по изобате 725 м

На шельфе отчетливо заметна связь между сипами и углублениями в дне, идентифицируемыми как "оспины" (покмарки) глубиной 1–2 метра (рис. 3.6). Как известно, покмарки (от англ. pockmark) представляют собой конусовидные депрессии на поверхности морского дна, имеющие эрозионную природу [91]. Наличие покмарков свидетельствует об активности процессов вертикальной миграции газа из глубины осадочной толщи к поверхности дна. Согласно модели [102]. фокусированная разгрузка газосодержащих образования покмарков флюидов сопровождается выносом тонкозернистых осадков в водную толщу с образованием на морском дне конусообразной депрессии – покмарка. Для того, чтобы на морском дне образовались покмарки, осадочная толща должна достаточное количество газа, а дно сложено тонкозернистым содержать осадочным материалом (илами и/или глинами). Кроме того, необходимым условием является отсутствие сильные течения, которые очень быстро приводят к

эрозии покмарков.



Рис. 3.6. Связь между струйными газовыделениями и покмарками в районе палео-дельты р. Днепр в Черном море

3.3. Акватория севастопольских бухт

Первые сведения о наличии струйных газовыделений на внешнем рейде г. Севастополя стали накапливаться в период с 1992 по 2000 гг. во время выполнения эпизодических гидроакустических наблюдений при прохождении НИС «Профессор Водяницкий» рекомендованными курсами во время заходов в порт г. Севастополя. Специализированные исследования, проведенные в летнеосенний период 2006 г. на катере «Антарес», оснащенном гидроакустическим комплексом, включающим эхолот SeaCharter 480 DF, позволили зафиксировать струйные газовыделения в ранее обнаруженных точках, а также выявить новые площадки газовой разгрузки [6, 11]. На рис.3.7 их локализация представлена на карте, отражающей также расположение геодинамических узлов. Эхограммы типичных струйных газовыделений в акватории отражены на рис. 3.8.



Рис. 3.7. Локализация холодных сипов в акватории Севастополя (штрихами обозначены линии геодинамических нарушений; точками – результаты наблюдений 1992–2000 гг, а треугольниками – 2006 г.)

Анализ показал, что площадки газовой разгрузки дна в основном располагались в широтном направлении вдоль линии геодинамических нарушений по стрежню Северной бухты [15]. Дальнейшие исследования выяснили, что струйные истечения газа со дна севастопольской акватории проявлялись лишь эпизодически; природа их периодичности до настоящего времени не установлена.

В августе 2007 г. в прибрежной части севастопольских бухт на глубине 5 м было обнаружено небольшое поле струйных газовыделений в точке с координатами 44°36.944 с.ш., 33°30.180 в.д [121]. Площадка располагалась в
акватории, ограниченной со стороны открытого моря молом радиобиологического корпуса Института биологии южных морей НАНУ.



Рис. 3.8. Эхограммы струйных газовыделений в акватории Севастополя

Визуальное обследование газового выхода показало, что с площади дна около 25 м² периодически выделялись пузырьки газа, достигающие морской

поверхности, что позволило проводить исследование интенсивности газовой разгрузки. Наблюдения показали, что с августа по ноябрь 2007 г. газовая разгрузка дна была непрерывной. После сильного шторма, состоявшегося 11 ноября 2007 г. и частично разрушившего мол, пузырьковые газовыделения прекратились и были зафиксированы вновь лишь в апреле 2008 г. Анализ газового состава пузырьков выявил в них наличие метана (от 35 до 97 %), азота (10–20 %), углекислого газа (5–10 %), а также примесей кислорода и серосодержащих газов. Радиоуглеродная датировка метана, выполненная лабораторией радиационногигиенического мониторинга Института гигиены и медицинской экологии (г. Киев), показала, что его возраст не превышает 150 лет, т.е. имеет биогенное происхождение.

3.4. Керченско-Таманский регион

Палео-дельта р. Дон образует крупный выступ в Черном море к югу от Керченского пролива и, согласно принятому тектоническому районированию, относится к Керченско-Таманскому прогибу, представляющему собой сложно построенную зону сочленения нескольких структурных областей: орогенов Большого Кавказа и Южного Крыма и краевых прогибов Сорокина и Индоло-Кубанского [35] (рис. 2.1.2). Керченско-Таманская шельфовая зона имеет двухъярусное строение – фундамент и чехол. В строении Керченско-Таманской акватории выделяют следующие комплексы осадочного чехла: (1) верхняя юра – эоцен – отложения шельфового морского бассейна; (2) майкоп (олигоцен – нижний миоцен) – отложения фазы резкого углубления бассейна с клиноформным типом седиментации в первой половине Майкопа с транспортом осадков с севера и, частично, с поднятия Большого Кавказа; (3) надмайкопские (миоценантропоген) отложения. Мощность слагающих осадочный чехол пород мезокайнозоя колеблется от 4 км в сводах поднятий до 10–11 км в прогибах [33].

Всего за период наблюдений в Керченско-Таманском регионе были выявлены 645 выходов струйного газа (рис. 3.9), расположенных на глубинах 85 – 925 м (рис. 3.10).

Следует отметить, что факелы струйных газовыделений на авандельте палео-Дона регистрировались в течение всего периода исследований. Приуроченность газовых выходов к локальным геолого-геоморфологическим структурам в этом районе, в целом, соответствует наблюдениям, выполненным в палео-дельте р. Днепр [43, 66, 130].



Рис. 3.9. Струйные газовыделения на батиметрической карте морского дна Керченско-Таманского района Черного моря

Вместе с тем, обширное поле струйных газовыделений, прилегающее к авандельте палео-Дона и расположенное на материковом склоне к югу от Феодосийского залива, впервые проявилось в 2007 г., при том, что эхо-съемки в этом районе проводились и ранее. Как показывают наши данные, распределение сипов в этом районе имеет некоторые особенности, отличающие его от палео-Дона и палео-Днепра.

На внешнем шельфе Феодосийского залива сипы не обнаруживаются; верхняя граница распространения газовых выходов на материковом склоне составляет 200 м, а нижняя граница (900 м) не ограничена верхним пределом зоны стабильности газогидратов в Черном море (725 м), что характерно для большинства струйных газовыделений палео-Дона и палео-Днепра.



Рис. 3.10. Распределение сипов по глубине в Керченско-Таманском районе Черного моря

Примечательно, что в этом районе на глубинах 800 – 900 м была обнаружена группа мощных факелов, природа которых не вполне понятна. Эхограмма одного из них, получившего название «Керчь», приведена на рис. 3.11.

Анализ проб грунта, взятых вблизи выхода газа, показал отсутствие типичной для грязевых вулканов сопочной брекчии. В то же время, на 4 кГц эхограмме под факелом «Керчь» отчетливо просматривается область акустической прозрачности (затенения), свидетельствующая о наличии в верхних слоях донных осадков газонасыщенного участка, через который осуществляется выброс газа (рис. 3.11). Кроме того, газонасыщенные участки в верхних слоях, представляющие, по-видимому, потенциальные источники струйных газовыделений, были обнаружены в исследованном районе повсеместно (рис. 3.12).



Рис. 3.11. Эхограммы газового факела «Керчь»: на частоте 18 кГц (слева) и 4 кГц (справа). Горизонтальные масштабы эхограмм идентичны

В целом, примыкающий к авандельте палео-Дона материковый склон на траверзе Феодосийского залива может быть охарактеризован в отношении

газовой разгрузки, как район с ожидаемым увеличением количества и интенсивности струйных газовыделений.



Рис. 3.12. Эхограмма верхнего слоя донных осадков на частоте 4 кГц

3.5. Грязевые вулканы впадины Сорокина

Свыше 60-ти грязевых вулканов задокументировано к настоящему времени в Черном море, преимущественно, в центральной его части и в Сорокинском прогибе на глубинах свыше 1500 м [41]. Почти во всех грязевых вулканах обнаружены признаки геофлюидов, такие как наличие газогидратов в верхних слоях донных осадков, повышенные значения концентрации углеводородов и потока тепла. Однако эмиссия газовых пузырьков в водный столб в виде газовых факелов над глубоководными грязевыми вулканами Черного моря наблюдалась лишь во впадине Сорокина.

Впадина Сорокина (рис. 3.13) определяется как передовой прогиб Крымских гор, который охватывает материковый склон и северную окраину Черноморской впадины и занимает площадь 150 км в длину и 50 км в ширину [35,

14]. Большое количество грязевых вулканов в этой области связывают с наличием диапировых структур, возникающих В компрессионных зонах между Тетяева келловейско-эоценовыми блоками подъема И хребта Шатского. Выдавливаемые из грязевых вулканов осадки являются глинистыми отложениями Майкопской толщи олигоцена – нижнего миоцена мощностью 4 – 5 км, которая, в свою плиоцен-четвертичным очередь, перекрывается комплексом, представляющим собой региональный осадочный чехол Восточно-Черноморского бассейна толщиной 2 – 3 км, единый с чехлом поднятия Шатского.

Всего за период наблюдений было выявлено 11 газовыделяющих источников во впадине Сорокина, ассоциированных с глубоководными грязевыми вулканами.



Рисунок 3.13. Район впадины Сорокина в Черном море

На (рис. 3.14) представлена батиметрическая карта впадины Сорокина с нанесенными названиями известных грязевых вулканов.



Рис. 3.14. Известные грязевые вулканы во впадине Сорокина

Полученные данные свидетельствуют о значительной временной изменчивости газового потока в водный столб от грязевых вулканов во впадине Сорокина. Примечательно, что лишь в 2007 г. впервые наблюдался газовый факел над вулканом Одесса, ранее считавшегося «спящим». В этом же году были обнаружены 3 ранее неизвестных грязевых вулкана, получивших название «Балаклава», «Массандра» и «Карадаг». В то же время, ряд вулканов продолжает оставаться в неактивной фазе.

Наиболее изученным в этом районе является вулкан Двуреченский. Начиная с 2002 г., автор имел возможность почти ежегодно наблюдать изменение его активности. Результаты наблюдений представлены на рис. 3.15.

Следует дополнение отметить, что интенсивные акустические В исследования во впадине Сорокина проводились в январе 2002 г., а также в марте 2007 Г., зафиксировавшие отсутствие газового факела над вулканом Двуреченский. Из этого можно заключить, активная фаза ЧТО вулкана Двуреченский началась во второй половине 2002 г. и продолжалась, по крайней мере, в течение 2-х лет.

850.0 m									
900.0 m	900	.0 m		800.0 m			1.2		· · · ·
950.0 m	950	.0 m		850.0 m	·	800.01	m	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	
1 000 0 m	1,000	.0 m		900.0 m		000.0			1
4 050 0 -	1,050	.0 m		950.0 m	,	900.01	m 	atstan:	1 - Y,
1 400.0	1.100	.0 m	11	000.0 m		4 000 0	 A start they 		NH 1
1 100.0 m	1150	0.0	1	050.0 m		1 000.01	m	250	
1 150.0 m	1 200	0 m	<u> </u>	100.0 m	- 1	1 100 0 .		AND AND	1. 2. 1. 1. 1.
1 200.0 m	1,200	.U MI		150.0 m	10 - F 1	1 100.01	n terres	Sector Landa	<u>-</u>
1 250.0 m	1,250	.Um	1:	200.0 m		1 200 0	AAAAAAAAAAAA		1.1.4
1 300.0 m	1,300	Um	1:	250.0 m	100 M 100	1 200.01			
1 350.0 m	1,350	.0 m	1:	300.0 m	1252	1 200 0		1.5056	
1 400.0 m	1,400	.0 m	1:	350.0 m	2 (1997) 	1 300.01	a fill and the fill	Sector 1	2.2
1 450.0 m	1,450	.0 m	1	400.0 m	and the second	1 400 0	m	22.4	
1 500.0 m	1,500	.0 m	1.	450.0 m		1 400.01	1.1.1	and the second s	
1 550.0 m	1,550	.0 m	1:	500.0 m		1 500 0 1	m <u>- 1 7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 </u>	1.1.1	
1.600.0 m	1,600	0 m	1:	550.0 m	01 2 3 2 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	1 000.01	" 문제 있을다.	1000 p.9	S. 1 24
1 660.0 m	1 650	0.m	11	600.0 m		1 600.0 (m		
1 700.0 m	1 700	0	11	650.0 m	2 (1997) (19977) (19977) (19977) (1997) (1997) (1997) (1997) (1997) (1997) (199			The start	11 A.
1700.0 m	1,100		1	700.0 m	- 11 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12 - 12	1 700.0 1	m	SC CHER	
1 750.0 m	1,750	U m	1	750.0 m			Same and the second	A CONTRACTOR	
1 800.0 m	1,800	.0 m	1	800.0 m	and the second sec	1 800.0 i	m 🕬 🐘		
1 850.0 m	1,850	.0 m	11	850.0 m	10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 -		2 34 29 1 A WOOL	AST ALL DE	1.1
1 900.0 m	1,900	.0 m	1:	900.0 m	1 2 A 1	1 900.0 i	m	S. S. Farmer	
1 950.0 m	1,950	.0 m	1:	950.0 m	<u> </u>				이 같아요.
2 000.0 m	2,000	.0 m	21	000.0 m		2 000.0 i	m		
2 050.0 m	2,050	.0 m	21	050.0 m			alman Call 125 and	and the state of the	and the mark some
	The second s			1000 100	A factorial of a set of the second	2 100 0 .	Station & Ball & Ball & State	States of the West of the	STATISTICS OF THE OWNER

Рис. 3.15. Эхограммы газового факела над вулканом Двуреченский в различные годы: (a) июнь 2002, (б) – май 2003, (в) – июнь 2004, (г) – апрель 2007

Наступившая затем неактивная фаза продолжалась, предположительно, в течение такого же периода времени. Возможно, подобная цикличность присуща также и некоторым другим грязевым вулканам, обнаруженным во впадине Сорокина.

Между тем, грязевые вулканы не являются исключительными газовыделящими структурами во впадине Сорокина. В 56-м экспедиционном рейсе НИС «Профессор Водяницкий» 21 мая 2003 был обнаружен на мониторе эхолота газовый факел в точке с координатами 44⁰23.617 с.ш. 35⁰15.609 в.д., получивший название в судовом журнале «факел Егорова» После разворота судна при прохождении над этой точкой на малом ходу удалось получить высококачественную эхограмму мощного выхода газовых струй, приведенную на рис. 3.16.

На представленной на рис. 3.16 эхограмме видно, что источник газовыделений располагался на глубине 1850 м, а верхняя граница простирания струи газовыделений достигала 950 м, следовательно, высота «факела» составляла 900 м. При этом, в нижней части эхограммы прослеживается мощный выброс из газового источника до высоты 50 м над дном, что свидетельствует о нестационарности процесса истечения газа. С учетом общей характеристики

впадины Сорокина как района углеводородной разгрузки недр Черного моря, газовый факел на рис. 3.16 был идентифицирован метановым струйным газовыделением [8].

Впоследствии выходов пузырькового газа в этой области не наблюдалось, но морское дно в точке обнаружения факела было обследовано в 72–м рейсе НИС «МЕТЕОР» с помощью телеуправляемого подводного аппарата «QUEST – 4000» [58]. Результаты визуальных наблюдений этой площадки показаны на рис. 3.17.

На фотографиях видно, что площадка, на которой ранее была обнаружена газовая разгрузка дна, имела взрыхленную поверхность донных осадков. Согласно протоколу погружения аппарата, в обследуемой точке была обнаружена кратерообразная структура, испещренная беспорядочными неровностями рельефа, лишь незначительно подвергшихся действию эрозии.

• WaveLens v5. File Help	2 - 58pv4c.db			_0_	
<u> </u>	Options	Origin <u>P</u> re	/ (<u>N</u> ext	End	
750.0 m	- Yorkan				
800.0 m			3		
850.0 m					
900.0 m	2.1				
950.0 m		å			
1,000.0 m				San	
1,050.0 m					
1,100.0 m		1			
1.150.0 m		1			
1.200.0 m	j				
1.250.0 m		1			
1.300.0 m		4	1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
1.350.0 m		1	2		
1 400.0 m		1			
1.450.0 m		2		WL5.2	
1 500 0 m				Ding #1 739	
1.550.0 m	<u>- 3083 -</u>	1	<u> </u>	Ping date: 21.05.2003	
1,600.0 m				Ping time: 09:00:29,200 Point Depth: 1841.43	
1.650.0 m			5	LAT: 44922 617 N (44 202620)	
1 700.0 m			<u> </u>	LON: 35°15.609 E (35.260147)	
1 750 0 m				Water Depth: 1841.20 Speed: 3.4	
1 800.0 m				Heading: 64.2	
1,000.0 m				Save position?	
1,000.0 m		600.49° - 17233	5.		
1,300.0 m				Yes No	
1,950.0 m					
ing(s): 611 — 1072	time: 08:51:57,20	0-09:22:41,210	pin	ng# 1025 depth 791.43 m	

Рис. 3.16. Эхограммы «факела Егорова». 58-й научный рейс НИС «Профессор Водяницкий», май 2003 г



Рис. 3.17. Фотографии грунта на глубине 1850 м в точке обнаружения факела рис. 4, выполненные с помощью телеуправляемого подводного аппарата «КВЕСТ – 4000» (Фотографии являются собственностью MARUM, University of Bremen)

Вместе с тем, в результате обследования не было выявлено характеризующих грязевые вулканы признаков: наличия сопочной брекчии в пробах грунта или газовых пузырьков в водном столбе и верхнем слое донных осадков. Поэтому по результатам работ 2003 и 2007 гг. было сделано предположение, что площадка с координатами 44⁰23.617 с.ш. 35⁰15.609 в.д. расположена на динамически неоднородной структуре дна, где возникли условия для спонтанного газового выброса.

Однако в марте 2012 г. в 427-м рейсе НИС «ПОСЕЙДОН» (Германия) в ходе съемки микрорельефа дна многолучевым эхолотом SEABEAM 3050 в северо-восточной части впадины Сорокина, в этом районе вновь были обнаружены признаки газовой разгрузки морского дна. На одном из галсов в окне вывода эхограммы водного столба последовательно, с интервалом в 8 мин 30 сек, возникли два газовых факела (рис. 3.18).



Рис. 3.18. Газовые факелы в окне вывода эхограммы водного столба многолучевого эхолота SEABEAM 3050

Анализ данных показал, что оба этих факела наблюдались в разное время разными акустическими приборами над одним и тем же газовым выходом. Вместе с тем, второй, обнаруженный в 2012 г. факел (рис. 3.18б) находится на расстоянии около 800 м к северо-западу от этого выхода и может считаться расположенным отдельно от первого. Батиметрическая карта исследованного района показывает, что локализация идентифицированных газовых выходов (рис. 3.19 а, б) не связана с типичными для грязевых вулканов положительными структурами дна (рис. 3.19 в).

Таким образом, в донных осадках северо-восточной части впадины Сорокина, возможно, образовались каналы газовой разгрузки черноморских недр, не связанные с явлением грязевого вулканизма [2]. В этом районе периодически наблюдаются выбросы пузырькового метана с высотой «факелов» до 900 м. Особая сложность изучения этого объекта состоит в том, что участки выхода газа не имеют характерных батиметрических особенностей, в отличие, например, от грязевых вулканов.



Рис. 3.19. Микрорельеф дна в северо-восточной части впадины Сорокина. Точками отмечено расположение выходов струйного газа на морском дне: а – активный в 2003 и 2012 гг., б –впервые обнаруженный в 2012 г.; в – грязевые вулканы.

3.6. Грузинский сектор Черного моря

Грузинская часть континентального склона располагается на юго-западной периферии Восточно-Черноморского бассейна, «зажатой» между орогеном Большого Кавказа на севере и надвиговым поясом Восточных Понтид на юге (рис. 3.20). Геологическое строение Грузии определяется Большекавказской и Аджаро-Триалетской складчатыми системами, которые разделяются двумя бассейнами передового прогиба: Куринской депрессией восточной зоны погружения и Рионской впадиной, продолжающейся в западном направлении в пределы Черного моря [146].



Рис. 3.20. Схематическая карта основных тектонических зон Восточно-Черноморского региона [146]

Рионская впадина сложена карбонатными отложениями мела и нижнего палеогена, перекрытых более чем 1000 – м верхним слоем четвертичных и неогеновых молассов и характеризуется наличием системы вытянутых вдоль направления восток – запад антиклинальных структур [52], продолжение которых наблюдается в юго-восточной части Черного моря в виде подводных каньонов и горных гряд [133] (рис. 3.21).

Грузинский шельф и континентальный склон являются зонами активных проявлений струйных газовыделений в Черном море. Всего за период наблюдений в грузинском секторе Черного моря было выявлено 557 выходов струйного газа, расположенных на глубинах 14 – 1120 м [34, 59, 133] (рис. 3.22).



Рис. 3.21. Батиметрическая карта морского дна в грузинском секторе Черного моря. Обнаруженные струйные газовыделения отмечены точками

Так же, как и в северо-западной части Черного моря, и в прикерченском районе, в грузинском секторе Черного моря большое количество сипов было зарегистрировано на шельфовых глубинах. При этом наибольшая частота встречаемости сипов наблюдалась в приустьевых участках шельфа рек Чорохи, Кинтриши, Натанеби, Супса, Риони и Ингури (рис. 3.21). Это позволяет предположить, что на шельфе Грузии реализуются процессы образования струйных газовыделений в результате метаногенеза в речных осадках, подобные, в целом, тем, что происходят в палео-дельтах таких черноморских рек, как Дунай, Днепр и Дон.



Рис. 3.22. Распределение сипов по глубине в грузинском секторе Черного моря

Вместе с тем, распределение сипов в грузинском секторе Черного моря имеет специфические особенности. На рис. 3.22 видно, что значительное количество выходов газовых струй было обнаружено на глубинах 850 – 1200 м в пределах зоны стабильности газогидратов (т.е. глубже 725 м). Кроме того, на поверхности моря в районах обнаружения этих сипов были замечены нефтяные пятна природного происхождения (рис. 3.23).

Наиболее вероятной причиной возникновения глубоководных сипов в грузинских водах называют своеобразие геологическое строение юго-восточной окраины Черного моря, характеризуемой наличием диапировых складок с ядрами протыкания, в которых образуются пути миграции веществ, в том числе углеводородов, из геологических структур глубокого залегания к разрывам верхних слоев донных осадков [35, 107].



Рис. 3.23. Выделившиеся из дна нефтяные капли достигают поверхности моря (72-й рейс НИС «Метеор», глубоководная часть грузинского сектора Черного моря)

3.7. Западная часть Черного моря и каньон Витязь

Обширная ступень с глубинами воды менее 100 м, расстилающаяся на западе и северо-западе Чёрного моря, служит основным центром депонирования твердых стоков рек центральной и восточной Европы, а весь континентальный склон от Крыма до Болгарии представляет собой гигантскую аккумулятивную структуру, состоящую из речных конусов выноса различных размеров. В средней ее части, между дельтой Дуная и северной границей Болгарии, далеко в пределы шельфа заходит западное ответвление Черноморской впадины. Глубинное строение шельфа на этом участке аналогично строению глубоководной впадины с сильно погруженной кровлей мела, значительной мощностью палеоцен-эоцена и майкопской серии, мощным неогеном и, наконец, очень мощной толщей дельтовых отложений четвертичного палео-Дуная. Интенсивным накоплением подводных конусов выноса Дуная обусловлен пологий континентальный склон глубоководной впадины в этом районе [35]. К северу от «придунайского» участка шельфа глубина залегания кровли мела уменьшается, а мощности палеоценэоцена сокращаются вплоть до полного отсутствия на Каламитском валу. В пределах Мизийской плиты западный шельф сложен почти с поверхности толщей известняков мальм-валанжина, под которыми обнаруживаются крупные поднятия впадины, сложенные породами триаса и перми [35]. В направлении И глубоководной впадины поверхность мальм-валанжинской толщи круто перегибается, флексуру. Сходной флексурой образуя континентальную сочленяется эта часть шельфа на юге с Нижне-Камчийским прогибом, в котором суммарная мощность Кайнозойских отложений, достигает 3-4 км [4].

Исследования показали, что в этой части моря, от палео-дельты р. Днепр до турецкого сектора, струйные газовыделения распределены чрезвычайно широко [42] (рис 3.24).



Рис. 3.24. Струйные газовыделения в районе палео-дельты р. Дунай и западной части Черного моря

За весь период наблюдений было обнаружено 303 газовых выхода в диапазон глубин 65 – 1030 м (рис 3.25).



Рис. 3.25. Распределение сипов по глубине в районе исследований (без болгарских прибрежных сипов)

Как видно на рис. 3.24, газовые факелы могут наблюдаться, практически, на всем протяжении континентального склона, но наибольшее их количество приурочено к вдающемуся в шельф на 26 км каньону Витязь и прилегающему к нему обширному участку шельфа. Каньон Витязь является одним из самых молодых в Черном море; при глубине тальвега до 110 м, его рельеф отчетливо просматривается на морском дне. В пределах каньона Витязь большинство газовых выходов располагается на южном склоне, частично на дне каньона и небольшая часть – на северном склоне.

На шельфе сипы занимают вытянутый по направлению к побережью участок морского дна, являющийся продолжением каньона Витязь, а также могут встречаться над погребенными руслами сходящихся к каньону Витязь притоков палео-Дуная. Это позволяет сделать предположение о приуроченности этих сипов к заполняющему палеодолины осадочному материалу или к находящимся под ними локальным разломам.

3.8. Обобщенные характеристики распределения струйных газовыделений

В созданном на основе данных многолетних акустических наблюдений банке струйных газовыделений содержится информация о локализации, интенсивности и вертикальной протяженности газовых струй с 4284 площадок газовой разгрузки дна в Черном море в диапазоне глубин от 14 до 2000 м, из которых однозначно идентифицировано 3658 очагов разгрузки, в том числе 2955 – с точностью до метров (рис. 3.26).



Рис. 3.26. Распределение метановых сипов в Черном море (точки). Линия – изобата 725 м

Исследования показали, что струйная газовая разгрузка в Черном море проявляется в районах с различными геоморфологическими характеристиками: в Днепр-Каланчак, Дон-Кубань, палео руслах рек Дунай, конусе выноса закавказских рек, западном континентальном склоне с прилегающим шельфом, северо-западном шельфе. Свыше 98% газовыделений располагались выше фазовой границы стабильности метановых гидратов (725 м для Черного моря), что свидетельствует о барьерном эффекте газогидратов В донных осадках. препятствующих восходящей миграции метана (рис. 3.27).



Рис. 3.27. Гистограмма распределения газовыделений по глубине

При этом, лишь в мелководной части Черного моря (в прибрежных районах, на шельфе и у верхней кромки континентального склона) газовые струи могут достигать поверхности моря (рис. 3.28) из-за высокой скорости растворения содержащегося в пузырьках метана, как было показано в численных экспериментах с математической моделью газообмена метановых пузырьков с водной средой (раздел 4).

На глубинах выше зоны стабильности газогидратов метановые сипы сосредотачиваются на гребнях осадочных хребтов, в районе каньонов, возле подводных оползней или вдоль каналов миграции флюидов, т.е. ИХ пространственное распределение определяется морфологическими И геологическими условиями. На континентальном склоне и шельфе потоки флюидов улавливаются и фокусируются непроницаемыми слоями донных осадков. Границы фокусирующих структур наблюдаются на сейсмограммах по "газовых фронтов" в морских отложениях, которые наличию локально поднимаются до поверхности морского дна, где в толще воды обнаруживаются струйные газовыделения.



Рис 3.28. Вертикальная протяженность газовых факелов относительно глубины моря

Существование метановых сипов в зоне стабильности газогидратов на глубинах свыше 725 м связано, в основном, с явлениями грязевого вулканизма и диапиризма во впадине Сорокина и в глубоководной части грузинского сектора.

Данные свидетельствуют о периодической временной изменчивости газового потока от грязевых вулканов с длительностью полного цикла «активная фаза – неактивная фаза», составляющей, приближенно, 4.5 года.

3.9. Приуроченность метановых сипов к разведанным углеводородным месторождениям в Черном море

В палео-дельте Днепра и в Керченско-Таманский регионе в Черном море сипы встречаются в непосредственной близости от месторождений нефти и газа, а в отдельных случаях их локализация даже совпадает (рис. 3.29, 3.30).



Рис. 3.29. – Распределение углеводородных месторождений (по данным ГАО «Черноморнефтегаз») и полей струйных газовыделений в акватории Украины

Вместе с тем, однозначного соответствия между пространственным распределением метановых сипов и разведанными углеводородными месторождениями на рис. 3.29 – 3.30 не наблюдается.



Рис. 3.30. Струйные газовыделения (черные точки) и основные геофизические структуры в северо-западной (а) и северо-восточных (б) районов Черного моря [156]

Возможно, пока не накоплено достаточно данных для утверждений о том, что метановые прямым индикатором сипы являются местоположения углеводородных залежей. Более вероятно, что их можно использовать лишь в опосредованных качестве поисковых признаков углеводородные на месторождения.

При этом необходимо учитывать, что адвективный и диффузионный потоки углеводородных флюидов с перепадами давления (закон Дарси) или градиентами концентрации (закон диффузии Фика), встречается повсеместно и является довольно медленным процессом (мм/год) [53, 102]. Это связано с низкой растворимостью газов (например, метан: 35 мг / л) и низкой проницаемости морских отложений ($10^{-8} - 10^{-9}$ м²). Только там, где поток флюидов сфокусирован, например, через проницаемые песчаные слои (проницаемость $10^{-2} - 10^{-5}$ м²) или через трещины (разрывы) (проницаемость $10^{-4} - 10^{-8}$ м²), могут возникать условия для образования потока пузырьков углеводородных газов, поступающих в водный столб.

С другой стороны, нефтегазовые месторождения, по определению, являются геологическими ловушками, способными удерживать и накапливать значительные количества углеводородов. При высокой проницаемости своих границ такая ловушка, вероятно, не будет рассматриваться перспективным для разработки месторождением.

Выводы к разделу 3

- 1. Струйная метановая разгрузка в Черном море проявляется в районах с различными геоморфологическими характеристиками.
- Свыше 98% газовыделений располагались выше фазовой границы стабильности метановых гидратов (725 м для Черного моря), что свидетельствует о барьерном эффекте газогидратов в донных осадках, препятствующих восходящей миграции метана.

- 3. Лишь в мелководной части Черного моря (в прибрежных районах, на шельфе и у верхней кромки континентального склона) газовые струи могут достигать поверхности моря.
- Существование метановых сипов в зоне стабильности газогидратов на глубинах свыше 725 м связано, в основном, с явлениями грязевого вулканизма и диапиризма во впадине Сорокина и в глубоководной части грузинского сектора.

РАЗДЕЛ 4

ОСОБЕННОСТИ ГАЗООБМЕНА МЕЖДУ ПУЗЫРЬКАМИ СТРУЙНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ И ВОДНЫМ СТОЛБОМ

Исследование особенностей газообмена между пузырьками струйных газовыделений и водным столбом является составляющей частью настоящей работы, необходимой для оценки потока струйного метана в водный столб и атмосферу. Исследование проводилось во всем диапазоне глубин в различных районах Черного моря. В ходе этих исследований выполнялись визуальные и акустические наблюдения локальных газовых факелов и отдельных пузырьков над площадками струйной разгрузки. Для достижения полноты исследований, ненаблюдаемые параметры, в том числе, газовый состав пузырьков струйных газовыделений, оценивались методом математического моделирования.

4.1. Основные факторы, влияющие на транспорт метана струйными газовыделениями в условиях Черного моря

Выделившиеся из газового источника струйные газовыделения осуществляют вертикальный транспорт метана по направлению к поверхности моря. По мере удаления от источника газовыделения, параметры транспорта могут меняться в силу эволюции пузырьков в водном столбе. Среди факторов, влияющих на транспорт метана, рассматривают: размеры и форма пузырьков, температура и плотность морской среды, наличие и состав «загрязнителей» поверхности пузырьков, где под загрязнителями понимаются разнообразные поверхностно активные вещества (ПАВ), способные адсорбироваться на стенках пузырьков [64]. В морской воде такими веществами могут быть соли, полисахариды, протеины, липиды [92]. Кроме того, в глубоководных районах на поверхности пузырьков могут образовываться частицы газогидратов, которые также могут влиять на динамику переноса метана, как и ПАВ [122].

Предварительный анализ формы газовых пузырьков в условиях Черного моря может быть выполнен по рис. 4.1, где изображен обобщенный график зависимости формы свободно поднимающихся в жидкой среде газовых пузырьков от безразмерных показателей – чисел Этвеша *Ео*, Мортона *М* и Рейнолдса *Re*:

$$Eo = \frac{g\Delta\rho d_e^2}{\sigma},\tag{4.1}$$

$$M = \frac{g\mu^4 \Delta \rho}{\rho^2 \sigma^3},\tag{4.2}$$

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho d_e v_b}{\mu},\tag{4.3}$$

где d_e^2 – эквивалентный диаметр пузырька и $\Delta \rho$ – разность плотности жидкости и содержащегося в пузырьках газа.

По графику на рис. 4.1 были оценены для условий Черного моря критические размеры газовых пузырьков, при которых меняется их форма. Так, без учета плотности газа в пузырьках при типичных для вод Черного моря значениях $\rho = 1017.1$ кг м⁻³, $\sigma = 74.302$ дин см⁻¹, $\mu = 1.351$ сП величина log(*M*) составляет –10.1.

На графике (рис. 4.1) кривая, соответствующая log(M) = -10.1 (выделена пунктирной линией), пересекает разделяющую сферические и эллипсоидальные пузырьки границу при $Eo \approx 0.4$, что дает максимальную оценку для сферических пузырьков $d_e \approx 1.7$ мм. В то же время, лишь при Eo > 40.0 форма пузырьков приобретает вид сферических сегментов, поэтому, начиная с $d_e \approx 1.7$ мм, вплоть до $d_e \approx 17.3$ мм форма пузырьков продолжает оставаться эллипсоидальной.



Рис. 4.1. Обобщенный график изменение формы газовых пузырьков в зависимости от их размеров (воспроизведено из [64]).

Таким образом, у мелких пузырьков поверхностное натяжение преобладает над силами деформации, поэтому их форма близка к сферической. У пузырьков средних размеров силы деформации возрастают, и их форма трансформируется в эллипсоидальную, а еще более крупные пузырьки часто аппроксимируются сферическими сегментами.

Для оценки размерного диапазона пузырьков, встречающихся в струйных газовыделениях Черного моря, были проведены акустические наблюдения в различных частях газовых факелов (в придонном, пелагическом, подповерхностном слоях водного столба) над глубинами от 90 до 650 метров. Полученные данные иллюстрируются графиком на рис. 4.2. Для сравнения на этот же график нанесены теоретические кривые зависимости скорости подъема абсолютно «чистых» [137] и абсолютно «грязных» [112] пузырьков.



Рис. 4.2. Скорость подъема пузырьков в газовых факелах. 1 и 2 – теоретические зависимости для «чистых» [137] и «грязных» [112] пузырьков, соответственно; 3 – эмпирическая обобщенная зависимость, примененная в некоторых моделях пузырьков [97, 122]; точки отображают данные измерений акустическим методом

4.2 Рис. наглядно демонстрирует разнообразие гидродинамических режимов поведения всплывающих в водном столбе пузырьков струйных газовыделений. Скорость подъема вновь образованных сферических пузырьков существенно зависит от их размеров и резко возрастает для более крупных пузырьков. При этом, постепенно ослабевает сила поверхностного натяжения вследствие уменьшения отношения площади поверхности пузырьков к их объему, а также усиливается асимметрия потока обтекающей пузырьки воды в верхней и нижней полусферах и по достижении критического размера ($d_e \approx 1.7$ мм, $Re \approx 400$) пузырьки деформируются в эллипсоиды. Одновременно возникают осцилляции формы и траектории пузырьков, на которые расходуется часть энергии от действия подъемной силы и скорость пузырьков уменьшается. При дальнейшем увеличении размеров амплитуда поперечных перемещений пузырьков уменьшается и, начиная с $d_e \approx 8.0$ мм, скорость всплытия пузырьков плавно возрастает.

Согласно приведенным на рис. 4.2 данным, размеры наблюденных пузырьков в различных частях газовых факелов не превышали 17.3 мм, поэтому, все они имели сферическую или эллипсоидальную форму.

Этот вывод подтверждается визуальными наблюдениями, выполненными с участием автора в местах выхода струйных газовыделений, расположенных на разных глубинах (рис. 4.3).

Наличие ПАВ в морской воде может кардинально изменить гидродинамическое поведение При адсорбции пузырьков. даже малого количества ПАВ на стенках всплывающего пузырька создается градиент поверхностного натяжения, что вызывает возникновение тангенциальной силы Марангони, действующей в противоположном потоку воды направлении. В результате, на определенном участке пограничного слоя газ-вода уменьшается скольжение, увеличивается коэффициент трения и, соответственно, уменьшается скорость подъема пузырька [81, 113]. Согласно рис. 4.2, пузырьки струйных газовыделений в Черном море, изначально «чистые» в нижней части факела, по

мере подъема адсорбируют из воды поверхностно активные вещества и постепенно приобретают черты «грязных» пузырьков.



Рис. 4.3. Метановые пузырьки имеют сферическую и эллипсоидальную форму независимо от глубины расположения источника струйных газовыделений: а) метановые пузырьки на фоне карбонатной постройки в зоне активного выделения метана в северо-западной части Черного моря на глубине 230 м (фотография получена с борта обитаемого подводного аппарата «Jago»; б) метановые пузырьки вблизи вершины грязевого вулкана во впадине Сорокина на глубине 2100 м. Над выходом газа нависает воронка. Пузырьки, собранные воронкой, образуют газогидратный массив (фотография получена с помощью автономного подводного аппарата «QUEST-4000». Фотография является собственностью MARUM, University of Bremen) У абсолютно «грязных» пузырьков вся поверхность становится нескользкой, на которой скорость потока воды в тонком пограничного слое везде равна нулю; обычно такие пузырьки аппроксимируются жесткими сферами с недеформируемыми стенками (нижняя кривая 2 на рис. 4.2).

Воздействие загрязнителей на пузырек проявляется не только в уменьшении скорости всплытия v_b , но и ослаблении массопереноса веществ через стенки пузырька k_b в результате перемещения молекул ПАВ набегающим потоком в нижнюю часть пузырька и возникновения эффекта Марангони [81, 113]. Многие авторы используют для параметризации v_b и k_b разнообразные обобщенные эмпирические зависимости, подобно той, что отображена кривой 3 на рис.4.2 [112, 122, 163, 165]. В настоящей работе была реализована возможность определения индивидуальных значений v_b и k_b для пузырьков различных размеров в любой момент времени их пребывания в водном столбе. Такой подход представляется важным при оценке потоков в водный столб и атмосферу, в частности, для определения максимальной высоты подъема метановых пузырьков над источником струйных газовыделений.

Согласно примененному подходу, значения v_b и k_b полагаются зависящими от площади «жесткого» участка поверхности пузырька, формирующегося под влиянием эффекта Марангони в результате адсорбции ПАВ на стенки пузырька. При условии, что диффузионный поток молекул ПАВ в морской воде существенно ниже, чем конвекция на поверхности пузырька, в зоне интерфейса ПАВ газ-вода образуют нерастворимый мономолекулярный слой. аккумулируемый набегающим потоком воды в нижней части пузырька [85]. Соответственно, поверхность пузырька площадью А разделялась на свободную от молекул ПАВ гибкую, подвижную область A_0 и жесткую, неподвижную область А_s, где концентрация ПАВ максимальна [67]. Размер области А_s задавался углом θ между нижним полюсом пузырька и границы области A_s (рис. 4.4).

Аналитическая форма параметризации для v_b в зависимости от соотношения между размерами областей A_0 и A_s впервые была предложена в [147], а позднее также и для k_b на основании данных лабораторных экспериментов с

помещенными в поток водопроводной воды воздушными пузырьками [44, 159, 160].

В соответствии с [147], коэффициент трения *C_D* частично загрязненного ПАВ газового пузырька при всплытии определялся следующим соотношением:

$$C_{D}(\theta) = \frac{C_{D}^{s} - C_{D}^{0}}{2\pi} [2\theta + \sin(\Theta) - \sin(2\theta) - \frac{1}{3}\sin(3\theta)] + C_{D}^{0}, \quad (4.4)$$

где C_D^0 и C_D^s – коэффициенты трения пузырьков с подвижной и жесткой поверхностью соответственно, причем, величина θ связана с площадью жесткой области A_s зависимостью

$$\theta = \arccos(1 - \frac{2A_s}{A}). \tag{4.5}$$



Рис. 4.4. Разграничение поверхности пузырька на свободную от ПАВ (A_0) и загрязненную ПАВ (A_s) области (а), а также распределение концентрации ПАВ Γ и скорости набегающего потока воды U_s на поверхности пузырька (б).

Согласно модели Лэнгмюра [110], концентрация ПАВ на поверхности пузырька Γ (моль м⁻²) связана в установившемся режиме с концентрацией ПАВ в

окружающем пузырек тонком пограничном слое воды C_s (моль м⁻³) следующим соотношением

$$C_s = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}, \qquad (4.6)$$

где α – коэффициент десорбции (c⁻¹); β – коэффициент адсорбции (м³c⁻¹моль⁻¹) и Γ_{∞} – максимально возможная концентрации ПАВ на поверхности пузырька.

Общее количество ПАВ на поверхности пузырька *m_s* определяется выражением

$$m_s = A_s \Gamma \,, \tag{4.7}$$

где $\Gamma = \frac{\beta C_{\infty} \Gamma_{\infty}}{\alpha + \beta C_{\infty}}$ - постоянная величина для данного водоема.

Поскольку ПАВ поступают к поверхности пузырька в результате диффузии через окружающий пузырек тонкий пограничный слой воды, то, согласно закону Фика:

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = k_s A \Delta C_s, \qquad (4.8)$$

где k_s – коэффициент массопереноса ПАВ в морской воде и ΔC_s – разность концентрации ПАВ в пограничном слое в поперечном направлении.

С учетом (4.7) и профиля распределения Г и С_s вокруг пузырька, (4.8) приводится к виду

$$\frac{\partial A_s}{\partial t} = k_s^0 \frac{C_\infty}{\Gamma} (A - A_s), \qquad (4.9)$$

где k_{s}^{0} – коэффициент массопереноса ПАВ на «чистую» поверхность пузырька.

Введением дополнительных переменных $k_{s^*}^0 = \frac{k_s^o}{\sqrt{D_s}}$, где D_s – коэффициент

диффузии ПАВ в морской воде, и $k' = \sqrt{D_s} \frac{C_{\infty}}{\Gamma}$, уравнение (4.9) приводится к виду:

$$\frac{\partial A_s}{\partial t} = k_{s*}^0 k' (A - A_s), \qquad (4.10)$$

Согласно выполненному анализу [9], значения $k_{s^*}^0$ могут быть рассчитаны приближенно с использованием лишь двух параметров самого газового пузырька – скорости всплытия и эквивалентного диаметра, поэтому содержащиеся в водном столбе свойства ПАВ выражены в (4.10) единственным параметром k'.

Необходимо отметить, что вопросы влияния природных ПАВ на свойства И газообмен газовых гидродинамические пузырьков остаются малоизученными. Можно ожидать, что в зависимости от состава ПАВ и их концентрации в водах Черного моря, величина k' может существенно варьировать. Например, часто используемый в лабораторных экспериментах с газовыми пузырьками стабильный ПАВ под названием Triton X-100 [p-t- $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_9OH$] характеризуется максимальной поверхностной концентрацией $\Gamma_{\infty} = 2.91 \ 10^{-6}$ моль м², константой Лэнгмюра – Фон Жишковски $\alpha\beta^{-1} = 6.62 \ 10^{-4}$ моль м⁻³, а также коэффициентом диффузии при 22°C $D_s = 2.6 \ 10^{-10}$ м²с⁻¹ [115]. В работе [164], описывающей эксперименты по измерению скорости всплытия газовых пузырьков, отмечается, что эффект от введения Triton X-100 в рабочую зону наблюдался лишь при концентрациях, превышающих $C_{\infty} = 1.3 \ 10^{-6}$ моль м³. Используя приведенные значения параметров Triton X-100, можно вычислить, что величина k' в этом случае составляет 36.8 10^{-4} . Вместе с тем, в работе [73] приводятся оценки, согласно которым типичные ПАВ имеют
следующие параметры: $\Gamma_{\infty} = 2.0 \ 10^{-10}$ моль см², $\alpha\beta^{-1} = 1.0 \ 10^{-10}$ моль см⁻³, $D_s = 5.0 \ 10^{-6}$ см²с⁻¹. С этими параметрами для той же концентрации ПАВ, что и в предыдущем примере, величина *k*' составит 2.28 10^{-5} .

В настоящей работе значение *k*' было оценено сопоставлением данных акустического детектирования одиночных пузырьков струйных газовыделений на глубинах 85 – 95 м с результатами численных экспериментов (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Сопоставление акустических наблюдений и аппроксимирующих кривых: а) эхограмма; b) траектория в координатах глубина – время; c) изменение скорости подъема; d) изменение размеров. На рис b), c) и d) точками отмечены данные измерений, сплошные линии – аппроксимирующие кривые.

Было найдено, что при $k' = 7.0 \ 10^{-4}$ расчетные данные наилучшим образом отображает процесс постепенного превращения пузырьков струйных газовыделений в Черном море из «чистых» в «грязные».

На рис. 4.6 иллюстрируются три различных режима поведения пузырька, которые могут быть рассчитаны в соответствии с принятым в настоящей работе подходом.



Рис. 4.6. Расчетные значения *v_b* и *k_b*, характеризующие три режима поведения пузырьков: 1 – «чистый»; 2 – «грязный»; 3 – «промежуточный».

4.2. Эмуляция свойств метановых пузырьков в условиях Черного моря методом математического моделирования

В известных работах [20, 112] подтверждается адекватность использования модели метанового пузырька вида (1.12) – (1.14), основанной на уравнении состояния идеальных газов (IGEOS), для малых глубин в пределах прибрежных и шельфовых районов. Проведенные исследования показали, что площадки струйных газовыделений встречаются на глубинах свыше 2000 м (рис. 3.27), поэтому состояние метановых пузырьков в настоящей работе эмулируется с

помощью уравнения состояния реальных газов Пенга-Робинсона (PREOS) [138], позволяющем учесть возрастание влияние межмолекулярных сил Ван дер Ваальса на процессы газообмена пузырьков при высоких значениях гидростатического давления.

Выбор уравнения состояния метановых пузырьков в условиях Черного моря обусловлен широким использованием PREOS при изучении фазовых превращений различных соединений углеводородов, в том числе процессов образования газогидратов [77]. Среди достоинств PREOS можно отметить относительную простоту, высокую точность, а также возможность получения аналитических решений для многокомпонентных газовых смесей [129].

Полное описание разработанной модели было изложено в [9], в настоящей работе уравнения модели приводятся без промежуточных формул и излишней детализации.

Представление PREOS в канонической форме кубического уравнения относительно коэффициента сжимаемости Z имеет вид:

$$Z^{3} - (1 - B)Z^{2} + (A - 3B^{2} - 2B)Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0, \qquad (4.11)$$

где $A = \frac{aP}{R^2T^2}$, $B = \frac{bP}{RT}$, $Z = \frac{PV_m}{RT}$ и $V_m = \frac{V_B}{m}$ – мольный объем химического

вещества.

Уравнение (4.11) может иметь либо единственное действительное решение, либо 3. В последнем случае наименьшее решение соответствует жидкой фазе, а наибольшее – газовой фазе. Параметры PREOS *a* и *b* зависят от температуры (T_c) и давления (P_c) в критических точках фазовых диаграмм соответствующих химических веществ [145].

В случае многокомпонентных газовых смесей вместо термина «парциальное давление» в PREOS используется «летучесть» («fugacity»), определяемая для k-ой компоненты f_k следующим выражением:

$$f_k = x_k P \phi_k \,, \tag{4.12}$$

где x_k – мольная фракция k-ой компоненты и ϕ_k – коэффициент летучести,

$$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{2\sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b}\right) \ln\left(\frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B}\right), (4.13)$$

причем, параметры *a* и *b* в (4.16) вычисляются согласно правилам смешения компонент

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} a_{ij} , \qquad (4.14)$$

$$b = \sum_{i} x_i b_i , \qquad (4.15)$$

где

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij})a_i^{0.5}a_j^{0.5}.$$
(4.16)

С применением того же подхода, что и в случае модели идеальных газов IGEOS (глава 1), было получено следующее уравнение эволюции размеров газовых пузырьков на основе PREOS:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = r \frac{EV_B \frac{\partial m}{\partial t} - \rho_W gv_B}{3EV_B m + 2\frac{\sigma}{r}},$$
(4.17)

где
$$E = \frac{2am(V_B + bm)}{[V_B(V_B + bm) + bm(V_B - bm)]^2} - \frac{RT}{(V_B - bm)^2}, V_B$$
 – объем пузырька и $v_B = -\frac{\partial z}{\partial t}$ скорость подъема пузырька (см сек⁻¹).

Согласно (4.12) и с учетом результатов исследований, изложенных в разделе 4.1, для эмуляции изменения содержания *i*-ой газовой компоненты в частично «загрязненном» пузырьке применялось уравнение

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = [k_{bi}^0 (A - A^s) + k_{bi}^s A^s] [C_{Li} - \frac{f_i}{H_i(T, S, P)}].$$
(4.18)

где $H_i(T,S,P_a)$ – значение коэффициента Генри *i*-й газовой компоненты при атмосферном давлении, температуре *T* и солености *S*; V_i^{∞} – парциальный мольный объем *i*-й газовой компоненты в морской воде при полном растворении.

Варианты модели, основанные на уравнении состояния идеальных (IGEOS) и реальных газов (PREOS), были реализованы на языке математического программирования Matlab. Системы дифференциальных уравнений решались численным методом Адамса-Башворта-Мултона PECE (predictor-evaluate-corrector-evaluate) с использованием функции ode113 [154].

На графиках рис. 4.7. сопоставлены рассчитанные с применение IGEOS и PREOS изменения размеров пузырька диаметром 7 мм с 99% начальным содержания метана, всплывающего с глубин 90 и 600 м.

Как и ожидалось, модели идеальных и реальных газов дают почти идентичный результат для глубин, характерных для шельфовой части Черного моря. Однако для глубоководной части Черного моря модель реальных газов, учитывающая влияния на процессы газообмена между пузырьками и водным столбом сил Ван-дер-Ваальса, предсказывает существенно большую высоту подъема пузырьков струйных газовыделений.

Так, для рис. 4.76 рассчитанная с применение IGEOS и PREOS разность высоты подъема пузырька, вплоть до полного растворения в водной среде, составила 39 м, или 6.5% от высоты водного столба.



Рис. 4.7. Рассчитанные с применением моделей IGEOS и PREOS изменения размеров пузырька диаметром 7 мм с 99% начальным содержания метана, всплывающего с глубин 90 (а) и 600 (б) м

4.3. Эволюция содержания метана в газовых струях при удалении от источника газовыделения

На основании статистических данных, полученных в результате акустических измерений (рис. 2.12), определялись начальные размеры метановых пузырьков струйных газовыделений. Диапазон размеров был разбит на размерные классы с шагом 2 мм и определены частоты встречаемости каждого класса в выборке. Затем, выполнялся прогон модели пузырька для каждого размерного класса. На выходе модели регистрировались следующие параметры: время t, сек; текущая глубина пузырька h, м; диаметр пузырька d, мм; содержание газа в пузырьке m, мкмоль. Для мелководных сипов (глубина ≤ 140 м) моделировался

следующий состав газа в пузырьке: CH₄, N₂, O₂, Ar, а для глубин более 140 м – CH₄, N₂, He, Ar, причем, в обоих случаях начальное содержание метана задавалось на уровне 99% в соответствии с данными из литературных источников [13, 17, 27, 125]. Профили концентрации растворенных в морской воде газов C_{Li} были получены в 58-м и 60-м рейсах НИС «Профессор Водяницкий» д-ром S. E. Beaubien с применением вакуумного дегазатора [109, 144] и газового хроматографа Varian 3800 [122]. Отбор проб производился гидрологическим зондом Sea-Bird SBE 911plus, оборудованным кислородным датчиком и кассетой батометров.

Модельный расчет останавливался либо по достижении пузырьком поверхности моря, либо при уменьшении его диаметра до 0.001 мм, что трактовалось как полное растворение содержащегося в пузырьке газа. Для каждого размерного класса пузырьков по данным моделирования рассчитывались вертикальные профили содержания метана m(h) и потока растворенного метана в водный столб $f_w(h)$:

$$f_w(h) = \bar{v}_h \frac{m(h + \Delta h) - m(h)}{\Delta h}, \qquad (4.19)$$

где \bar{v}_h – средняя скорость подъема пузырька на участке ($h+\Delta h, h$).

Содержание метана в среднестатистическом пузырьке газового факела M(h)и поток метана в водный столб $F_w(h)$ от дна до поверхности моря определялись суммированием по размерным классам пузырьков с весами, соответствующими их частотному распределению (рис. 2.12).

Использование профилей $F_w(h)$ позволило оценить потоки метана от локальных струйных газовыделений в водный столб Φ_w и атмосферу Φ_a :

$$\boldsymbol{\Phi}_{w} = N \cdot \int_{0}^{H_{0}} F_{w}(h) \cdot dh \tag{4.20}$$

$$\boldsymbol{\Phi}_{a} = \boldsymbol{\Phi}_{0} - \boldsymbol{\Phi}_{w}, \tag{4.21}$$

где Φ_0 – начальный поток, N – продуктивность и H_0 – глубина сипа.



Рис. 4.8. Пример расчета вертикальных профилей содержания метана M(h)(а) и потока в водный столб $F_w(h)$ (b) для среднестатистического пузырька сипа, расположенного на глубине 91.5 м

Расчеты индивидуальных потоков Φ_a метановых струйных газовыделений позволили установить, что содержащийся в пузырьках метан достигает поверхности моря лишь от тех сипов, которые расположены на глубинах менее 262 м, причем, величина отношения Φ_a / Φ_0 тем меньше, чем больше глубина морского дна (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Зависимость Φ_a / Φ_0 от глубины расположения выхода струйного метана (\blacktriangle). Сплошная линия – аппроксимирующая кривая. Приведено уравнение аппроксимации.

Необходимо отметить, что этот вывод полностью совпадает с результатами многолетних акустических наблюдений газовых факелов (рис. 3.28) и является важной характеристикой струйных газовыделений как механизма переноса метана из литосферы в гидро- и атмосферу.

Выводы к разделу 4

- 1. Диффузия в пограничном слое газовой фазы не оказывает влияния на газообмен между газовым пузырьком и водным столбом.
- Для моделирования газообмена метановых пузырьков струйных газовыделений может использоваться уравнение состояния Пенга-Робинсона, обеспечивающего относительную простоту, высокую

точность и возможность получения аналитических решений для многокомпонентных газовых смесей.

- Пузырьки струйных газовыделений в Черном море, изначально «чистые» в нижней части факела, по мере подъема адсорбируют из воды поверхностно активные вещества и постепенно приобретают черты «грязных» пузырьков.
- 4. Модели идеальных и реальных газов дают почти идентичный результат для глубин шельфовой части Черного моря. Однако для глубоководной части Черного моря модель реальных газов, учитывающая возрастание влияния сил Ван-дер-Ваальса и уменьшение растворимости газов на процессы газообмена между пузырьками и водным столбом, предсказывает существенно большую высоту подъема пузырьков струйных газовыделений.
- Содержащийся в пузырьках метан достигает поверхности моря лишь от тех сипов, которые расположены на глубинах менее 262 м, причем, величина отношения Ф_a /Ф₀ тем меньше, чем больше глубина морского дна.

РАЗДЕЛ 5

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ПОТОКОВ СТРУЙНОГО МЕТАНА В ЧЕРНОМ МОРЕ

5.1. Поток метана с площади палеорусла реки Днепр

С учетом диаграммы направленности эхолота (рис. 2.10) и полученных от эхолота отсчетов глубины дна, было определено, что общая площадь морского дна, просканированного лучом эхолота в исследованном районе при детектировании газовых факелов, составила 381.5 км² (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Маршрут судна в районе работ.

Всего по эхограммам было детектировано 2875 газовых факелов, однако, часть факелов регистрировалась повторно в процессе эхо-съемок, проведенных на различных галсах в различные годы. Благодаря использованию процедуры анализа пространственного расположения факелов с применением ГИС (см. рис. 2.17), было установлено, что на исследованной акватории находится 2200 локальных участков выхода струйного газа, расположенных на глубинах 66.0 – 832 м.

Из всего количества сипов оценки продуктивности (*N*) рассчитывались для 811 сипов, пространственно разрешенных эхолотом. Начальный поток метана оценивался отдельно по участкам с глубиной дна выше и ниже изобаты 140 м, соответствующей, приближенно, границе сероводородного слоя.

На рис 5.2 представлены гистограммы распределения индивидуальных начальных потоков сипов Φ_0 , л/мин при нормальных условиях (STP).



Рис. 5.2. Частотные распределения индивидуальных начальных потоков сипов в шельфовом (а) и глубоководном (b) участках исследованного района.

Квантильные графики (рис. 5.3) с нанесенными значениями Φ_0 (л/мин STP) указывают на близкое к логнормальному статистическое распределение начальных потоков метана независимо от глубины расположения сипов.



Рис. 5.3. Индивидуальные начальные потоки сипов в шельфовом (а) и глубоководном (b) участках на графиках квантилей нормальной функции распределения. Линейная аппроксимация, оцененная по данным, сгруппированным между квартилями 25% и 75%, показана сплошной линией.

Представленные на рис. 5.3 данные вполне согласуются с высказанным ранее предположением о возможности применения логнормального распределения при экстраполяции оценок потоков метана от струйных газовыделений на большие площади морского дна по малому количеству наблюдений [162].

Усредненные по интервалам глубин оценки 811 индивидуальных начальных потоков сипов Φ_0 (л/мин STP) приведены на рис. 5.4.

Видимый на рис. 5.4 резкий тренд значений усредненных потоков при увеличении глубины оказался неожиданным результатом. Полученные данные были подвергнуты тщательной проверке. В качестве наиболее возможной причины артефакта анализировалось влияние эффекта резонанса на звукорассеивающую способность газовых пузырьков, приводящее к увеличению с глубиной величин s_v в (2.23) и, следовательно, переоценке продуктивности сипов N.



Рис. 5.4. Индивидуальные начальные потоков сипов Φ_0 (л/мин STP), усредненные по интервалам глубин (a), (b) – обеспеченность данными при усреднении.

Были пересчитаны значения суммарной силы рассеяния набора пузырьков с размерами, соответствующими рис. 2.12b, по формулам (A6.1.16) и (A6.1.21) из [63]. В отличие от (2.24), эти формулы позволяют оценить изменение акустических свойств пузырьков в зависимости от глубины, а также ряда других

факторов. В расчетах были учтены вертикальные профили температуры, солености и плотности воды в Черном море; в газовом составе пузырьков предполагалось доминирование метана, поэтому использовалось значение отношения удельных теплоемкостей, присущее метану ($\gamma = 1.31$); добротность колебаний пузырьков *Q* принималась равной 10.2. Следует отметить, что расчеты относились исключительно к пузырькам, находящимся в тонком придонном слое. При средней скорости подъема 25 см/сек, время жизни пузырьков в этом слое не превышает 10 – 15 секунд.

Как показывают данные моделирования [9], за такой период времени пузырьки мало меняются в размерах (диаметры сокращаются лишь на 0.2 - 0.3 мм даже у пузырьков из наименьшей размерной группы). Тем не менее, были проведены два варианта расчетов – при исходных размерах пузырьков и уменьшенных на 0.3 мм. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что суммарная сила рассеяния набора пузырьков, представляющих размерное распределение газовыделений, увеличивается с глубиной незначительно. Так, при изменении глубины от 200 до 800 м сила рассеяния в первом варианте расчетов возросла лишь на 0.23 дБ, во втором – 0.26 дБ, т.е. на величины, сопоставимые с точностью калибровки эхолота. Можно также допустить отклонение в сторону уменьшения реальных начальных размеров пузырьков в глубоководных сипах от тех, что использованы в наших расчетах, однако нам все же представляется маловероятным столь значительное влияния эффекта резонанса на полученные оценки продуктивности сипов *N*.

Между тем, при рассмотрении баланса метана в Черном море авторы работы [104] используют камерную модель, согласно которой наибольшее поступление метана от струйных газовыделений происходит в диапазоне глубин 500 – 700 м. Вопрос о причинах возникновения этого максимума в работе [104] остается открытым, однако с учетом данных, представленных на рис. 5.4 можно предположить, что фактор увеличения с глубиной индивидуальных потоков метана от сипов, действительно, существует и может оказывать влияние на современное распределение метана в Черном море. Статистическое распределение индивидуальных потоков метана в атмосферу Φ_a (л/мин STP) от сипов, расположенных в шельфовом и глубоководном участках, также оказалось близким к логнормальному (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Индивидуальные потоки метана в атмосферу Φ_a от сипов в шельфовом (а) и глубоководном (b) участках на графиках квантилей нормальной функции распределения. Линейная аппроксимация, оцененная по данным, сгруппированным между квартилями 25% и 75%, показана сплошной линией.

Общий поток метана от всех зарегистрированных в районе исследований 2200 сипов был оценен, согласно следующей процедуры:

a) все сипы были разнесены по интервалам глубин, что использовались при построении графика рис. 5.4а;

b) начальный поток Φ_0 тех сипов, для которых не были получены прямые оценки, приравнивался к среднему значению по соответствующему интервалу глубин;

с) по начальным потокам Φ_0 вычислялись потоки Φ_a с использованием уравнения аппроксимации рис. 4.9.

Сводка полученных данных по всему исследованному району приведена в таблице 5.1, а на рис 5.6 и 5.7 представлены карты пространственного

распределения сипов с оценками индивидуальных начальных потоков метана Φ_0 и потоков в атмосферу Φ_a , соответственно.

Таблица 5.1

	Участок А:	Участок В:
Параметр	глубины	глубины
	60 – 140 м	140 – 850 м
Площадь акустического сканирования, км ²	41.2	345.9
Количество сипов	902	1298
Средний начальный поток	2.5	22.9
Суммарный начальный поток $ $	1.2	15.6
Суммарный поток в атмосферу Φ_a , 10 ⁵ м ³ /год STP	3.1	0.1

Сводка полученных данных по району палео-дельты р. Днепр

Из 2200 сипов, обнаруженных в исследованном районе, 1387, или 63% от общего количества, доставляют газообразный метан к поверхности моря.

Суммарный поток в атмосферу от этих сипов (Фа) существенно меньше общего начального потока - 0.32 10⁶ м³, или 0.23 10⁻³ Тг в год, что составляет 1.9% ОТ всего количества газообразного метана, выделяемого струйными газовыделениями. Полученные данные позволяют сопоставить уровня эмиссии в атмосферу газообразного и растворенного метана в Черном море. Результаты измерения эмиссии растворенного метана содержатся В работе [151], в районе палео русла р. Днепр параллельно выполненной с нашими исследованиями. В [151] данные по эмиссии даются раздельно для областей с глубиной дна менее и более 200 м. В зависимости от метода расчета, средняя эмиссия метана на глубинах < 200 м составляет 0.37 - 0.61 наномоль м⁻²c⁻¹, а на глубинах > 200 м – 0.19 - 0.47 наномоль м⁻²с⁻¹ [151].



Рис. 5.6. Разгрузка метана на площадках газовыделений, локализованных в районе палео-дельты р. Днепр. Диаметр круговых диаграмм соответствует величине начального потока метана Φ_0 . Наименьший диаметр соответствует значению 0.01 л/мин STP, наибольший – 509.8 л/мин STP.



Рис. 5.7. Эмиссия газообразного метана в атмосферу на площадках газовыделений, локализованных в районе палеодельты р. Днепр Диаметр круговых диаграмм соответствует величине потока Φ_a . Наименьший диаметр соответствует 3.1 10^{-6} л/мин STP, наибольший – 19.5 л/мин STP. На врезке – карта участка наиболее интенсивного газовыделения в атмосферу.

Разделив наши оценки суммарного потока в атмосферу Φ_a по участкам исследованного района A и B на соответствующие площади акустического зондирования (табл. 5.1), получаем среднюю эмиссию газообразного метана в атмосферу: на участке A – 3.6 наномоль м⁻²c⁻¹, на участке B – 0.015 наномоль м⁻²c⁻¹. С учетом локального характера пространственного распределения сипов (см. рис. 3.26, а также врезку на рис. 5.7), прямой вклад струйных газовыдений в атмосферную эмиссию метана в масштабах всего Черного моря не представляется значительным.

5.2. Поток метана с площади палео русла реки Дон

Примыкающий к авандельте палео-Дона материковый склон на траверзе Феодосийского залива может быть охарактеризован в отношении развития струйных газовыделений как находящийся в стадии формирования. Результаты обработки электронных эхограмм показали, что в Прикерченском регионе находится не менее 645 площадок разгрузки дна, интегральный поток метана из которых в водную среду оценивается в 6.6 10^6 м³ год⁻¹, а поступление в атмосферу 2.0 10^4 м³ год⁻¹ (Таблица 5.2.).

Таблица 5.2.

	Участок А:	Участок В:
Параметр	глубины	глубины
	40 – 140 м	140–900 м
Количество сипов	141	504
Средний начальный поток Φ_0 , л/мин STP	1.2	24.5
Суммарный начальный поток $ $	0.1	6.5
Суммарный поток в атмосферу Φ_a , 10 ⁴ м ³ /год STP	1.8	0.2

Сводка полученных данных по району палео-русла р. Дон

5.3. Газоотдача грязевых вулканов впадины Сорокина

Свыше 60-и грязевых вулканов задокументировано к настоящему времени в Черном море, преимущественно, в центральной его части и в Сорокинском прогибе на глубинах свыше 1500. Почти во всех грязевых вулканах обнаружены признаки активности, такие как наличие газогидратов в донных осадках, повышенные значения концентрации углеводородов и потока тепла. Однако способность глубоководных грязевых вулканов Черного моря эмитировать газовые пузырьки в водный столб пока зарегистрирована лишь во впадине Сорокина.

Анализ электронных эхограмм струйных газовыделений над грязевыми вулканами показал, что поток метана в водную толщу в прогибе Сорокина можно оценить значением 2.9 10⁵ м³ год⁻¹.

5.4. Газоотдача грузинского сектора Черного моря

Как уже рассматривалось в разделе 3.6, поверхность газовых пузырьков некоторых метановых сипов в глубоководных районах грузинского сектора Черного моря покрыта нефтяной пленкой, которая может выноситься к поверхности моря. К сожалению, график экспедиционных работ не позволил провести исследование характеристик газообмена метановых пузырьков, имеющих такую особенность. Поэтому при оценке потоков метана в в этих районах изменения В методику расчета потоков были не внесены. Соответственно, реальные значения потока в амосферу на участке В могут отличаться в большую сторону, чем указанные в Таблице 5.3, за счет пониженной интенсивности газообмена с водной средой и увеличения «времени жизни» метановых пузырьков, покрытых нефтяной пленкой.

	Участок А:	Участок В:
Параметр	глубины	глубины
	14 – 140 м	140 – 1150 м
Количество сипов	252	305
Средний начальный поток Φ_0 , л/мин STP	1.3	34.8
Суммарный начальный поток	0.2	5.6
Суммарный поток в атмосферу Φ_a , 10 ⁴ м ³ /год	4.5	0.4
STP		

Сводка полученных данных по грузинскому сектору Черного моря

5.4. Интегральные оценки потока метана от струйных газовыделений в Черном море

В результате выполненной работы были рассчитаны по единой методике потоки газовой разгрузки в Черном море в диапазоне глубин от 14 до 2100 м с использованием акустических данных и математической модели газообмена между газовым пузырьком и водной средой, основанной на уравнении состояния реальных газов Пенга-Робинсона. Получено, что интегральное поступление метана от исследованных в Черном море площадок струйной разгрузки в водный столб составляет 37.2 10^6 м³ год⁻¹, а поступление в атмосферу не превышает 4.9 10^5 м³ год⁻¹. (табл. 5.4). При этом статистическое распределение потока метана от отдельных газовыделений близко к логнормальному закону (рис. 5.8).

Полученные данные позволяют уточнить основные закономерности локализации и активности струйных выходов метана из дна Черного моря, балансовые характеристики эмиссии метана от этих источников в водную толщу и атмосферу [10, 75] (табл. 5.4).

Таблица 5.3.



Рис. 5.8. Гистограммы распределения индивидуальных начальных потоков сипов в шельфовом (а) и глубоководном (b) участках Черного моря

Таблица 5.4.

Черного моря				
	Количество	Поток метана	Поток метана	
Район	сипов (газо-	в водный столб	в атмосферу	
	вых выходов)	м ³ /год	м ³ /год	
Западный (включая каньон				
Витязь, палео-Днепр с	3168	24.6 10 ⁶	4.2 10 ⁵	
прилегающими областями,				
акваторию г. Севастополя)				
Прикерченский	645	6.6 10 ⁶	$2.0 \ 10^4$	
Впадина Сорокина	11	2.9 10 ⁵	0	
Восточный (грузинский	557	$5.8 10^6$	$4.9.10^{4}$	
сектор)		2.010	1.7 10	
Всего	4381	37.2 10 ⁶	4.9 10 ⁵	

Интегральные оценки потока газовыделений в исследованных районах Черного моря

Таким образом, водная толща является эффективным фильтром содержащегося в газовых факелах метана и почти весь метан струйных

131

газовыделений полностью растворяется, а углерод метана вносится в биогеохимические циклы и биолого-продукционные процессы Черного моря.

Интересно, что суммарная оценка расхода метана в исследованных районах составляет лишь 2% от объемов добычи природного газа предприятием Черноморнефтегаз на акваториях Черного и Азовского морей в 2013 г ($1.85 \ 10^9 \ m^3$, сведения приведен в открытых источниках СМИ). С учетом логнормального распределения потока метана (рис. 5.3), не исключено существование мощных источников струйного метана с расходом 500 л/мин и более (рис. 5.8), разработка которых может быть целесообразна в локальных масштабах.

Выводы к разделу 5

- Определены статистические характеристики потоков метана от локальных площадок газовыделений. Статистическое распределение потока метана от отдельных струйных газовыделений в водный столб и атмосферу близко к логнормальному закону.
- 2. Оценены интегральные потоки метана в основных районах проявления струйных газовыделений в Черном море.
- Всего в исследованных районах Черного моря обнаружено 4381 площадок струйной разгрузки метана. Поток метана от этих площадок в водный столб составил 37.2 10⁶ м³/год, поток газообразного метана в атмосферу 4.9 10⁵ м³/год.
- Согласно полученным данным, прямой вклад струйных газовыделений в атмосферную эмиссию метана в масштабах всего Черного моря не является значимым экологическим фактором.
- 5. Суммарная разгрузка струйного метана в исследованных районах составляет 2% современной добычи природного газа в акваториях Черного и Азовского морей. Использование ресурсного фактора струйных газовыделений может быть целесообразно в локальных масштабах.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

- Создан банк электронных эхограмм, содержащий информацию о локализации, интенсивности и вертикальной протяженности 5197 газовых факелов в диапазоне глубин от 14 до 2100 м, по которым однозначно идентифицирована 4381 площадка газовой разгрузки дна в Черном море.
- Предложен новый метод детектирования газовых факелов и измерения физических параметров газовых струй с использованием эхолота с расщепленным лучом.
- 3. Установлено, что абсолютное большинство струйных метановых газовыделений в Черном море приурочено к палео-дельтам крупных рек и континентальному склону, пространственно совпадая на многих участках с геодинамическими зонами. Показано, что свыше 98% газовыделений расположено выше фазовой границы стабильности метановых гидратов в Черном море (725 м). В глубоководной части Черного моря струйные газовыделения привязаны, в основном, к районам активного развития грязевого вулканизма и диапиризма.
- 4. Впервые по единой методике рассчитаны потоки газовой разгрузки в Черном море в диапазоне глубин от 14 до 2100 м с использованием акустических данных и разработанной математической модели газообмена между газовым пузырьком и водной средой, основанной на уравнении состояния реальных газов Пенга-Робинсона. Оценено, что интегральное поступление метана от зарегистрированных в Черном море очагов струйной разгрузки в водный столб составляет 37.2 10⁶ м³ год⁻¹, а поступление в атмосферу не превышает 4.9 10⁵ м³ год⁻¹.
- 5. Обнаружено, что струйные газовыделения могут достигать поверхности моря с глубин менее 250 м, метан струйных газовыделений с больших глубин полностью растворяется в водном столбе. Над вершинами глубоководных грязевых вулканов газовые струи могут подниматься на

1000 и более метров при образовании на поверхности метановых пузырьков газогидратной пленки, препятствующей газообмену пузырьков с водной средой.

- 6. Впервые зарегистрирована пузырьковая метановая разгрузка грязевых вулканов и газовыделяющих структур в диапазоне глубин 900-2000 м в Черном море и получены оценки периодичности активной фазы грязевых вулканов во впадине Сорокина. Поступление в водный столб пузырькового метана от грязевых вулканов «Двуреченский» и «Водяницкий» во впадине Сорокина составляет в периоды активности 9 – 70 м³ сут⁻¹.
- Показано, что ресурсный фактор струйных метановых газовыделений исследованных районов Черного моря оценивается 2% от объёма добычи природного газа ГАК «Черноморнефтегаз» за сопоставимый период в 2013 г.
- 8. Установлено, что в в палео-дельте р. Днепр и в Керченско-Таманском регионах Черного моря метановые сипы встречаются в непосредственной близости от месторождений нефти и газа, а расположение некоторых из них совпадает с перспективными, по данным нефтегазоразведки, структурами, однако наличие струйных газовыделений не является однозначным индикатором углеводородных залежей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Артемов Ю. Г., Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б. Эмиссия метана в гидро - и атмосферу струйными газовыделениями в районе палео-дельты р. Днепр в Черном море // Доклады НАН Украины. – 2007. – № 5. – С. 110 – 116.
- Артемов Ю.Г., Егоров В.Н., Гулин С.Б., Поликарпов Г.Г. Новые каналы струйной разгрузки метана во впадине Сорокина в глубоководной части Черного моря // Морской экологический журнал. 2013. 12, № 4. С. 27–36.
- Геворкьян В. Х., Бураков В. И., Исагулова Ю. К, Семенов Д. В., Малахов В. П., Олейник Ф. И., Грязанов А. С., Шевченко А. Ф. Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря // Докл. АН УССР. – 1991. – № 4. – С. 80–85.
- Геодекян А. А., Троцюк В. Я., Монахов И. Б. Нефтегазо-генетические исследования болгарского сектора Черного моря / Болгарская Академия Наук. – 1984. – 290 с.
- Егоров А. В. Исследования распределения метана в воде и осадках северовосточной части Черного моря в 1999 – 2002 гг. // Геология морей и океанов: Тезисы докладов XV Международной школы морской геологии. – Москва: ГЕОС, 2003. – Т. 2. – С. 169–170.
- Егоров В. Н., Гулин С. Б., Гулин М. Б., Артёмов Ю. Г., Гусева И. А. Струйные газовыделения в акватории внешнего рейда г. Севастополя // Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. Спец. вип. – 2005. – Гідроекологія, № 4(27). – С. 80 – 82.
- Егоров В. Н. Поликарпов Г. Г., Гулин М. Б., Артемов Ю. Г., Стокозов Н. А., Гулин С. Б. Влияние струйных метановых газовыделений из дна Черного моря на мелкомасштабные процессы вертикального перемешивания вод // Доп. НАНУ. – 1999. – № 8. – С. 186–190.

- В. Н. Егоров, Г. Г. Поликарпов, С. Б. Гулин, Ю. Г. Артемов, Н. А. Стокозов, С. К. Костова. Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газовыделений со дна черного моря. // Морской экологический журнал. – 2003. – 2, № 3. – С. 5–26.
- Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б., Малахова Л.В., Малахова Т.В. Оценка потенциальной экологической опасности от струйных метанових газовыделений со дна Черного моря // Морской экологический журнал. – 2008. – 7, № 1. – С. 23–29.
- Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б. Метановые сипы в Черном море море: средообразующая и экологическая роль / ИнБЮМ НАНУ, Под ред. Г. Г. Поликарпова./ – Севастополь. – НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. – 405 с.
- Єремєєв В. М, Єгоров В. М., Полікарпов Г. Г., Артемов Ю. Г., Гулін С. Б., Євтушенко Д. Б., Поповічев В. М., Стокозов М. О. Нежданов О.І. Нові струминні метанові газові виділення із дна моря в акваторії Севастополя // Вісник НАН України. – 2007. – № 4. – С. 47 – 50.
- Зайцев Ю.П., Поликарпов Г.Г. Черное море: Моря и внутренние водоемы // Природа Украинской ССР. – К.: Наукова Думка, 1987. – С. 17–29.
- Иванов М. В., Поликарпов Г. Г., Леин А. Ю. и др. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря // Докл. АН СССР. – 1991. – 3, № 5. – С. 1235–1240.
- 14. Иванов М. К. Фокусированные углеводородные потоки на глубоководных окраинах континентов. Автореферат дисс. докт. геол.-мин. наук. –М.: МГУ, Геологический фак-т. – 1999. – 74 с.
- Коболев В. П., Кутас Р. И., Цвященко В. А., Кравчук О. П., Бевзюк М. И. Новые результаты геотермических исследований в северо-западной части Черного моря // Доп. НАН Украины. – 1993. – № 4. – С. 102 – 105.
- 16. Круглякова Р.П., Круглякова М.В., Шевцова Н.Т Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов на дне Черного

моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – Киев: НАНУ. 2009, №1. С. – 37-51.

- Леин А. Ю., Иванов М. В., Пименов Н. В. Генезис метана холодных метановых сипов днепровского каньона в Черном море // Докл. РАН. 2002. 387, № 2. С. 242–244.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Крупнейший на Земле метановый водоем // Природа. – 2005. – №2 – С. 18–26.
- Любицкий А. А. Гидроакустические исследования явлений активного газовыделения в северо-западной части Чёрного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. – вып. 9. – С. 226–240.
- 20. Любицкий А. А. Обратная задача рассеяния звука в интенсивных газовых факелах и модельные оценки пузырькового массопереноса метана по данным акустического зондирования // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005. – вып. 13. – С. 412–424.
- Мейснер Т. Н., Мейснер Л. Б. Распространение флюидов в геологическом разрезе Черного моря // Геология морей и океанов. Тез. докл. XV Международной школы морской геологии. – Т. 1. – М. ГЕОС. – 2003. – С. 166.
- Москаленко В. Н. Трансгрессивные и регрессивные сейсмофации дунайського палеоконуса выноса // Стратиграфия. Геологическая Корреляция. 2001. том 9, № 2. С.105 112.
- 23. Ольштынский С. П. Эмиссия газа в атмосферу с поверхности Черного моря // Междунар. науч. конф. «Фундаментальные исследования важнейших проблем естественных наук на основе интеграционных процессов в образовании и науке». – Севастополь. – 2006.
- 24. Паталаха Е. И., Трегубенко В. И., Лебедь Н. И., Трофименко Г. Л. Три тектонотипа УВ-носных бассейнов Украины и их перспективы

(Тектоническая парадигма УВ Украины) // Геологические проблемы Черного моря. Киев: НАН Украины, 2001. – С. 43 – 55.

- 25. Полікарпов Г. Г., Єгоров В. М. Виявлено активні газовиділення з дна Чорного моря // Вісн. АН УРСР. –1989. – № 10. – С. 108 - 111.
- Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Нежданов А. И. и др. Явление активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря // Докл. АН УССР. – 1989. – Сер. Б, № 12. – С. 13–15.
- Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Гулин С.Б., Гулин М.Б., Стокозов Н.А.. Газовыделения со дна Черного моря – новый объект молисмологии // Молисмология Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1992. – С. 5–10.
- Поликарпов Г. Г., Иванов М. В., Гулин С. Б., Гулин М. Б. Депонирование углерода метана в карбонатных бактериальных постройках на свале глубин сероводородной зоны Черного моря // Докл. НАН Украины. – 1993. – № 7. – С. 93–94.
- Русанов И. И., Леин А. Ю., Пименов Н. В., Юсупов С. К., Иванов М. В. Биогеохимический цикл метана на северо-западном шельфе Черного моря // Микробиология. – 2002. – 71, № 4. – С. 558–566.
- Совга Е. Е., Любарцева С. П. Источники, стоки и перенос метана а Черном море // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006. – вып. 14. – С. 530–545.
- 31. Сорокин Ю.И. Черное море: природа, ресурсы. М.: Наука, 1982. 217 с.
- Старостенко В. И., Коболев В. П., Кутас Р. И., Русаков О. М. Геофизическое изучение Черноморской впадины: некоторые результаты и перспективы // Геологические проблемы Черного моря. Киев: НАН Украины, 2001. С. 99 113.
- Сулимов И. П., Самсонов В. И. Геология и прогноз нефтегазоносности Керченско-Таманской акватории Черного моря // Геол. Журн. – 1988. – № 6. – С. 101 – 106.

- 34. Ткешелашвили Г.И., Егоров В.Н., Мествиришвили Ш.А., Пархаладзе Г.Ш., Гулин М.Б., Гулин С.Б., Артемов Ю.Г. Метановые газовыделения со дна Черного моря в приустьевой зоне реки Супса у по бережья Грузии // Геохимия. – 1997. – 35, № 3. – С. 331 – 335.
- Туголесов Д. А., Горшков А. С., Мейснер Л. Б. и др. Тектоника мезокайнозойских отложений Черноморской впадины. – М.: Недра, 1985. – 215 с.
- 36. Шнюков Е. Ф., Зиборов А. П. Минеральные богатства Черного моря // Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАН У. – К.: «Карбон ЛТД», 2004. – 277 с.
- Шнюков Е. Ф., Созанский В. И., Муравейник Ю. А. О газонефтеносности Черного моря //Геологические проблемы Черного моря. – К. – 2001. – С. 23 – 34.
- Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Кутний В. А. Необычные карбонатные постройки континентального склона северо-западной части Черного моря – вероятное следствие дегазации недр // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 5. – С. 541 - 561.
- Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Клещенко С. А. и др. Газовые факелы на дне Чорного моря // Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ. – Киев, 1999. – 134 с.
- Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик П. Ф. и др. О газоотдаче дна Черного моря // Геологич. журн. – 2001. – С. 7 - 14.
- Шнюков Е. Ф., Клещенко С. А. Грязевой вулканизм западного суббассейна Черного моря // Геологические проблемы Черного моря. – Киев. – 2001. С. 121 – 144.
- Шнюков Е. Ф., Клещенко С. А., Артемов Ю. Г. Новое поле газовых факелов в западной части Черного моря // Геофиз. журн. – 2003. – № 2. – С. 153 - 160.
- 43. Шнюков Е. Ф., Пасынков А.А., Клещенко С.А., Артемов Ю.Г., Егоров В.Н., Гулин С.Б. Газовые факелы на Керченско-Таманском взморье // Геофиз. журн. 2003. Т. 25, №2. С. 161-169.

- 44. Alves S. S., S. P. Orvalho, and J. M. T. Vasconcelos. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer // Chem. Eng. Sci. 2005. 60. P. 1 9.
- 45. Amouroux D., Roberts G., Rapsomanikis S., Andreae M.O. Biogenic gas (CH4, N2O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. 2002. 54 P. 575–587.
- Artemov, Yu. G. Flare Imaging // RV Meteor. Cruise Rep. M52/1/ Margash Marine Gas Hydrates of the Black Sea. Kiel, 2002. – P. 47 – 49.
- Artemov Yu. G. Acoustic observations of gas bubble streams in the NW Black Sea as a method for estimation of gas flux from vent sites // EGS-AGU-EUG Joint Assembly: intern. conf., 6–11 April, 2003. abstr. – Nice, France, 2003. – V. 5, 09421.
- 48. Artemov Yu.G. Methane flux to the water column and atmosphere from natural seepages in the Black Sea: a modeling approach based on hydroacoustic observations // International Workshop on methane in sediments and water column of the Black Sea: Formation, transport patways and the role within the carbon cycle: int. conf., Sevastopol, Ukraine, May 17-22, 2005: abstr. Bremen, Germany, 2005. P.8–9.
- Artemov Yu.G., Greinert J., McGinnis D., Batist M. De, Egorov V.N. Dispersed methane flux to the water column from natural gas bubble streams at the Black Sea shelf // EGU General Assembly 2005: int. conf., 24–29 April, 2005: abstr. – Vienna, Austria, 2005. – V. 7, 01361.
- 50. Artemov, Yu. G. Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method // Marine Ecological Journal. 2006. 5, no. 1. P. 57 71.
- Artemov Yu.G., Egorov V.N., Polikarpov G.G., Gulin S.B. Methane emission to the hydro – and atmosphere by gas bubble streams in the Dnieper paleo-delta, the Black Sea // Mar. Ecol. J. – 2007. – 6, no. 3. – P. 5–26.
- 52. Banks C. J., Robinson A. G., and Williams A. P. Structure and regional tectonic of the Achara-Trialet Fold Belt and the adjacent Rioni and Kartli Foreland Basins,

Republic of Georgia // Regional and petroleum geology of the Black Sea and surrounding region. – AAPG Memoir. – 1997. – 68. – P. 331 – 345.

- Berndt C., Focused fluid flow in passive continental margins // Philos. Trans. R.
 Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci. 2005. no. 363. P. 2855-2871.
- Blanchard D.C., The size and height to which jet drops are ejected from bursting bubbles in sea water // J. Geophys. Res. – 1989. – 94. – P. 10999–11002.
- Bodholt H. Variance error in echo integration output // Rapp. P.-v. Reun. Cons. perm. Int. Explor. Mer. – 1977. – 170. – P. 196–204.
- Boetius, A., Revenschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Armann, R., Jørgensen, B.B., Witte, U., Pfannkuche, O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // Nature. 2000. 407. P. 623–626.
- 57. Bohrmann G., Ivanov M., Foucher J. P., Spiess V., Bialas J., Greinert J., Weinrebe W., Abegg F., Aloisi G., Artemov Y., Blinova V., Drews M., Heidersdorf F., Krabbenhoft A., Klaucke I., Krastel S., Leder T., Polikarpov I., Saburova M., Schmale O., Seifert R., Volkonskaya A. and Zillmer M. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea: new data from Dvurechenskii and Odessa mud volcanoes // Geo-Marine Letters. 2003. 23. P. 239–249.
- Bohrmann G., Pape T. Report and preliminary results of R/V METEOR Cruise M72/3, Istanbul – Trabzon – Istanbul, March 17th – April 23rd, 2007 // Marine gas hydrates of the Eastern Black Sea. – Bremen. – 2007. – 130 p. urn:nbn:de:gbv:46ep000106850.
- Bohrmann G., Ivanov M., Sahling H., Pape T., Artemov Y., Bahr A., Klapp S., Kozlova E., Keil H., Spiess V., Wagner-Friedrich M., Wallmann K. Gas and oil seeps on Kobuleti ridge, South-Eastern Black Sea – seepage from various sources // 10th International Conference on Gas in Marine Sediments: int. conf., September 6-12, 2010: abstr. – Listvyanka, Lake Baikal, Russia, 2010. – P. 20.
- Sahling H., Bohrmann G., Pape T., Bruening M., Roemer M., Wagner-Friedrichs M., Spiess V., Artemov Y. Submarine gas emissions offshore Georgia, Black Sea

// 10th International Conference on Gas in Marine Sediments: Listvyanka, Lake Baikal, Russia, September 6-12, 2010. – p. 75.

- Broecker W.S. and Peng T.-H., Gas exchange rates between air and sea // Tellus. 1974. – 26. – P. 21–35.
- Chen R.C., Reese J. and Fan L.-S. 1994. Flow structure in a three-dimensional bubble column and three-phase fluidized bed // AIChE J. – 40(7). – P. 1093–1104.
- Clay C.S. and Medwin H. Acoustical oceanography: principles and applications //John Wiley & Sons, New York. – 1977. – 544 p.
- Clift, R., J. R. Grace, and M. E. Weber. Bubbles, Drops, and Particles // Elsevier, New York, 1978. – 380 p.
- Cranston R. E., Ginsburg G. D., Soloviev V. A., Lorenson T. D. Gas venting and hydrate deposits in the Okhotsk Sea // Bulletin of the Geological Society of Denmark. – 1994. – 41. – P. 80–85.
- CRIMEA Contribution of high-intensity gas seeps in the Black Sea to methane emission to the atmosphere. Final scientific report // EC project EVK-2-CT-2002-00162, Renard Centre of Marine Geology, Ghent University, 2006. – 79 p.
- 67. Cuenot B., Magnaudet J., Spennato B. The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble // Journal of Fluid Mechanics. 1997. 339. P. 25–53.
- Danckwerts P. V. Gas-Liquid Reactions // McGraw-Hill Book Co., New York, 1970. – 276 p.
- Dando, P. R., P. Jensen, S. C. M. O'Hara, S. J. Niven, R. Schmaljohan, U. Schuster, and L. J. Taylor. The effects of methane seepage at an intertidal/shallow subtidal site on the shore of the Kattegat, Vendsyssel, Denmark // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1994. 41. P. 65–79.
- Dimitrov L. I. Characteristics of gas-acoustic anomalies on the South Bulgarian Black Sea shelf // Oceanology. – 1989. – 19. – P. 34–41 (in Bulgarian).
- Dimitrov, L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf // Continental Shelf Researches. - 2002. - 22. - P. 2429-2442.

- Diner N. Correction on school geometry and density: approach based on acoustic image simulation // Aquat. Living Resources. – 2001. – № 14. – P. 211–222.
- Eggleton, C. D. & Stebe, K. J. An adsorption-desorption controlled surfactant on a deforming droplet // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – 208. – P. 68–80.
- 74. Egorov V. N., Luth U., Luth C., Gulin M. B. Gas seeps in the submarine Dniepr paleo-delta, Black Sea: Acoustic, video and trawl data // Luth U., Luth C., Thiel H. Berichte aus den ZMK, Reihe E. Hamburg: Hamburg University. 1998. –14. P. 11–22.
- Egorov Viktor N., Artemov Yuriy G., Gulin Sergei B., Polikarpov Gennadiy G. Methane seeps in the Black Sea: discovery, quantification and environmental assessment // J.Black Sea/Mediterranean Environment. – 2011. – Vol. 16(1). – P. 171–185.
- 76. Emerson, S. Gas exchange rates in small Canadian Shield Lakes // Limnol. Oceanogr. – 1975. – 20. – P. 754–761.
- Englezos P. Reviews, Clathrate Hydrates // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. 32. P. 1251–1274.
- Etiope G., Klusman R.W. Geologic emissions of methane to the atmosphere // Chemosphere. – 2002. – 49 (8). – P. 777–789.
- Finetti I., Bricchi G., Del Ben A., Pipan M., Xuang Z. Geophysical study of the Black Sea // Boll. Geof. Teor. Appl. – 1988. – XXX, 117-118. – P. 197 – 324.
- Foote K. G., Aglen A., and Nakken O. Measurements of fish target strength with a split-beam echo sounder // J Acoust. Soc. Am. 1986. 80. P. 612–621.
- Frumkin, A., Levich, V.G. On surfactants and interfacial motion // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. – 1947. – 21. – P. 1183–1204 (in Russian).
- Galchenko, V.F., Lein, A.Y. and Ivanov, M.V. Rates of microbial production and oxidation of methane in the bottom sediments and water column of the Black Sea // Microbiology. – 2004. – 73, no. 2. – P. 224–236.
- B. Hydroacoustic experiments to establish a method for the determination of methane bubble fluxes at cold seeps // Geo-Marine Letters. 2004. 24, № 2. P. 75–85.

- Greinert, J., Artemov Y., Egorov V., Batist M. De, and McGinnis D. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability // Earth Planet. Sci. Lett. – 2006. – 244. – P. 1–15.
- B5. Griffith, R.M., The effect of surfactants on the terminal velocity of drops and bubbles // Chemical Engineering Science. – 1962. – 17. – P. 1057–1070.
- 86. Gulin S.B., Polikarpov G.G., Egorov V.N. The age of microbial carbonate structures grown at methane seeps in the Black Sea with an implication of dating of the seeping methane // Marine Chemistry. – 2003. – 84, no. 1 – 2. – P. 67–72.
- 87. Gulin S. B., Greinert J., Egorov V. N., Batist M. De, Artemov Yu. G. Observation of microbial carbonate build-ups growing at methane seeps near the upper boundary of the gas-hydrate stability zone in the Black Sea // Marine Ecological Journal. – 2005. – 4, no. 3. – P. 5–14.
- Heeschen K.U., Trehu A.M., Collier R.W., Suess E., Rehder G. Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging // Geophys.Res. Lett. – 2003. – 30. P. 1643–1646, doi:10.1029/2003GL016974.
- Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Xiaosu, D. Climate Change 2001: The Scientific Basis // Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, Cambridge. 2001. 944 p.
- Hovland, M., Curzi, P. Gas seepage and assumed mud diapirism in the Italian Central Adriatic Sea // Mar. Pet. Geol. – 1989. – 6. – P. 161–169.
- 91. Hovland M, Judd A.G. Seabed Pockmarks and Seepages: Impact on Geology, Biology and the Marine Environment // Graham & Trotman, London. – 1988. – 293 p.
- Hunter K. A. Chemistry of the sea-surface microlayer // In: The sea surface and global change (eds. P.S. Liss and R. A. Duce). Cambridge University Press. 1997. P. 287–320.
- 93. Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2001—The Scientific Basis // Cambridge Univ. Press, New York. – 2001. – P. 775 - 778.
- Ivanov M.V., Pimenov N.V., Rusanov I.I., Lein A.Y.. Microbial processes of the methane cycle at the north-western shelf of the Black Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. – 2002. – 54. – P. 589–599.
- 95. Ivanov M.V., Rusanov I.I., Lein A.Y., Pimenov N., Yusupov S.K. and Galchenko, V.F. Biogeochemistry of methane cycle in the anaerobic zone of the Black Sea // Proc. NATO Advanced Research Workshop "Past and present water column anoxia", 4 – 8 October 2003, Crimea, Ukraine, Sevastopol, 2003. – P. 42–43.
- 96. Iztan H. Geochemical characterization of the Black Sea oil seeps, Northern Turkey // Proceedings of the Second International Symposium "Oil and gas potential of the Black Sea area", 12–19 September 1996, Istanbul, Turkey.
- 97. Jamialahmadi M., Branch C., Müller-Steinhagen H. Terminal Bubble Rise Velocity in Liquids // Trans Inst. Chem. Eng. – 1994. – Vol. 72. – P. 119–122.
- 98. Jones G. A. Constraining the initiation and evolution of anoxia in the Black Sea by AMS radiocarbon dating // Radiocarbon. – 1991. – 33. – P. 211–212.
- Jørgensen B.B., Weber A. and Zopfi, J. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments // Deep-Sea Research. – 2001. – 48, no. 1. – P. 2097–2120.
- 100. Judd, A.G. The global importance and context of methane escaping from the seabed // Geo-Marine Letters. 2003. 23. P. 147–154.
- 101. Judd A.G., Davies G., Wilson J., Holmes R., Baron G., Bryden I. Contributions to atmospheric methane by natural seepages on the UK continental shelf // Marine Geology. – 1997. – 137. – P. 165–189.
- 102. Judd A., Hovland M. Seabed fluid flow : the impact on geology, biology and the marine environment // Cambridge University Press, Cambridge, 2007. – 475 p.
- 103. Keeling R.F. On the role of large bubbles in airsea gas exchange and supersaturation in the ocean // J. Mar. Res. 1993. 51. P. 237–271.

- 104. Kessler J.D., Reeburgh W.S., Southon J., Seifert R., Michaelis W., Tyler S.C. Basin-wide estimates of the input of methane from seeps and clathrates to the Black Sea // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – 243. – P. 366–375.
- 105. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., 1995. The changing composition of the Earth's atmosphere // In: Singh, H.B. (Ed.), Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. Van Nostrand Reinhold, New York. 1995. P. 50–87.
- 106. King M. B. Phase Equilibrium in Mixtures // Pergamon Press, 1969. 584 p.
- 107. Klaucke I., Sahling H., Bürk D., Weinrebe W. and Bohrmann G. Mapping deepwater gas emissions with sidescan sonar // EOS (American Geophysical Union Transactions). – 2005 – 86, no. 38. – P. 341–346.
- 108. Kvenvolden, K.A., Lorenson, T.D., Reeburgh, W.S. Attention turns to naturally occurring methane seepage // EOS (American Geophysical Union Transactions). – 2001. – 82. – P. 457.
- 109. Lammers S. and Suess E. An improved head-space analysis method for methane in seawater // Marine Chemistry. – 1994. – 47. – P. 115–125.
- 110. Langmuir D. 1981. The power exchange function: a general model for metal adsorption onto geological materials // In: Adsorption from Aqueous Solutions.
 P.H. Tewari (ed.), Plenum Press. 1981. P. 1–18.
- 111. Leifer I, Judd A. J. Oceanic methane layers: the hydrocarbon seep bubble deposition hypothesis // Terra Nova. 2002. 16. P. 471 425.
- 112. Leifer I., and R. K. Patro. The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface: A review and sensitivity study // Cont. Shelf Res. – 2002. – 22. – P. 2409–2428.
- Levich V. G. Physicochemical Hydrodynamics // Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. – 1962. – 591 p.
- 114. Lewis K. and B. Marshall. Seep faunas and other indicators of methane rich dewatering on New Zealand convergent margins // N. Z. J. Geol. Geophys. – 1996. – 39. – P. 181–200.

- 115. Lin S., McKeigue K., and Maldarelli C. Mass transfer-Controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization // AIChE J. – 1990. – 36, no. 12. – P. 1785–1795.
- 116. Liss P.S. and Slater P.G. Flux of gases across the air-sea interface // Nature. 1974. 247. P. 181–184.
- 117. Luyendyk B., Kennett J. and Clark J.F. Hypothesis for increased atmospheric methane input from hydrocarbon seeps on exposed continental shelves during glacial low sea level // Mar. Pet. Geol. – 2005. – 22, no. 4. – P. 591–596.
- 118. Luth C., Luth U., Gebruk A.V., Thiel H. Methane gas seeps along the oxic/anoxic gradient in the Black Sea: manifestations, biogenic sediment compounds and preliminary results on benthic ecology // Mar. Ecol. 1999. 20. P. 221–249.
- 119. MacLennan D.N. The theory of solid spheres as sonar calibration targets // Scottish Fisheries Research Report. 1981. № 22. 17 p.
- 120. MacLennan D. N., Copland P. J., Armstrong E. and Simmonds, E. J. Experiments on the discrimination of fish and seabed echoes // ICES J. of Mar. Sci. – 2004. – № 61. – P. 201–210.
- 121. Malakhova L. V., Egorov V. N., Malakhova T. V., Gulin S. B., Artemov Yu. G. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea // Geo-Marine Letters. 2010. V. 30. № 3 4. P. 391 398.
- 122. McGinnis, D. F., J. Greinert, Y. Artemov, S. E. Beaubien, and A. Wüest. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // J. Geophys. Res. – 2006. – 111, no. C09007. – P. 1–15.
- 123. McLennan D.N. and Simmonds E.J. Fisheries acoustics // Chapman & Hall, London, 1992. – 325 p.
- 124. Merewether R., M. S. Olsson, and P. Lonsdale. Acoustically detected hydrocarbon plumes rising from 2-km depths in Guaymas Basin, Gulf of California // J. Geophys. Res. – 1985. – 90, no. 4. – P. 3075–3085.
- 125. Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., Treude T., Thiel V., Blumenberg M., Knittel K., Gieseke A., Peterknecht K., Pape T., Boetius A., Amann R., Jurgensen B.B., Widdel F., Peckmann J., Pimenov N.V., Gulin M.B.. Microbial reefs in the Black

Sea fuelled by anaerobic oxidation of methane // Science. – 2002. – 297. – P. 1013–1015.

- 126. Moore J.C., Brown K.M., Horath F., Cochrane G., MacKay M., Moore G. Plumbing accretionary prisms // In: The Behavior and Influence of Fluids in Subduction Zones. Tarney J., Pickering K.T., Knipe R.J., Dewey J.F. (Eds.), The Royal Society, London. – 1991. – P. 49–62.
- 127. Monahan E.C. and Spillane M.C. The role of oceanic whitecaps in air-sea gas exchange // In: Gas Transfer at Water Surfaces. W. Brutsaert and G. H. Jirka. D. Reidel (Eds.), Pub. Co. Dordrecht, Holland. – 1984. – P. 495–503.
- 128. Murray J.W., Top Z., Özsoy E. Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // Deep-Sea Research. 1991. Vol. 38, suppl. № 2. P. 663–689.
- 129. Nasrifar, K. and Bolland, O. Prediction of Thermodynamic Properties of Natural Gas Mixtures Using 10 Equations of State Including a New Cubic Two-Constant Equation of State // J. Petrol. Sci. Eng. – 2006. – 51. – P. 253–266.
- Naudts, L., J. Greinert, Y. Artemov, P. Staelens, J. Poort, P. Van Rensbergen, and M. De Batist. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea // Mar. Geol. 2006. 227. P. 177–199.
- 131. Naudts, L., De Batist, M., Greinert, J., Y. Artemov. Geo and hydro acoustic manifestations of shallow gas and gas seeps in the Dnepr paleo - delta, northwestern Black Sea // The Leading Edge. – 2009. – 28(9). – Р. 1030 - 1040. Режим доступа к информации: doi:10.1190/1.3236372.
- 132. Nikishin A. M., Korotaev M. V., Ershov A. V. Brunet M. F. The Black Sea basin: tectonic history and Neogene-Quaternary rapid subsidence modeling // Sediment Geology. – 2003. – 156. – P. 149 – 168.
- 133. Nikolovska A., Artemov Y.G., Sahling H., Brüning M., Althoff S. Subbottom profiling and plume imaging // Report and preliminary results of RV Meteor Cruise M72/3, Istanbul – Trabzon – Istanbul, 17 March – 23 April 2007. Marine gas hydrates of the Eastern Black Sea. Bremen. – 2007. – P. 25–32.

- 134. Orange, D.L., Anderson, R.S., Breen, N.A. Regular canyon spacing in the submarine environment: the link between hydrology and geomorphology // GSA Today. – 1994. – 4. – P. 29–39.
- 135. Orange D.L., Breen N.A. The effects of fluid escape on accretionary wedges: 2.
 Seepage force, slope failure, headless submarine canyons, and vents // J. Geophys.
 Res. 1992. 97. P. 9277-9295.
- 136. Ostrovsky I., McGinnis D. F., Lapidus L. and Eckert W. Quantifying gas ebullition with echosounder: the role of methane transport by bubbles in a medium-sized lake // Limnol. Oceanogr.: Methods. – 2008. – 6. – P. 105–118
- 137. Patro, R., I. Leifer, and P. Bowyer. Better bubble process modeling : Improved bubble hydrodynamics parameterization // In: Gas Transfer and Water Surfaces, Eds. M. Donelan, W. Drennan, E.S. Salzman, and R. Wanninkhof, AGU Monograph. – 2001. – 127. – P. 315–320.
- 138. Peng D.-Y. and Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. – Vol. 15. – P. 59–64.
- 139. Polikarpov G.G., Egorov V.N., Gulin S.B., Artemov Yu.G, Stokozov N.A., Kostova S.K. Environmental and ecological role of methane gas bubble streams in the bottom of the Black Sea in the anoxic depths (1989-2003) // A Gateway to Sustanable Development: Proc. of the 30th Intern. Conf. Pacem in Maribus (Kiev, Ukraine, Oct. 27-30, 2003). – Sevastopol, 2004. – C. 538–545.
- 140. Popescu, L., Lerocolais, G., Panin, N., De Batist, M. & Gillet, H. Seismic expression of gas and gas hydrates across the western Black Sea // Geo-Marine Letters. – 2007. – 27. – P. 1–30.
- 141. Reeburgh W.S., Ward B.B., Whalen S.C., Sandbeck K.A., Kilpatrick K.A. and Kerkhof L.J. Black Sea methane geochemistry // Deep-Sea Research. 1991. Vol. 38, suppl. № 2. P. 1189–1210.
- 142. Reeburgh W.S., Whalen S.C., Alperin A.J. The role of methylotrophy in the global methane budget // In: Murrell J.A., Kelley D.P. (Eds.), Microbial Growth on C-1 Compounds, Intercept, Andover, UK. – 1993. – P. 1–14.

- 143. Reeburgh W.S. Oceanic Methane Biogeochemistry // Chem. Rev. 2007 107. –
 P. 486–513.
- 144. Rehder G., and Keir R. S. Methane in the northern Atlantic controlled by oxidation and atmospheric history // Geophysical Research Letters. – 1999. – 26. – P. 587– 590.
- 145. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E. The Properties of Gases and Liquids, fourth ed., McGraw-Hill, New York, 1987. – 550 p.
- 146. Robinson A. G., Rudat J. H., Banks C. J., Wiles R.L.F. Petroleum geology of the Black Sea // Marine Petroleum Geology. – 1996. – 13. – P. 195 – 223.
- 147. Sadhal, S. S. & Johnson, R. E. Stokes flow past bubbles and drops partially coated with thin films. Part 1. Stagnant cap of surfactant film – exact solution // J. Fluid Mech. – 1983. – 126. – P. 237–250.
- 148. Sahling S., Bohrmann G., Artemov Yu.G., Bahr A., Bruning M., Klapp S.A., Klaucke I., Kozlova E., Nikolovska A., Pape T., Reitz A., Wallmann K. Vodyanitskii Mud Volcano, Sorokin Trough, Black Sea: Geological characterization and quantification of gas bubble streams // Marine and Petroleum Geology. – 2009. – Vol. 26 (9). – P. 1799–1811.
- 149. Salomatin A.S., Yusupov V.I. The sea of Okhotsk gas flares // Proc. of the XIII Session of the Russian Acoustical Society, Moscow. – 2003. – V.4. – P. 145–148.
- 150. Salomatin A.S., Yusupov. V.I. Quantitative estimation of gas plume parameters by echo-sounder // Proc. of the XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow. – 2005. – P. 455–458.
- 151. Schmale O., J. Greinert and G. Rehder. Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // Geophys. Res. Lett. – 2005. – 32, no. L07609. – P. 1 – 4.
- 152. Scranton M. I. The marine geochemistry of methane. Ph.D. Thesis // W.H.O.I./M.I.T. Joint Program, Woods Hole, 1977. – 251 p.
- 153. Schubert C., Durisch-Kaiser E., Klauser L., Vazquez F., Wehrli B., Holzner C.P., Kipfer R., Schmale O., Greinert J. and Kuypers M.M.M. Recent studies on sources and sinks of methane in the Black Sea // In: L.N. Neretin (Ed.), Past and present

water column anoxia, NATO Science Series, Springer, Netherlands. – 2006. – P. 419-441.

- 154. Shampine, L. F. and M. W. Reichelt, The Matlab ODE suite, SIAM J. Sci. Comput. 1997. 18, no. 1. P. 1–22.
- 155. Simrad EK500 Scientific Echo Sounder Instruction Manual, Simrad Subsea P2170, Horten, Norway, 1992.
- 156. Starostenko, V. I., Rusakov, O. M., Shnyukov, E. F., Kobolev, V. P., Kutas, R. I. Methane in the northern Black Sea: characterization of its geomorphological and geological Environments // In: Sosson M., Kaymakci N., Stephenson R. A., Bergerat F., Starostenko, V. (eds) Sedimentary Basin Tectonics from the Black Sea and Caucasus to the Arabian Platform. Geological Society, London, Special Publications. 2010. 340, p. 57–75.
- 157. Thome, R. E. Investigations into the relation between integrated echo voltage and fish density // Journal of the Fisheries Research Board of Canada. 1971. 28. P. 1269–1273.
- 158. Urick, R. J. Principles of underwater sound, 2nd edition. // New York, McGraw Hill. 1975. 384 p.
- 159. Vasconcelos, J. M. T., S. P. Orvalho, and S. S. Alves. Gas-liquid mass transfer to single bubbles: Effect of surface contamination // AIChE J. – 2002. – 48. – P. 1145–1154.
- 160. Vasconcelos, J. M. T., J. M. L. Rodrigues, S. C. P. Orvalho, S. S. Alves, R. L. Mendes, and A. Reis. Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors // Chem. Eng. Sci. 2003. 58. P. 1431–1440.
- 161. Vassilev A., Dimitrov L. Spatial and quantity evaluation of the Black Sea gas hydrates // Russian Geol. Geophys. – 2002 – 43. – P. 637 – 649.
- 162. Wilson, R.D., Monaghan, P.H., Osanik, A., Price, L.C., Rogers, M.A. Natural marine oil seepage // Science. – 1974. – 184. – P. 857–865.
- 163. Wüest, A., N. H. Brooks, and D. M. Imboden. Bubble plume modeling for lake restoration // Water Resour. Res. – 1992. – 28. – P. 3235–3250.

- 164. Zhang Y. Single bubble velocity profile: experiments and numerical simulation.Ph.D. Thesis // Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canada, 2000. 184 p.
- 165. Zheng, L., and P. D. Yapa. Modeling gas dissolution in deepwater oil/gas spills // J. Mar. Syst. - 2002. - 31. - P. 299-309.