

УДК 551.351.553.55(477.75)

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-2-65-74

НОВЫЕ ДАННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ (ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

Виталий Иванович Лысенко^{1✉}, Елена Николаевна Полудеткина²,
Сергей Ахматович Садыков³, Сара Ильдаровна Басырова⁴

¹ Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Севастополь, Севастополь, Россия; niagara_sev@mail.ru ✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; poludetkinaelena@mail.ru

³ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия; sadykov@mineralogy.ru

⁴ Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия; basyrova.sara@mail.ru

Аннотация. Флюиды сипов подводного берегового склона бухты Ласпи имеют в своем составе CH_4 , N_2 , O_2 , He , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и сопровождаются водными растворами. Образование пляжных бактериальных построек происходило за счет переработки углеводородных флюидов археями и бактериями. Их карбонатный цемент имеет легкий изотопный состав углерода ($-20,93$; $-20,83\%$). Строения пляжных бактериальных построек имеют все признаки генетического родства с карбонатами углеводородного просачивания. Различный внешний вид бактериальных строений бухты Ласпи с другими аутигенными образованиями холодных сипов объясняется физико-географическими условиями их формирования.

Ключевые слова: углеводородные флюиды, водные растворы, аутигенные карбонаты, карбонат углеводородного просачивания, метанолиты голоцена

Для цитирования: Лысенко В.И., Полудеткина Е.Н., Садыков С.А., Басырова С.И. Новые данные исследования холодных сипов и пляжных бактериальных построек в бухте Ласпи (южный берег Крыма) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 2. С. 65–74.

NEW DATA ON COLD SEEPS AND BEACH BACTERIAL STRUCTURES STUDY IN LASPI BAY (SOUTHERN COAST OF CRIMEA)

Vitaliy I. Lysenko^{1✉}, Elena N. Poludetkina², Sergey A. Sadykov³, Sara I. Basyrova⁴

¹ Branch of Lomonosov Moscow State University in Sevastopol, Sevastopol, Russia; niagara_sev@mail.ru ✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; poludetkinaelena@mail.ru

³ FBSBI of Science South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the RAS, Miass, Russia; sadykov@mineralogy.ru

⁴ Kazan Federal University, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan, Russia; basyrova.sara@mail.ru

Abstract. Seep fluids of the underwater coastal slope of Laspi Bay are composed of CH_4 , N_2 , O_2 , He , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and are accompanied by aqueous solutions. The formation of beachfront bacterial build-ups occurred due to the processing of hydrocarbon fluids by Archaea and bacteria. Their carbonate cement has light isotopic carbon composition ($-20,93$; $-20,83\%$). The structures of beachfront bacterial build-ups have all the signs of genetic relation with carbonates of hydrocarbon seepage. The different appearance of the bacterial build-ups of Laspi Bay with other build-ups of cold seeps is explained by the physical and geographical conditions of their formation.

Keywords: hydrocarbon fluids, aqueous solutions, authigenic carbonates, hydrocarbon seeps carbonates, Holocene methanolites

For citation: Lysenko V.I., Poludetkina E.N., Sadykov S.A., Basyrova S.I. New data on cold seeps and beach bacterial structures study in Laspi Bay (Southern coast of Crimea). *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 65–74. (In Russ.).

Введение. В наши дни мировое сообщество обеспокоено проблемами изменения климата, таяния ледников и повышением уровня Мирового океана. Эти процессы связаны с парниковым эффектом увеличения в атмосфере углекислого газа и метана.

Часть ученых объясняет эти изменения в атмосфере воздействием антропогенной деятельности человечества, другие — поступлением холодных и горячих флюидов из недр [Сывороткин, 2002]. Их выводы о геологическом воздействии под-

тверждаются изотопным составом углерода метана [Dimitrov, 2002]. Поступление газов холодной дегазации сложно проследить на суше, но их можно исследовать в сипах и грязевых вулканах на дне морей и океанов. В настоящее время флюидная разгрузка известна во всех морях и океанах от экватора до полярных широт [Aharon, 1994; Birgel, et al., 2011].

В прибрежной зоне Крыма известно 15 площадок с пузырьковыми выходами газов, у которых они доходят до поверхности [Лысенко, Шик, 2013; Тихо-

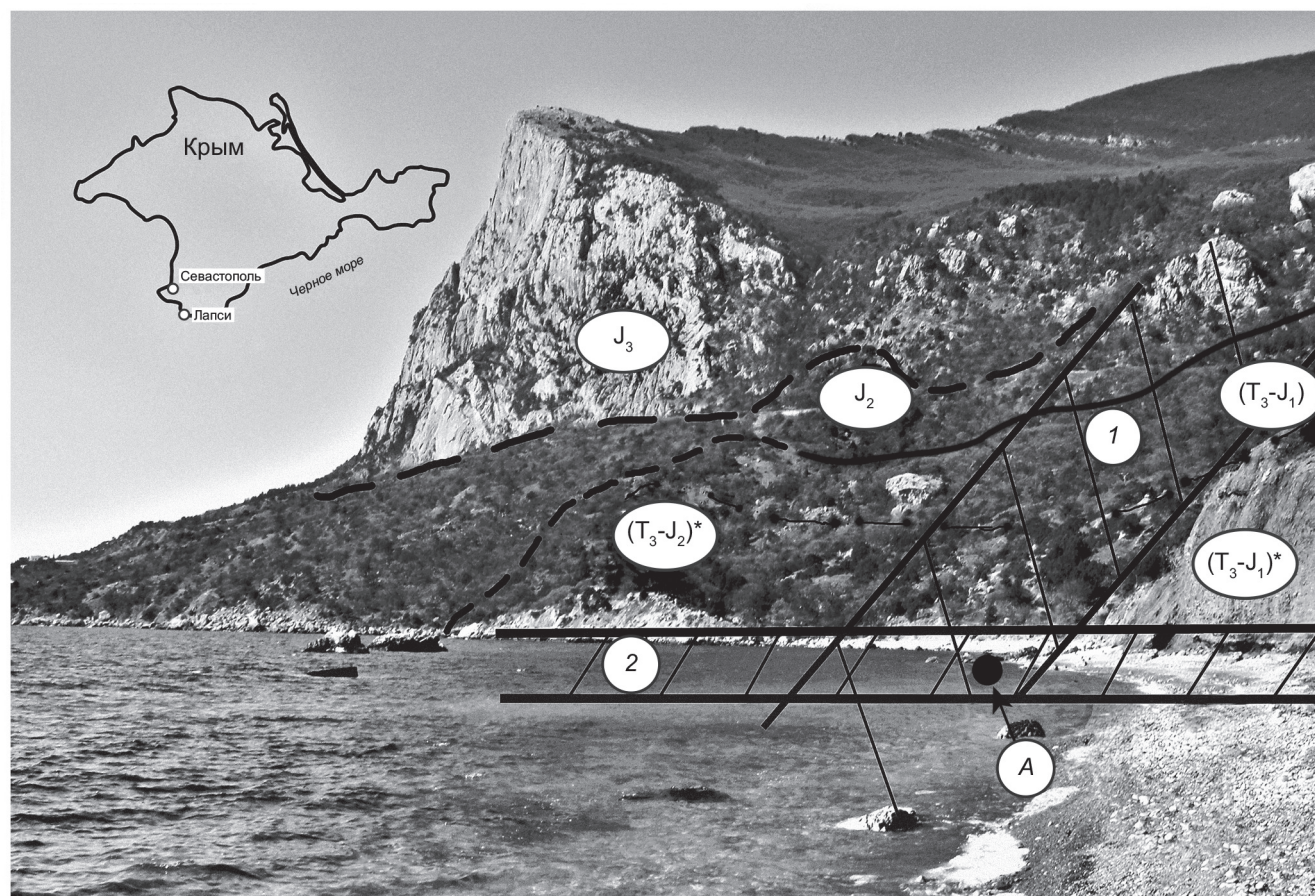


Рис. 1. Схема геологического строения бухты Ласпи. Условные обозначения: $(T_3-J_1)^*$ — аргиллиты, алевролиты с прослоями песчаников; (T_3-J_1) — аргиллиты с прослоями алевролитов и песчаников с биографами; J_2 — песчаники и алевролиты; J_3 — мраморо-видные органогенные известняки; 1 — Ласпинский разлом, 2 — Береговой разлом; А — места выходов газовых сипов

нова и др., 2020], и газ поступает сразу в атмосферу. Исследование этих процессов является актуальным для познания влияния дегазации на парниковый эффект.

Наиболее интересными объектами в прибрежной зоне являются выходы газа в бухте Ласпи, обнаруженные Н.В. Шиком в 2004 году. За последний период появились новые данные состава газов и $\delta^{13}C$ аутигенных карбонатов бухты Ласпи. Эти результаты подтвердили предположения, сделанные в ранних статьях В.И. Лысенко, о флюидах и условиях образования «пляжных» бактериальных построек [Лысенко, Шик, 2013].

Целью работы является изучение связей геологических и биологических процессов при формировании бактериальных карбонатных «пляжных» построек в бухте Ласпи.

Геологическое строение района исследования. Пляжная зона бухты Ласпи, где обнаружены многочисленные выходы газа, находится в пределах ядра Ласпинской антиклинали, сложенной алевролитами и аргиллитами верхнего триаса и нижней юры (породы таврической серии) [Муратов, 1960]. Большинство пород толщи имеют СВ и СЗ падение под углом $40-60^\circ$. Меридиональный и диагональный разломы усложняют строение антиклинали и делят ее на систему блоковых пластин (рис. 1). Ласпинский

глубинный разлом имеет меридиональную ориентировку. Нарушение разделяет прибрежный склон на две части. Береговая линия Ласпинской бухты контролируется Береговым нарушением северо-западного простирания [Лысенко, Шик, 2013]. В зоне пересечения этих разломов находится участок с выходами пузырькового газа (рис. 1). Он расположен на расстоянии от 10 до 60 м от уреза воды современной береговой линии на глубинах от 1,5 до 3,0 м. Струйные пузырьковые выходы газа находятся на трех скальных грядах (северная, центральная и южная), ориентированных параллельно береговой линии. Образование этих гряд на абразионной поверхности подводного берегового склона связано с деятельностью сообществ бактерий и архей, поэтому они получили названия пляжных бактериальных построек бухты Ласпи [Лысенко, Шик, 2013]. Эти строения имеют форму куэст протяженностью от 20 до 40 м. Их верхние части, в отличие от рыхлых отложений дна, покрыты водорослями, мшанками, раковинами серпулид, спиробусов и моллюсков. В некоторых местах на поверхности построек отмечаются налеты коричневато-оранжевой и розовато-оранжевой бактериальной слизи.

Образцы, отобранные из разных частей пляжных бактериальных построек, состоят из гальки юрских известняков, которая цементирована карбо-



Рис. 2. Схема мест отбора проб газа и воды в бухте Ласпи. 1 — сипы, в которых проводились замеры объемов газа и солености воды (Т.Н.1, 2, 3), из точки Т.Н.2 флюид анализировался на состав газов; 2 — точки опробования на соленость воды (Т.Н.Б); 3 — направление движения поверхностных стоков оврагов

натным пленочным цементом. В цементном материале встречаются сферолиты и пластинчатые лейсты белого арагонита [Лысенко, Шик, 2013]. Шарики сферолитов сложены сноповидными волосками, выходящими из одной точки. Похожие образования встречаются в современных и древних аутигенных постройках на дне морей и океанов. В иностранных статьях они получили название ботриоиды или узелковая масса [Aharon, 1994; Campbell, 2006; Birgel et al., 2011]. На поверхности галечного материала и карбонатного цемента встречаются микроточки сульфидов железа и черного органического вещества.

Конгломерат построек имеет слабовыраженную слоистость, повышенную пористость и содержит большое количество целых створок двухстворчатых моллюсков и трубок серпулид. В целом конгломератовая постройка сложена довольно крепким материалом, что было установлено при отборе проб.

За период с 2004 по 2023 гг. наблюдалось в разные временные периоды от 8 до 20 точек выхода газа. Обычно места дегазации представлены округлыми отверстиями диаметром 2,0–4,0 мм [Лысенко, Шик, 2013]. Внутри некоторых каналов отмечаются кружки валиков белой бактериальной слизи. Отдельные выходы находятся на поверхности песка, где струйки газа образуют углубления в виде микрократеров.

При раскопках таких выходов было установлено, что газ поступает из скальных пород постройки.

Кроме пузырькового выделения флюидов, в конгломератовом материале построек и перекрывающем их песке, присутствует диффузный газ. Это было установлено при отборе образцов с построек и при проведении раскопок сипов от песка.

Методика исследований. Приборные измерения объемов выбросов газа были выполнены в 2013, 2019, 2021 и 2022 гг. Отбор проб для определения объема осуществлялся с помощью химического мерного цилиндра объемом 500 мл. Цена деления составляла 1,0 мл. Цилиндр крепился вертикально к железной треноге. Центр отверстия мерного цилиндра устанавливался на расстоянии 2–3 см от поверхности дна над выходом газов. Замеры объемов газа производились за временной период от 10 до 15 минут. При проведении опытов осуществлялся температурный контроль. Объем часовых и суточных выбросов газа был выполнен расчетным методом. Для замеров были выбраны точки, где потоки пузырьковых газов были постоянными за период наблюдения (рис. 2).

Отбор флюидов на определение состава газов производился из сипа, расположенного в центре срединной зоны (рис. 2). Для этой цели было скон-

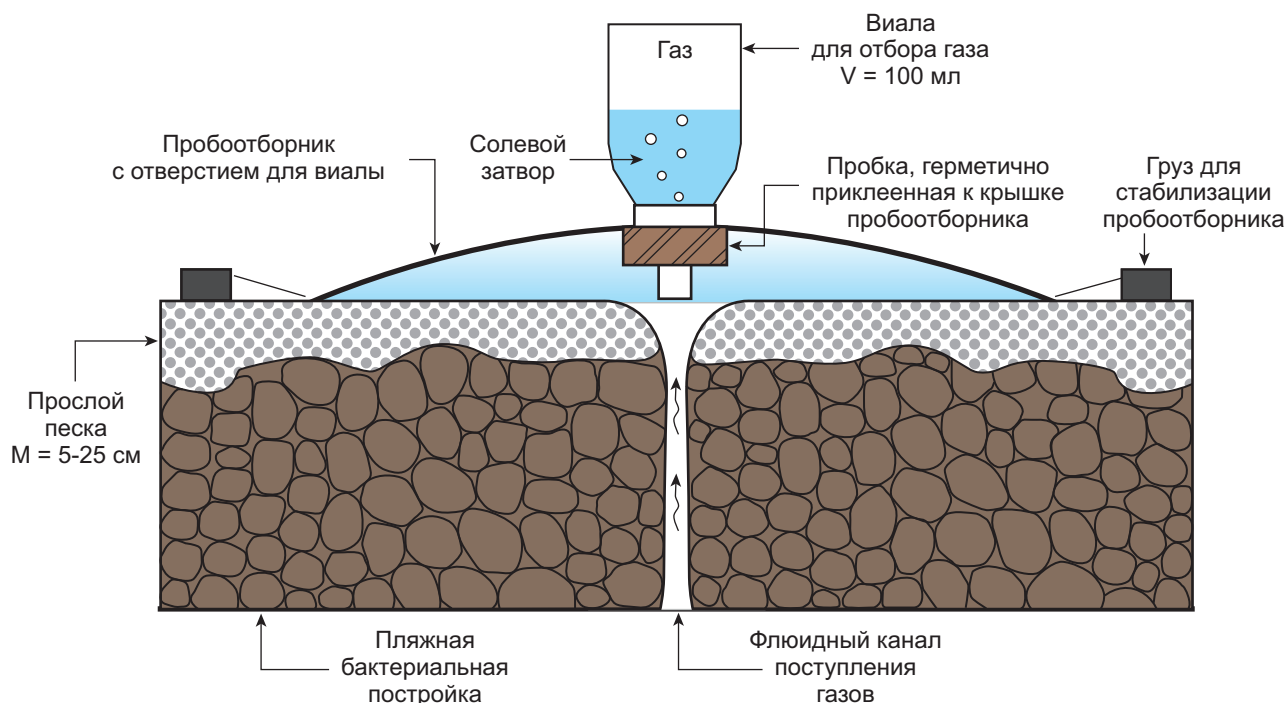


Рис. 3. Схема отбора проб газа

струировано специальное оборудование, которое позволяло отобрать газ в 2,0 см от его выхода (рис. 3). Фармацевтический флакон объемом 100 мл вкручивался в пробку конструкции. Время заполнения пузырька составляло 10–15 минут. После его заполнения газом пузырек свинчивался с оборудования и сразу затыкался пробкой и закручивался крышкой. Все операции выполнялись под водой. Всего было отобрано на анализы пять проб.

Определение состава газов выполнено в лаборатории МГУ имени М.В. Ломоносова на газовых хроматографах «Хроматэк-Кристалл 5000», оснащенных пламенно-ионизационными (ПИД) детекторами и детектором по теплопроводности (ДТП). На хроматограммах осуществлялась идентификация пиков насыщенных углеводородов (УВ) — CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , и ненасыщенных (непредельных) — C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 . Дополнительно определялись содержания CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 и He. Контроль измерений осуществлялся двукратным повторением ввода пробы. Погрешность измерения достигает 1–2 ppm для УВ и не-УВ газов, предел измерения — 1–2 ppm для УВ и 5 ppm для не-УВ газов. Расчет содержаний газовых компонентов выполнялся по стандартным концентрациям аттестованных газовых смесей с разными концентрациями УВ и не-УВ соединений (производство «Мониторинг», г. Санкт-Петербург).

Исследования по замерам pH проводились на дне бухты у центров выходов газа и на удалении от сипов. Измерения выполнялись прибором Inolab pH/ION Level-2 (Германия).

Исследование по присутствию во флюидах водных растворов производилось над выходами газов. Вода для анализов отбиралась в 0,5 л бутылки

у самого дна. В разные дни над сипом центральной бактериальной постройки было отобрано 15 проб. По пробе было взято над выходами сипов в южной и северной гряде. Для сравнения была выполнена гидрохимическая съемка дна прибрежной части бухты Ласпи. Особое внимание при опробовании уделялось выходам у берега овражной сети (рис. 3). Дополнительно отбирались пробы воды на расстоянии 0,5 и 1,0 м от пузырьковых выходов газа.

Пробы воды анализировались на содержание сухого остатка в лаборатории Филиала МГУ в Севастополе. Вода фильтровалась с помощью мембранного фильтра Д-45. Для анализов отбиралось 100 мл воды. Вода выпаривалась в сушильном шкафу при температуре 80°C . Остывание стакана происходило в эксикаторе в течение 90–100 минут. Стакан с сухим остатком взвешивался на весах SCAL TEC-SBC-45. Ошибка измерения составляет 0,001 г. По массе сухого остатка вычислялась соленость.

Определения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ были выполнены в лабораториях ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс и КФУ ИГиНТ, г. Казань. Исследование осуществлялось масс-спектрометрическим методом измерения изотопных отношений (IRMS) на приборе Deltaplus Advantage. Масс-спектрометр сопряжен с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором TC/EA. Элементный анализатор и конвектор сопрягались с масс-спектрометром посредством ConFloIII. При измерении использовались стандарты NBS-19, NBS-18, IAEA-C-3. Ошибка измерения составляла меньше 0,15‰ VPDB. Всего было проанализировано шесть проб.

Результаты. Результаты исследования флюидов. При визуальных наблюдениях было установлено,

что поступление газа имеет импульсный периодический характер. Объемы выбросов в центральных и периферийных частях построек различны. Из-за непостоянства выбросов, сложно посчитать все точки с выходами пузырькового газа. За период наблюдения установлен факт увеличения объемов выбросов газа в периоды новолуний и полнолуний.

Результаты замеров объемов выбросов газа в течение нескольких лет приведены в табл. 1. Имеются различия в объемах поступления газа из сипов, расположенных на разных постройках (табл. 1). Струи с высоким дебитом приурочены к центральному гребню (рис. 3). Самые низкие объемы выбросов газа характерны для сипов северной постройки. По результатам визуальных наблюдений установлено, что интенсивность и объемы выделения газа изменяются в течение суток и года (табл. 1).

Результаты анализов состава газов флюидов приведены в табл. 2. Кроме углеводородных газов, во флюидах были обнаружены кислород, азот, углекислый газ и гелий. Присутствие сернистых газов было установлено органолептическим методом.

Попутно с взятием газа для опробования, были выполнены замеры щелочности над выходом сипа центральной гряды. Она изменялась от 7,1 до 7,4. В то же время уровень pH морской воды в бухте Ласпи у поверхности и дна находился в интервале 8,2–8,4.

При проведении гидрохимической съемки дна бухты Ласпи были получены данные о присутствии во флюидах водных растворов с невысокой минерализацией (табл. 3). Отбор воды производился из устьев выходов газа в моменты выбросов пузырьков. Всего было взято 14 проб над сипом из центральной зоны и по одной из северной и южной построек. Со-

держание солей в них изменялось от 9,5 до 16,7 г/л. Пробы воды, отобранные к югу и северу от центра выходов газа на расстоянии 0,5 и 1 м, имели соленость 18,6–18,8 г/л. Подобные содержания солей характерны для воды, взятой на дне бухты в продолжение поверхностного стока овражной сети. У этих семи проб показатель солености изменялся от 18,5 до 18,8 г/л (табл. 3).

Изотопный состав карбонатов из бактериальных построек. Результаты анализов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ аутигенного кальцита цемента, терригенного материала постройки, ракушек мителястеров и серпулид приведены в табл. 4.

По данным анализов карбонатного цемента, выполненных в двух лабораториях, значения содержания $\delta^{13}\text{C}$ в пробах составляет -20,93‰ и -20,83‰. Результаты проб терригенного материала постройки, выполненные в двух различных лабораториях, различаются между собой. Изотопный состав углерода в пробе, которая анализировалась в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, имеет значение -7,60‰, а в КФУ ИГиНТ этот материал характеризуется значением -3,36‰. Облегченный состав $\delta^{13}\text{C}$ был выявлен у раковин мителястеров (-9,96‰) и серпулид (-3,58‰) (табл. 4).

Изотопный состав кислорода в аутигенных карбонатах составлял -2,47 и -2,20‰, а в терригенном материале цемента -2,18 и -2,08‰. Для карбоната раковин мителястеров $\delta^{18}\text{O}$ равен -0,65‰, изотопный состав кислорода в ракушках серпулид -2,25‰ (табл. 4).

Особенности флюидного состава холодных сипов бухты Ласпи. Замеры объемов выбросов газов показали, что поступление флюидов происходит крайне неравномерно (табл. 1). По замерам дебит сипов

Результаты замеров поступления газов из сипов бухты Ласпи (в мл)

Таблица 1

№	Дата отбора	Время отбора	Отбор в минутах	t°С	Точки отбора	V пробы	V газа / мин.	V газа / час	V газа / сутки
1	14.06.19	в 12 ⁰⁰	15	18,0	Т.Н. 2	129	8,6	516	12384
2	14.06.19	в 14 ⁰⁰	15	18,0	Т.Н. 2	134	8,9	535	12840
3	04.09.19	в 10 ⁰⁰	10	25,3	Т.Н. 2	145	14,5	870	20880
4	04.09.19	в 12 ⁰⁰	10	25,5	Т.Н. 2	159	15,9	954	22896
5	04.09.19	в 13 ⁰⁰	15	25,6	Т.Н. 1	119	7,9	474	11376
6	04.09.19	в 14 ⁰⁰	10	25,8	Т.Н. 2	176	17,6	1056	25344
7	15.08.21	в 10 ⁰⁰	10	26,3	Т.Н. 2	227	22,7	1362	32688
8	15.08.21	в 11 ⁰⁰	10	26,5	Т.Н. 2	254	25,4	1524	36574
9	15.08.21	в 11 ³⁰	15	26,5	Т.Н. 1	65	4,3	258	6192
10	15.08.21	в 13 ⁰⁰	10	26,8	Т.Н. 2	248	24,8	1488	35712
11	15.06.22	в 13 ⁰⁰	10	18,0	Т.Н. 3	26	2,6	156	3744
12	15.06.22	в 14 ⁰⁰	10	18,1	Т.Н. 2	164	16,4	984	23616
13	15.06.22	в 15 ⁰⁰	10	18,1	Т.Н. 2	305	30,5	1827	43869
14	20.08.22	в 11 ³⁰	15	27,3	Т.Н. 1	97,5	6,5	390	9360
15	20.08.22	в 12 ⁰⁰	10	27,3	Т.Н. 2	3765	37,6	2259	54235
16	20.08.22	в 13 ⁰⁰	10	27,4	Т.Н. 2	217	21,7	1302	31248
17	20.08.22	в 15 ⁰⁰	10	27,4	Т.Н. 2	366	36,6	2195	52678
18	20.08.22	в 12 ⁰⁰	10	27,3	Т.Н. 3	88	8,8	528	12672

изменялся в течение дня почти в два раза, а незначительные изменения температуры воды в это время не влияли на объемы его выбросов (табл. 1). Наиболее значительные объемы выбросов наблюдались у сипа, расположенного на центральной постройке. Дебит изменялся от 8,6 до 37,6 мл/мин (12,3–54,4 л/сут). Для сипов южной и северной построек скорости выходов газов менялись от 2,6 до 8,8 мл/мин. При анализе выбросов флюидов за разные года, можно сделать предположение, что их поступления с каждым годом увеличиваются (табл. 1). За время наблюдения поступление пузырьков газа происходило спокойно, но их объемы могут возрасти в периоды сейсмической активности [Обжиров и др., 2013].

Наши результаты по объемам выбросов газов почти не отличаются от результатов исследователей, которые были получены с помощью подводной видеозаписи и пассивного акустического метода. По их данным скорости выбросов газа в одной точке изменялись от 23,0 до 48,5 л/сут [Будников и др., 2019]. В летний сезон они зафиксировали изменение объемов выбросов от 9,3 до 63,0 л/сут в течение двух часов [Будников и др., 2019].

Непостоянные объемы выбросов газов в бухте Ласпи характеризуются и различным газовым составом флюидов. Флюиды бухты Ласпи имеют многокомпонентный газовый состав. Он по данным опробования непостоянный даже в течение нескольких часов (табл. 2). В пробах преобладают углеводородные газы, которые представлены в основном метаном. Его концентрации изменяются от 55,7 до 60,4%. Содержание этилена в анализах проб составляло от 0,96 до 1,03%, а пропана от 0,002 до 0,039%. Общая концентрация других углеводородов не превышает 0,01% (табл. 2).

Кроме углеводородных газов во флюидах присутствует азот (9,62–23,61%), кислород (4,76–8,96%), углекислый газ (0,23 до 0,34%) и гелий (0,43–1,19%) (табл. 2). Содержания газов во флюиде в какой-то мере контролируются соотношением их молекулярных весов. Чем молекулярный вес выше, тем ниже содержание этого газа в растворе. Можно выделить два ряда таких соотношений. Первый ряд можно представить в следующем виде [(молекулярный вес) формула соединения (содержания в %)]:

[(16) CH₄(55,7–60,4)]; [(28) N₂(9,6–23,6)]; [(32) O₂(4,8–8,9)]; [(44) CO₂(0,236–0,341)].

Второй ряд включает инертные газы и тяжелые углеводороды и представлен:

[(4) He(0,43–1,19)]; [(28) C₂H₄(0,97–1,03)]; [(44) C₃H₈(0,0019–0,0023)]; [(58) C₄H₁₀(0,0004–0,0005)]; [(72) C₅H₁₂(0,00017–0,00037)].

По составу флюиды бухты Ласпи имеют сходство с газами источника Аджи-Су (Черные воды), который расположен в зоне Севастопольско-Ульяновского разлома глубинного заложения в породах таврической серии [Альбов, Самулева, 1970]. Вместе с водой из источника поступает газ в объеме около 1,5 л/сут. В состав флюидов входят CH₄ — 23%, тяжелые углеводороды — 0,91%, CO₂ — 0,4%, H₂S — 0,1%,

Таблица 2

Состав углеводородных и неуглеводородных газов флюидов холодных сипов бухты Ласпи

№ пробы	Ед.изм.	Пр. 1	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5
CH ₄	%	60,45	55,74	59,39	58,27
C ₂ H ₄	%	1,04	0,97	1,01	0,98
C ₂ H ₆	x10 ⁻⁶	0,82	2,36	2,07	4,32
C ₃ H ₈	%	0,0023	0,0019	0,002	0,0023
C ₃ H ₆	x10 ⁻⁶	2,5	5,3	5,1	4,7
C ₄ H ₁₀	x10 ⁻⁶	62,4	57	59,2	62,5
iC ₄ H ₁₀	x10 ⁻⁶	520	401	418	494
nC ₅ H ₁₂	x10 ⁻⁶	3	2,6	2,2	3,1
iC ₅ H ₁₂	x10 ⁻⁶	38,4	33,6	34,2	40,6
neo- C ₅ H ₁₂	x10 ⁻⁶	192	171	183	578
N ₂	%	23,61	19,07	9,62	16,82
O ₂	%	8,96	7,32	4,76	7,56
CO ₂	%	0,34	0,24	0,26	0,25
He	%	1,01	0,62	0,43	1,19

O₂ — 1,8%, N₂ — 72%, кроме этого в нем отмечается He, Ne, Ar и Xe [Альбов, Самулева, 1970]. Возможно, флюиды бухты Ласпи не всегда сохраняют такой состав. Он может меняться во времени, что косвенно подтверждает результаты многолетних наблюдений за газами грязевых вулканов суши [Шнюков и др., 2013].

Наличие во флюидах бухты Ласпи CO₂, CH₄, N₂ и He, по предположению некоторых исследователей, указывает на их связь с глубинными процессами. Похожий набор газов имеют холодные сипы и грязевых вулканов [Шнюков и др., 2013]. Аналогичное разнообразие газов во флюидах было выявлено при изучении газовых включений в гераклитах, кварцевых и кальцитовых жилах Крыма и ряда месторождений [Гаськов и др., 2006; Шнюков и др., 2013]. При их изучении была установлена связь с магматическими очагами гипабиссального уровня, которые генерируют парогазовую смесь H₂O, CO₂, N₂, H₂S и CH₄ [Гаськов и др., 2006]. Похожий состав газов бухты Ласпи указывает на их связь с глубинными процессами. Вероятно, часть углеводородов Ласпи имеют термогенную природу за счет генерации их в недрах осадочно-породного чехла, на это указывают данные изотопов углерода метана (-35,22‰) [Малахова и др., 2015].

Неожиданным фактом для авторов исследования было присутствие в составе флюида бухты Ласпи высоких содержаний кислорода. Подобное наблюдается в минеральном источнике Аджи-Су [Альбов, Самулева, 1970]. Для обоснования генезиса кислорода в смеси газа в районе исследования необходимы дополнительные исследования.

Следует отметить, что флюиды бухты Ласпи по разнообразию газов имеют некоторое сходство и отличие от холодных сипов Черного моря и грязевых вулканов [Леин, 2005; Шнюков и др., 2013]. По

Таблица 3

Результаты гидрохимического опробования бухты Ласпи

№	Дата отбора	№ пробы	Время отбора	Точки отбора	Сумма солей, г/л
1	18.09.22	1-А	11 ⁰⁰	Т.Н. 2	12,9
2	18.09.22	2-А	12 ⁰⁰	к Ю на 0,5 м от Т.Н. 2	18,6
3	18.09.22	3-А	12 ³⁰	Т.Н.Б. 2	18,7
4	18.09.22	4-А	13 ⁰⁰	Т.Н. 2	16,7
5	18.09.22	5-А	13 ³⁰	Т.Н.Б. 3	18,8
6	18.09.22	6-А	14 ⁰⁰	Т.Н. 2	9,7
7	18.09.22	7-А	14 ³⁰	Т.Н.Б. 3	18,8
8	18.09.22	8-А	15 ⁰⁰	к Ю на 1,0 м от Т.Н. 2	18,7
9	18.09.22	9-А	15 ³⁰	Т.Н. 2	13,2
10	18.09.22	10-А	16 ⁰⁰	Т.Н.Б. 5	18,7
11	18.09.22	11-А	16 ³⁰	Т.Н.Б. 7	18,8
12	21.09.22	12-А	10 ⁰⁰	Т.Н. 2	9,2
13	21.09.22	13-А	10 ³⁰	к Ю на 1,0 м от Т.Н. 2	18,8
14	21.09.22	14-А	11 ⁰⁰	Т.Н. 2	14,7
15	21.09.22	15-А	12 ⁰⁰	Т.Н. 2	12,3
16	21.09.22	16-А	12 ¹⁰	Т.Н.Б. 8	18,7
17	21.09.22	17-А	12 ¹⁵	Т.Н.Б. 6	18,7
18	21.09.22	18-А	12 ²⁰	Т.Н.Б. 7	18,8
19	21.09.22	19-А	12 ³⁰	Т.Н.Б. 5	18,6
20	21.09.22	20-А	12 ⁴⁰	Т.Н.Б. 1	18,7
21	21.09.22	21-А	12 ⁵⁰	Т.Н.Б. 4	18,8
11	21.09.22	11-А	13 ⁰⁰	Т.Н. 3	15,2
12	21.09.22	12-А	13 ³⁰	к Ю на 0,5 м от Т.Н. 3	18,6
13	21.09.22	13-А	14 ⁰⁰	Т.Н. 2	9,8
10	02.10.22	1	10 ²⁰	Т.Н. 2	16,5
11	02.10.22	2	10 ⁴⁰	Т.Н. 2	14,7
12	02.10.22	3	11 ³⁰	Т.Н. 2	6,8
13	02.10.22	4	12 ⁰⁰	Т.Н.Б. 5	18,8
14	02.10.22	5	12 ¹⁰	Т.Н.Б. 3	18,6
15	02.10.22	6	12 ⁰⁰	Т.Н. 2	16,5
16	02.10.22	7	12 ²⁵	к Ю на 0,5 м от Т.Н. 2	18,7
17	02.10.22	8	12 ⁴⁵	к Ю на 1,0 м от Т.Н. 2	18,8
18	02.10.22	9	13 ⁰⁰	Т.Н. 2	9,5
19	02.10.22	10	13 ³⁰	Т.Н. 1	14,3
20	02.10.22	11	14 ⁰⁰	к Ю на 1,0 м от Т.Н. 3	18,7
21	02.10.22	11	13 ⁰⁰	Т.Н. 2	12,5

данным опробования факелов сипов Днепровского каньона в состав флюидов входили следующие газы: метан (94,9–99,0%), азот (0,17–5,10%), углекислый газ (0,00–0,90%) и водород (0,00–0,25%) [Леин, 2005].

По данным гидрохимической съемки дна бухты Ласпи было установлено, что соленость морской воды изменяется в интервале от 18,5 до 18,8‰ (табл. 3), что характерно для прибрежной части Черного моря. Нет значительных различий солености в центральной части и береговой зоне, на которую опираются выходы оврагов. Подобные результаты

были получены исследователями с помощью зонда RCM 9 LW AANDERAA INSTRUMENTS (Норвегия), который был установлен на высоте полметра от дна над выходом сипа. По этим замерам содержание солей в воде в течение суток изменялось всего от 18,26 до 18,34‰ [Будников и др., 2019]. Совсем другие результаты показали пробы воды, взятые из устьев сипов во время выбросов газа. В них соленость изменялась от 9,5 до 16,7‰ (табл. 3). Пробы отбирались в разные дни через один час. Распределение содержаний в них солей, возможно, связано с импульсным периодическим поступлением опресненных растворов. Объемы их выбросов незначительны, что доказывают данные проб, взятых на расстоянии 0,5 и 1,0 м от центра выходов газа (табл. 3).

Водные растворы сипов бухты Ласпи взаимосвязаны с газовыми флюидами и имеют общую импульсную природу выбросов и единый генезис образования. По объемам выбросов и минерализации растворы из сипов бухты Ласпи имеют много общего с сопочными водами грязевых вулканов Керченского полуострова. Вода из них характеризуется содержанием солей от 3,8 до 12,4‰, а незначительные объемы выбросов растворов из грифонов высыхают на солнце [Шнюков и др., 2013].

Результаты наших исследований подтвердили первичное предположение о том, что флюидные потоки в бухте Ласпи имеют глубинную природу образования [Лысенко, Шик, 2013]. На это указывают следующие признаки: приуроченность их выходов к зоне пересечения разломов; периодичность и пульсирующий характер извержений; непостоянство объемов выбросов и состава газов; присутствие CH_4 , N_2 , He , CO_2 и тяжелых углеводородных газов; изотопный состав углерода; наличие водных растворов и содержания Ni, Co, Zn, Cu Mn и V в карбонате построек [Лысенко, Шик, 2015].

Особенности бактериальных пляжных построек бухты Ласпи. Бухта Ласпи является природным ландшафтным памятником побережья Южного берега Крыма. Наиболее интересными и уникальными объектами в ней являются гряды пляжных бактериальных построек. Они имеют довольно оригинальную форму, чем отличаются от трубовидных или плоских построек Черного моря [Шнюков и др., 2013].

В настоящее время не все исследователи признают, что выходы газа в бухте Ласпи приурочены к бактериальным постройкам. Некоторые считают, что многочисленные струйки газа выходят из дырчатых образований «скальных выходов», которые им не удалось опробовать [Малахова и др., 2015]. В прибрежной части бухты много крупных глыб юрских мраморовидных известняков, которые слагают скальные обрывы ласпинского амфитеатра. Но в коренных обнажениях склонов отсутствуют выходы конгломератов, подобные пляжным постройкам. Как было сказано выше, создание «скальных выходов» конгломератов связано с современными процессами

образования карбонатного цемента сообществом архей и бактерий. Существование микроорганизмов по переработке метана было предсказано в наших первых работах [Лысенко, Шик, 2013]. В настоящее время в песчаных отложениях рядом с постройками выявлены сероокисляющие эпсилон-протеобактерии семейства *Thiovulaceae*, *Desulfobacteraceae* и консорциумом ANME-2 архей, а также аэробные метанотрофы *Methylococcales*, *Methylobacter*, *Methylomonas* и *Methylicorpusculum*. Последний вид бактерий встречается в осадках пресных водоемов [Тихонова и др., 2020]. Одновременное существование аэробных, анаэробных и пресноводных условий для сообществ микроорганизмов возможно только во внутренней части постройки или у выходов флюидов, которые содержат сернистые газы, кислород и опресненные воды.

В то же время исследователи Института биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН (ИнБЮМ) не обнаружили каких-либо признаков развития микроорганизмов (микробные пленки, нити, обрастания и т.д.), подобных тем, которые описаны в работе Лысенко и Шика [Малахова и др., 2015]. В своих работах исследователи ИнБЮМ дают характеристику находкам бактериальных матов «хлопковидных выделений белого цвета», которые они выявили в Херсонеской, Голубой и Мраморной бухтах [Малахова и др., 2015; Тихонова и др., 2020]. Похожие выделения они искали в бухте Ласпи, но не нашли. Белый налет слизи, как отмечалось выше, встречается у выходов газа, но из-за незначительных размеров его трудно заметить.

Обрастания метанотрофных прокариот и архей не обладают белой окраской, что было установлено на трубчатых строениях, поднятых с больших глубин Черного моря. Наросты бактериального обрастания имели коричнево-черную, коричневатую-оранжевую, розовато-оранжевую и оранжевую окраску [Шнюков и др., 2004]. Подобную цветовую гамму имеют бактериальные маты на постройках бухты Ласпи.

Сообщества архей и бактерий в процессе жизнедеятельности образуют не только органическое вещество, но производят карбонатный материал и сульфиды. Их наличие видно на поверхности свежих сколов образцов построек. Черная органика сгорает в пламени горелки, а микроточки сульфидов окисляются на воздухе до гидроокислов железа. Подобная сульфидная минерализация описывается исследователями при характеристике современных и древних карбонатов просачивания углеводородов [Aharon, 1994; Birgel et al., 2010].

Дополнительным доказательством жизнедеятельности сообществ архей и бактерий являются замеры pH около выходов пузырьков газа. При проведении измерений они изменялись с 8,2–8,4 в морской воде до 7,1–7,4 над центром выхода газа. Повышение кислотности около выходов пузырьков газа связано с биохимическими реакциями по переработке метана сообществом прокариот, что установлено

при проведении опытов по жизнедеятельности прокариот [Birgel et al., 2010; Лысенко, 2019].

Данные изотопного состава углерода и кислорода часто являются материалом для расшифровки генезиса формирования карбоната в постройках. Результаты опробования кальцита цемента на $\delta^{13}\text{C}$ (–20,93; –20,83‰) свидетельствуют о том, что для его образования сообщества прокариот и архей использовали метан из флюидов сипов (табл. 4). Он характеризуется более тяжелым изотопным составом углерода, чем аутигенные карбонаты плит и трубчатых строений Черного моря (от –35 до –46‰) [Леин, 2005]. Это связано с разным генезисом метана, который использовался для переработки. Изотопная разница между $\delta^{13}\text{C}$ карбоната и метана Ласпи составляет –12,4 и –14,3‰, что примерно соответствует подобным результатам по Черному морю [Леин, 2005].

В пробах терригенного материала постройки наблюдаются некоторые различия в составе $\delta^{13}\text{C}$. Первый анализ характеризуется довольно тяжелым углеродом — 3,36‰, а второй более легким — 7,61‰. С чем связаны такие различия? В пробах присутствовал мелко песчаный материал верхнеюрских известняков, у которых изотопный состав углерода находился в интервале от +1,8 до +3,4‰ [Рудько и др., 2017]. Выделить из этих проб аутигенный материал не удалось, но результаты показали его присутствие.

Пляжные бактериальные постройки Ласпи покрыты растительностью, колониями моллюсков митилястеров, а также там встречаются болянусы, серпулиды и полихеты [Лысенко, Шик, 2013]. Симбиоз фауны с сообществом архей и бактерий подтверждают анализы изотопного состава створок митилястеров и раковин серпулид. Более легкий состав $\delta^{13}\text{C}$ характерен для митилястеров (–9,96‰), а более тяжелый у серпулид (–3,58‰) (табл. 4). Эти данные свидетельствуют об их связи с микромиром по использованию органики прокариот. Подтверждением такого симбиоза являются находки исследователями *Methyloprofundus*, у которых были установлены эндосимбиотические связи с мидиями [Тихонова и др., 2020].

Кислород является составной частью карбонатов, а его изотопный состав часто указывает на источник образования. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в составе карбонатного материала цемента построек изменяются от –2,47 до –2,08‰ (VPDB) (табл. 4). Эти данные сильно отличаются от изотопного состава воды в прибрежной зоне, у которой $\delta^{18}\text{O}$ изменяется от –32,3 до –32,8‰. Легкий состав имеет кислород сульфатов морской воды (от –15,5 до –20,0‰). Ближе всего к значениям $\delta^{18}\text{O}$ цемента построек подходят данные об иловых водах придонных осадков (от –0,5 до –3,2‰) [Леин, 2005]. В бухте Ласпи постройка находится на коренных породах таврической серии, где отсутствуют иловые и придонные воды. Поэтому можно предположить, что для создания построек

Таблица 4

Данные результатов изотопного состава углерода и кислорода карбонатного материала пляжной постройки бухты Ласпи

№	Номер пробы	Характеристика породы	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB), ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB), ‰
1	Л-414 ¹	Аутигенный карбонат цемента	-20,83	-2,20
2	Л-4151	Терригенный материал, цементируемый аутигенным карбонатом	-3,36	-2,08
3	Л-412 ²	Створки ракушек митилястеров	-9,96	-0,65
4	Л-413 ²	Раковины серпулид	-3,58	-0,35
5	Л-414 ²	Аутигенный карбонат цемента	-20,92	-2,47
6	Л-4152	Терригенный материал, цементируемый аутигенным карбонатом	-7,60	-2,18

Примечание: анализы проб Л-414¹ были выполнены в лаборатории КФУ ИГиНТ г. Казани; пробы Л-414² были проанализированы в лаборатории ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН г. Миасс.

сообщества архей и бактерий используют кислород флюидов и водных растворов.

Результаты наших исследований подтвердили, что создание пляжных бактериальных построек связано с деятельностью сообществ бактерий и архей по переработке метана. На их участие в создании цемента указывают следующие признаки: повышенные содержания в карбонате фосфора и стронция; наличие черного органического вещества; сферолитовые образования карбонатов; микроточки сульфидов; присутствие метанотрофных бактерий и архей; изотопный состав аутигенных карбонатов и существование рядом биоценоза крупной фауны. По этим признакам пляжные бактериальные постройки бухты Ласпи не отличаются от современных и древних аутигенных карбонатных образований на дне морей и океанов [Aharon, 1994; Леин, 2005; Campbell, 2006]. У них разная внешняя форма, но генезис и материал для образования построек одинаковый. В научных статьях у разных исследователей эти образования имеют разные названия. В этом множестве наименований нет указаний

на генезис и состав исходного материала для их формирования. Карбонатный материал построек создан с участием прокариот и архей, поэтому эти образования нужно относить к группе микробиолитов [Burne, Moore, 1987]. Они созданы при переработке метана, поэтому такие карбонатные создания можно называть метанолитами. Их формирование в различных точках Земли происходило в течение значительного временного интервала. Поэтому, название метанолитов должно сопровождаться указанием их возраста. Пляжные бактериальные постройки бухты Ласпи по этой классификации называются метанолитами голоцена.

Закключение. В результате исследований процессов дегазации в бухте Ласпи впервые было установлено, что флюиды имеют многокомпонентный газовый состав с присутствием углеводородов и водных растворов. По всем признакам они имеют глубинный генезис, а объемы выбросов и состав флюидов контролируются тектоникой Горного Крыма.

Пляжные бактериальные постройки подводного берегового склона бухты Ласпи являются уникальными геолого-биологическими объектами в зоне соприкосновения и взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Их формирование происходило за счет переработки углеводородных флюидов археями и бактериями. Образование карбоната шло за счет переработки метана, что позволяет пляжные постройки Ласпи называть метанолитами голоцена.

В настоящее время доказаны существования связей между составом и объемом выбросов газов с тектонической активностью региона [Обжиров, 2013]. Современные поступления газов в бухте Ласпи имеют связь с сейсмическими процессами. В будущем систематические наблюдения за газовыми выходами в бухте Ласпи будут являться информацией об изменениях напряжений земной коры и о выбросах газов в атмосферу.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Н.В. Шик, заслуженному методисту ГБОУ ДО «Севастопольского центра туризма, краеведения, спорта и экскурсий», за оказанную помощь в отборе проб воды и газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альбов С.В., Самулева В.И. Районирование и характеристика минеральных вод // Гидрогеология СССР. Т. 8. Крым. М.: Недра, 1970. С. 263–276.

Будников А.А., Иванова И.Н., Малахова Т.В., Кириллов Е.В. Измерение гидрологических параметров воды над метановым сипом в бухте Ласпи в течение непрерывных in situ экспериментов // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2019. № 3. Ст. № 193090 (7 с.).

Гаськов И.В., Симонов В.А., Ковязин С.В. Эволюция физико-химических параметров и геохимических особенностей магматических расплавов в процессе развития колчеданных рудно-магматических систем Рудного

Алтая и Тувы // Геология и геофизика. 2006. Т. 47 (12). С. 1360–1370.

Егоров В.Н., Артемов С.Б., Гулин С.Б. Метановые сипы в Черном море средообразующая и экологическая роль. Севастополь.: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. 345 с.

Леин А.Ю. Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки // Геохимия. 2005. № 4. С. 438–453.

Лысенко В.И., Шик Н.В. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // Пространство и Время. 2013. Т. 2, № 12. С. 151–157.

Лысенко В.И. Экспериментальные работы по возрождению к жизни сообществ архей и бактерий миоцена из гераклитов. // Труды Карадагской научной станции им. Т.И. Вяземского — природного заповедника РАН. 2019. Т. 11, № 3. С. 17–41.

Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Егоров В.Н. и др. Микробные процессы и генезис струйных газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова // Микробиология. 2015. Т. 84, № 6. С. 743–752.

Муратов М.В. Краткий очерк геологического строения Крымского полуострова. М.: ГМТИ геологии и охраны недр, 1960. 208 с.

Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. 250 с.

Тихонова Е.Н., Тарновецкий И.Ю., Малахова Т.В. и др. Идентификация аэробных метанооксиляющих бактерий в прибрежных осадках Крымского полуострова // Микробиология. 2020. Т. 89, № 6. С. 737–747.

Обжиров А.И. Увеличение газовой составляющей при сейсмо-тектонической активизации и участие газа в возникновении землетрясений (Охотское море) // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32, № 2. С. 86–89.

Рудько С.В., Кузнецов А.Б., Покровский Б.Г. Sr-хемостратиграфия, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отложений Крымской карбо-

натной платформы (поздняя юра, северный Перететис) // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 6. С. 58–77.

Шнюков Е.Ф., Леин А.Ю., Егоров В.Н. и др. Обнаружение в Черном море глубоководных карбонатных построек биогенного происхождения // ДАН Украины. 2004. № 1. С. 118–122.

Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. Газовый вулканизм Черного моря. Киев: Логос, 2013. 383 с.

Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine Hydrocarbon seeps and vents: an introduction // Geo-Marine Letters. 1994. Vol. 14 (2). P. 69–73.

Birgel D., Feng D., Roberts H.H., et al. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico // Chem Geol. 2011. Vol. 285. P. 82–96.

Burne R.V., Moore L.S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities // Palaios. 1987. Vol. 3. P. 241–254.

Campbell K.A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 2006. Vol. 232. P. 362–407.

Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf // Continental Shelf Researches. 2002. Vol. 22. P. 2429–2442.

Статья поступила в редакцию 28.11.2023,
одобрена после рецензирования 19.12.2023,
принята к публикации 13.05.2024