На правах рукописи

Ульянова Марина Олеговна

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОННЫХ ОСАДКАХ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

25.00.28 - океанология

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук

Работа выполнена в Атлантическом отделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт океанологии им. П. П. Ширшова Российской академии наук

Научный руководитель: Сивков Вадим Валерьевич

кандидат геолого-минералогических наук,

старший научный сотрудник

Научный консультант: Пименов Николай Викторович

доктор биологических наук

Официальные оппоненты: Лаврушин Василий Юрьевич

доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт

РАН, лаборатория тепломассопереноса,

главный научный сотрудник

Усенков Святослав Михайлович

доктор геолого-минералогических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,

кафедра осадочной геологии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное

предприятие «Всероссийский научноисследовательский геологический институт им.

А. П. Карпинского»

Защита состоится 26 июня 2014 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.084.02 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» по адресу: 236040, г. Калининград, ул. Университетская, 2, ауд. 206.

e-mail: ecogeography@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта и на сайте http://www.kantiana.ru/postgraduate/dis_list/134054

Автореферат разослан « » мая 2014 г.

Ученый секретарь Баринова

диссертационного совета Галина Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Проблема изменения глобального климата в настоящее время является одной из самых острых, стоящих перед мировым сообществом. Метан является сильным парниковым газом и его распространение требует детальной количественной оценки. Изучение потока метана в системе «донные осадки - вода» становится важной в научном и прикладном отношении задачей.

Метан, являясь частью круговорота органического углерода, участвует в биогеохимических процессах, проходящих илистых отложениях. В Восстановленные морские осадки являются самым крупным резервуаром метана на Земле, как в растворенном виде в поровых водах, так и в конденсированном виде в газогидратах (Dickens, 2003). Современные морские осадки являются источником лишь 3% общего потока метана в атмосферу (Reeburgh, 2007), так как основная часть метана потребляется в процессе анаэробного окисления метана (АОМ) до того, как достигнет поверхности дна (Boetius et al., 2000). Большая доля AOM происходит в осадках пассивных континентальных окраин, где перенос раствора поровых вод происходит в основном за счет молекулярной диффузии. Вследствие того, что метановые резервуары на шельфе в основном расположены ближе к поверхности дна, чем на склоне океана (Regnier et al., 2011), эти акватории более чувствительны к изменениям условий среды в вышележащей толще воды, вызванным, например, изменениями климата или эвтрофикацией (Mogollón et al., 2013). Оценки химическими элементами на геохимических барьерах, горизонтальных (берег-море, река-море, апвеллинг и др.), так и вертикальных (верхняя пленка воды, вода-грунт, верхний «активный» слой осадков (до 1-5 см) и др.), служат основой для понимания круговорота веществ (Емельянов, 1979; Вершинин, Розанов, 2002).

Балтийское море, в том числе две самые крупные и высокопродуктивные лагуны — Куршский и Калининградский (Вислинский) заливы, является районом высокой антропогенной нагрузки. Несмотря на существующие работы (Леин и др., 1982; Блажчишин и др., 1987; Геодекян и др., 1990; Блажчишин, 1990; Геодекян и др., 1991; Baltic Gas, 2011) цикл метана остается слабо изученным, особенно в российском секторе Балтики. Наличие повышенных концентраций метана в разрезе вода-дно создает локальные участки специфических условий экосистемы, которые необходимо учитывать как при составлении баланса углеводородных газов и углерода в биосфере, так и при проведении геоэкологического мониторинга.

Для достоверной количественной оценки второго по значимости парникового газа необходимо знать ареалы распространения богатых метаном осадков. Подобную информацию легче всего получить при использовании сейсмоакустических методов. В 80-е годы XX века появление в морских исследованиях такого метода, как высокочастотная геоакустика, позволило

детально регистрировать структуру донных осадков, обнаруживать сравнительно мелкомасштабные проявления восходящих флюидных потоков, отличающиеся от ранее известных гидротермальных «факелов». Однако картирование газонасыщенных осадков (ГНО) редко является целью сеймопрофилирования. Поэтому важной задачей представляется объединение всех доступных данных из различных источников в одной детальной карте, созданной с применением геоинформационных технологий.

С другой стороны, изучение условий образования и закономерностей распределения содержания углеводородных газов в морских отложениях делает возможной предварительную оценку перспектив наличия залежей углеводородных полезных ископаемых (Геодекян и др., 1979; Хант, 1982). Существует мнение (Авилов, Авилова, 2007), что изучение проявлений глубинных потоков в морской среде является одной из главных задач натурных наблюдений нефтегазовой геологии.

Присутствие значительных концентраций газов изменяет геотехнические свойства донных осадков (Anderson, Hampton, 1980; Sills, Wheeler, 1992; Judd, Hovland, 2007) и представляет опасность для сооружений на дне (Best et. al., 2006). Так, газопроявления на поверхности дна обозначены как одна из геологических опасностей акватории Юго-Восточной Балтики (Атлас..., 2010).

Еще одна причина для изучения ГНО — просачивания и повышенные концентрации газов в водной толще ассоциируют с высоко специализированной средой обитания донных организмов (Блажчишин, 1998). Флюидный поток УВ газов, проходя через толщу обогащенных органическим веществом голоценовых илов, инициирует микробиальные процессы трансформации метана, что сопровождается изменениями диагенеза осадочных отложений.

Таким образом, интерес к детальному изучению углеводородных (УВ) газов, в частности метана, может объясняться, по меньшей мере, с трех позиций. В первую очередь, пристальное внимание к количественным оценкам метана уделяется с позиций глобальной экологии. Немаловажным свойством УВ газов является возможность их использования в качестве поискового критерия нефтегазоносности водоемов. Знание мест локализации ГНО является необходимым для прикладной науки, так как техническое освоение морского дна (установка нефтяных платформ, развитие морской ветроэнергетики, прокладка газопровода, кабелей и т.д.) требует детального изучения морского грунта.

Цель и задачи исследования. Цель работы — выявление закономерностей распространения углеводородных газов в российском секторе юго-восточной части Балтийского моря, в том числе мелководных лагунах — Куршском и Вислинском заливах. Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Проанализировать и систематизировать фондовые и оригинальные данные по газонасыщенным осадкам юго-восточной части Балтийского моря.

- 2. Уточнить локализацию и рассчитать площадь распространения газонасыщенных осадков в российском секторе Юго-Восточной Балтики.
- 3. Изучить состав и дать количественную оценку углеводородных газов поверхностных донных осадков по геохимическим данным, выявить закономерности их распространения.
- 4. Оценить диффузионный поток метана из донных осадков в придонную воду и выявить его зависимость от типа осадка.
- 5. Выявить доминирующие факторы влияния и сезонные изменения диффузионного потока метана на геохимическом барьере «осадок-вода» в мелководных водоемах на примере Куршского и Вислинского заливов Балтийского моря.

Научная новизна работы. Построена детальная карта-схема распространения газонасыщенных осадков в российском секторе юговосточной части Балтийского моря; оценены площади морского дна, занимаемые покмарками и собственно ГНО. Оконтурено 7 относительно крупных покмарков разной формы, имеющих, скорее всего, один источник флюида.

Впервые для российского сектора Юго-Восточной Балтики (Гданьского бассейна) составлены карты распространения УВ газов (метана, этана и пропана). Максимальные концентрации метана зафиксированы в летний период в районах с максимальными скоростями осадконакопления и мощностью голоценовых осадков, то есть тяготеют к ареалу распространения ГНО в глубоководной части Гданьского бассейна (Гданьская впадина). У основания Куршской косы на мелководье в песках выявлен участок с повышенной концентрацией по этану и пропану. Он расположен в зоне разрывных нарушений и нефтегазоносной структуры.

Максимальный диффузионный поток метана из осадков в воду наблюдался на периферии покмарка. Низкие величины диффузионного потока метана из осадка в воду выявлены как для обычных и газонасыщенных илов, так и для покмарков. Минимальный поток был зафиксирован в районе с минимальной мощностью голоценовых илов.

Получены первые оценки диффузионного потока метана из поверхностного слоя осадка в воду для Куршского и Вислинского заливов. Была прослежена сезонная динамика диффузионного потока метана в 2011-2013 гг.

Защищаемые положения

- 1. Газонасыщенные осадки в юго-восточной части Гданьского бассейна Балтийского моря образуются на участках максимальных мощностей голоценовых осадков (более 5 м) и занимают 5,5 % от площади распространения илов в российском секторе Юго-Восточной Балтики.
- 2. Общий поток диффузионного метана в придонную воду в российском секторе юго-восточной части Балтийского моря из обычных илов на порядок выше, чем из газонасыщенных.

- 3. Распределение содержаний метана и его легких гомологов в поверхностных осадках зависит от гранулометрического состава осадков, то есть подчиняется «правилу фракции».
- 4. Аномалии содержания этана и пропана в песках на мелководье обусловлены зоной разрывных нарушений и нефтеносной структурой D-29.
- 5. В близко расположенных и сходных по генезису мелководных лагунах существуют значимые различия в содержании метана и его диффузионного потока на геохимическом барьере «дно-вода».

Практическая значимость работы. Составленная карта-схема распространения ГНО в российском секторе юго-восточной части Балтийского моря является важным элементом для пространственного планирования хозяйственной деятельности на морской акватории и оценки геологических опасностей региона. Результаты работы были учтены при составлении сводных карт Балтики в рамках международного проекта Baltic Gas (программа BONUS: Наука для лучшего будущего Балтийского региона) и могут быть использованы при составлении баланса углерода. Результаты геохимических исследований метана и его гомологов могут служить вспомогательным признаком при поисково-разведочных работах на нефть и газ.

Личный вклад. Работа содержит материалы собственных и совместных с Институтом микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН исследований автора, проводившихся в 2003-2013 гг. Автором был проанализирован большой объем отечественной литературы, обработаны геоакустические записи, накопленные в АО ИО РАН с 1997 г. Автор принимала непосредственное участие в получении и обработке фактического материала, представленного в диссертации: экспедиционные и камеральные работы, освоение и применение принятых в мировом сообществе методик. По построены проанализированы результатам были И карты-схемы распространения метана, этана и пропана, газонасыщенных диффузионных потоков в Юго-Восточной Балтике. Все выводы были сделаны автором самостоятельно.

Апробация работы. Основные положения диссертации были представлены на международных конференциях "Nordic Marine Science Conference" (Норвегия, 2006 г.), "The Baltic Sea Geology-9" (Латвия, 2006 г.), "33th International Geological Congress" (Норвегия, 2008 г.), «Комплексное индикаторы развития, пространственное планирование мониторинг прибрежных районов Балтики» (Калининград, 2008 г.), "Geological and bio(geo)chemical processes at cold seeps - Challenges in recent and ancient systems" (Варна, Болгария, 2009 г.), "Baltic Sea Science Congress 8, 9" (Санкт-Петербург, 2010 г.; Литва, 2013 г.), 9th, 10th, 11th "Gas in Marine Sediments" (Германия, 2008 г., Листвянка, 2010 г.; Франция, 2012 г.), Школах по морской геологии в г. Москве (2005, 2007, 2009, 2011, 2013 гг.).

Место проведения работы. Работа выполнена в лаборатории геоэкологии Атлантического отделения Института океанологии им. П.П. Ширшова (АО ИО

РАН) по теме «Седиментосистемы Балтийского моря и Атлантического океана под влиянием климатической цикличности позднего плейстоцена и голоцена» (Госрегистрация № 01201177528), а также при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-04-90776, 10-05-16043, 11-05-01093, 11-05-16055, 11-05-90764, 12-05-09315, 12-05-31286, 13-05-90725 и РФФИ-БОНУС-08-04-92422).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю канд. геол.-минер. наук В.В. Сивкову, научному консультанту доктору биол. наук Н.В. Пименову за внимание и поддержку. Автор благодарит сотрудников Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, особенно к.б.н. Т.А. Канапацкого за помощь при проведении экспедиционных работ и коллег из АО ИО РАН за своевременные геохимических анализов, консультации, в частности д.г-м.н., профессора Е.М. Емельянова – критические замечания и полезные советы, Е.В. Дорохову и Е.В. Буканову – за гранулометрического состава осадков, Ж.И. Стонт определение предоставление анализ метеорологической информации. благодарность автор выражает Е.В. Булычевой за поддержку и А.В. Креку за помощь в оформлении работы. Отдельно хотелось бы поблагодарить к.г.-м.н. А.В. Егорова (ИО РАН) за ценные замечания. Автор глубоко признательна зарубежным коллегам В.В. Jørgensen и Н. Fossing (University of Aarhus), J.M. Mogollón (Utrecht University) за совместную работу в рамках проекта Baltic Gas и консультации. За предоставленные материалы и организацию экспедиций автор благодарит ООО «ЛУКОЙЛ-КМН», особенно О.Е. Пичужкину и ООО «Морское венчурное бюро», в частности В.И. Буканова.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, изложенных на 155 страницах машинописного текста и содержит 15 таблиц, 56 рисунков и список использованных источников из 209 наименований, из них 63 отечественных и 142 иностранных работ, 4 электронных ресурса.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объект и методы исследования

Мелководные моря, в том числе Балтийское море, являются «горячими точками» по продукции метана. Согласно исследованиям (Геодекян и др., 1997) существование в Гданьской впадине геоакустических аномалий и покмарков – депрессий в рельефе дна – связано с наличием газа (метана) в осадке. Несмотря на детальность газогеохимических и сейсмоакустических работ, выполненных в предыдущем столетии, их пространственное распространение было незначительным.

Объект исследования – российский сектор юго-восточной части Балтийского моря, в том числе Куршский и Вислинский заливы. В мелководных заливах интенсивность микробного образования метана может на

порядок и более превышать скорость этого процесса в осадках шельфа. Однако в российских частях Вислинского и Куршского заливов исследования потока метана ранее не проводились.

Для изучения пространственного распространения ГНО использовался геоакустический метод. Присутствие газа в осадках влияет на распространение сейсмических волн. На геоакустических профилях появляются специфические аномалии, например, акустическая мутность. В некоторых случаях на поверхности дна ГНО ассоциируются с покмарками (газовыми кратерами).

В работе использовались как фондовые данные (1997-2003 гг.), так и оригинальные (2003-2011 гг.). Геоакустическое профилирование выполнялось судовым однолучевым эхолотом ELAC (частота 35 кГц) и портативный однолучевой эхолот EA 400SP (частота 38 и 200 кГц) попутно в нескольких экспедициях НИС «Профессор Штокман» и НИС «Шельф», а также судовым параметрическим эхолотом-седиментографом ATLAS PARASOUND (18-23,5 кГц) на НИС «Академик Иоффе» и «Академик Сергей Вавилов».

Исследования метана и его легких гомологов (этана и пропана) в поверхностном слое (0-5 см) донных осадков различных типов российского сектора Гданьской впадины Балтийского моря проводились в 2003-2004 гг. в четырех рейсах НИС «Профессор Штокман» (58, 59, 60, 62) совместно с ОДО «ГЕОТОМ» (Белоруссия). Грубообломочные осадки отбирались при помощи дночерпателя «Океан 50», а тонкие осадки — герметичной трубки типа Ниемисте. Дегазация проб и анализ десорбированных газов производились на масс-спектрометрическом анализаторе «ЛИТОТЕРМ-1000». Всего было проанализировано 117 проб.

Диффузионный поток метана был рассчитан для 21 пробы из открытой части моря. Пробы были отобраны в 2007-2011 гг. в различные сезоны: март, июль и октябрь 2007 г., июль 2008 г., июль 2010 г. в 84, 87, 90, 95 и 103 рейсах НИС «Профессор Штокман», соответственно; сентябрь 2009 г. 74 рейс НИС «Шельф», и август 2011 г. на судне МРТК. Выбор точек основывался на результатах геоакустического профилирования. Донные осадки отбирались герметичной трубкой типа Ниемисте. Обработка проб осуществлялась по методике, разработанной в Институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН (ИНМИ РАН). Концентрация метана в водной толще и донных осадках измерялась методом фазово-равновесной дегазации. Концентрация метана в газовой фазе определялась на газовом хроматографе Кристалл 2000 (Мета-Хром, Россия). Гранулометрический анализ осадков Вислинского и Куршского заливов, отобранных в сентябре 2012 г., был выполнен на лазерном анализаторе частиц Analysette 22. Тип осадка определялся по классификации частиц Шепарда (Shepard, 1954). Частицы менее 2 мм подразделялись на три основных класса: пески (2 - 1/16 мм), алевриты (1/16 - 1/256 мм) и илы (все, что менее алевритов), по размерной шкале частиц Вентворта (Wentworth, 1922).

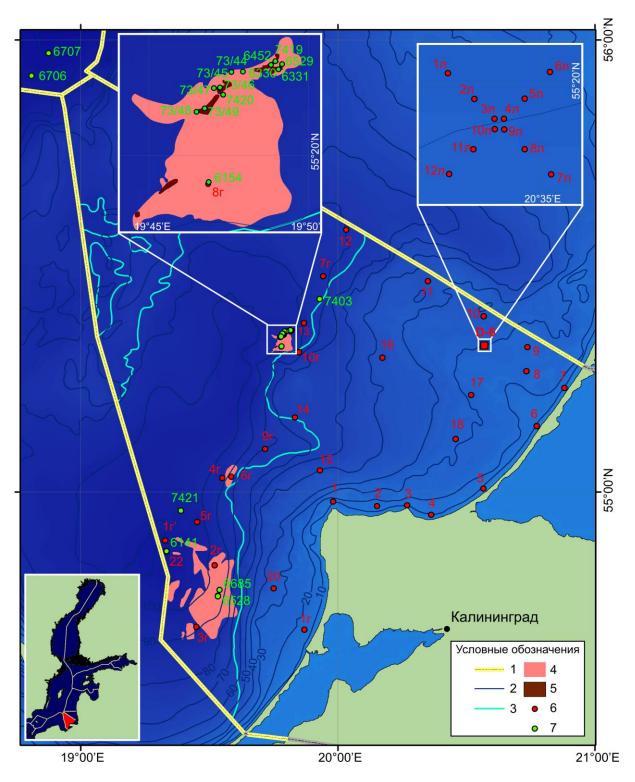


Рисунок 1 — Схема расположения ГНО и точек пробоотбора в российском секторе Юговосточной части Балтики: 1 — граница российского сектора; 2 — изобаты, м; 3 — граница распространения илистых осадков; 4 — газонасыщенные осадки, 5 — покмарки; 6 — точки отбора донных осадков для определения метана, этана и пропана; 7 — точки, для которых был рассчитан диффузионный поток метана из осадка в воду. Врезки: нижняя — положение российского сектора в Балтийском море, сверху слева — участок, на котором обнаружены покмарки, сверху справа — расположение точек пробоотбора в районе Кравцовского нефтяного месторождения.

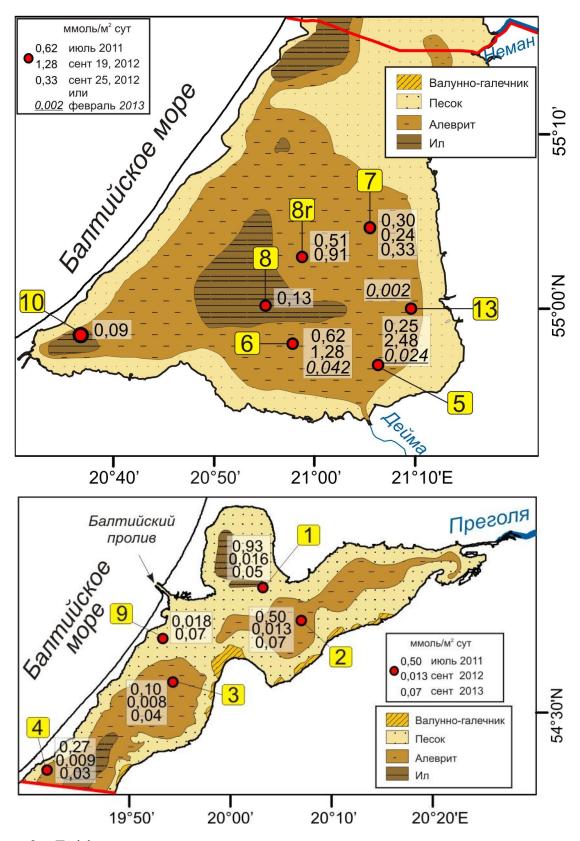


Рисунок 2 — Диффузионный поток метана из поверхностного слоя осадков в придонную воду в Куршском (сверху) и Вислинском (снизу) заливах по итогам съемок 2011-2013 гг (Ulyanova et al., 2013, с дополнениями). Желтым показаны номера точек пробоотбора. Тип осадка показан по Емельянову (2002) и Чечко (2006).

Осадки и придонная вода для определения концентрации метана в мелководных Куршском и Вислинском заливах отбирались в разные сезоны года с борта моторной лодки. В феврале отбор производился со льда. В Вислинском заливе было исследовано 5 точек (18 опробований), в Куршском – 7 точек (14 опробований).

Диффузионный поток метана (J) на границе «вода-дно» вычислялся из концентраций метана (C) в поровых водах по первому закону Фика:

$$J = \phi \times D_s \times dC/dz$$

где J — диффузионный поток метана, ммоль M^{-2} сут $^{-1}$; D_s — коэффициент молекулярной диффузии метана в осадке, см 2 сут $^{-1}$; ϕ — пористость осадка, dC/dz — градиент концентрации метана в верхних сантиметрах осадка (C - концентрация растворенного метана в поровой воде, z — глубина под поверхностью осадка), мкмоль см $^{-4}$; (по Frenzel et al., 1992).

Коэффициент диффузии осадка D_s с учетом локальной температуры и солености был посчитан по коэффициенту молекулярной диффузии D с поправкой на пористость осадка ϕ и коэффициент n, n=3 для $\phi>0,7$ и n=2 для $\phi\leq0,7$ (по Iversen, Jorgensen, 1993):

$$D_s = D / [1 + n(1 - \phi)]$$

2. Распространение газонасыщенных осадков поверхностных осадках в открытой части Юго-Восточной Балтики

На основе анализа геоакустических съемок в голоценовых осадках северовосточной части Гданьской впадины были выделены специфические акустические аномалии разного вида — покмарки и акустический покров. Из литературных источников известно, что аномалии, подобные выделенным, широко распространены в осадках шельфа Мирового океана, а их образование связано с присутствием газа в поверхностных осадках. Современные (2007-2011) детальные эхолотные промеры на северо-восточном склоне Гданьской впадины, характеризующимся наличием покмарков (кратеров, по Блажчишин, 1998), позволили оконтурить семь крупных покмарков, обычно имеющих вытянутую с юго-запада на северо-восток форму (Рисунок 1, Таблица 1).

Длина покмарков варьирует от 200 до 900 м, ширина составляет около 150-200 м. Глубина понижения центральной части покмарка относительно поверхности дна составляет 1-3 м. Кроме отдельных покмарков, наблюдались группы по 2-3 покмарка. Обычно покмарки находились в пределах газонасыщенных илов. Общая площадь, занимаемая покмарками, составляет около 1,7 км² (Ulyanova et al., 2010).

На эхолотных профилях покмарки характеризуются как небольшие углубления в морском дне с четким, высокоинтенсивным акустическим отражением в верхних 6-8 м (Рисунок 3). Ниже происходит полное поглощение акустического сигнала, выраженное белыми пятнами. Борта покмарка, как

правило, имеют крутую субвертикальную кромку. Акустический фундамент под покмарками не прослеживается.

Таблица 1 — Местоположение покмарков и ГНО в российском секторе Гданьского бассейна (даны координаты центральных точек)

Координаты (с.ш. / в.д.)	Тип аномалии	Площадь $(км^2)$
55,3628 / 19,8170	покмарк	0,06
55,3597 / 19,8108	покмарк	0,29
55,3590 / 19,8157	покмарк	0,18
55,3535 / 19,7894	покмарк	0,32
55,3481 / 19,7818	покмарк	0,49
55,3242 / 19,7601	покмарк	0,30
55,3156 / 19,7440	покмарк	0,07
55,3343 / 19,7901	ГНО	19
54,7606 / 19,5215	ГНО	230
55,0038 / 19,5791	ГНО	10
Всего		222

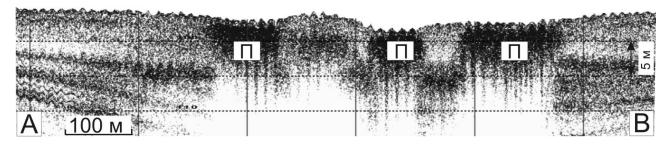


Рисунок 3 — Пример записи покмарков на эхолотном профиле в северо-восточной части Гданьской впадины (Ulyanova et al., 2012). Затемненные участки, выраженные в рельефе понижениями и обозначенные «П» соответствуют покмаркам.

Можно предположить, что группа покмарков на северо-востоке Гданьской впадины представляет собой «семью», состоящую из нескольких сросшихся покмарков, что объясняет их неправильную ассиметричную форму. Вытянутые по форме покмарки образуются последовательно по мере присоединения (приращивания) новых более молодых округлых активных покмарков. На рисунке 3 видно, что акустически прозрачная зона под тремя покмарками объединяется в одну. Это может подтверждать предположение, что три покмарка являются «семьей» и находятся в процессе слияния, образуя впоследствии путем разрушения стенок один крупный покмарк.

Частота использованного в работе эхолота позволяла зафиксировать выходящие из осадка в водную толщу пузыри газа радиусом до 0,15 мм, однако ни в одной из съемок выход пузырей газа не был замечен. Это может служить доказательством тому, что исследованные покмарки являются стареющими и неактивными.

Верхние кромки геоакустических аномалий, выделенных в Гданьском бассейне, можно отнести к одному типу – высокоинтенсивный отражающий

горизонт, относительно прямолинейный и часто параллельный первичной слоистости осадочного чехла. Аномалии представляют собой затемнения непосредственно под поверхностью дна, вызванные усилением отражения звуковой волны в приповерхностных осадках, ниже которых прослеживаются акустические окна, проявляющиеся как белые пятна интенсивного поглощения акустического сигнала (Рисунок 4). В других случаях сигнал проходит верхние несколько метров илистых осадков и, попадая в слой газонасыщенных осадков, вызывает среднее или сильное акустическое замутнение. Общей особенностью всех геоакустических аномалий, связанных с присутствием газа в осадках, было частичное или полное отсутствие изображения тонкой структуры осадка. Кровля акустически мутной зоны в осадке (или глубина залегания свободного газа) чаще всего лежит на горизонте 8-10 м от поверхности дна, незначительно меняясь в пределах исследованного района.

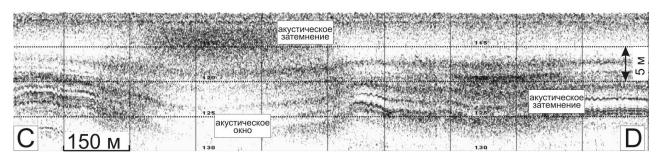


Рисунок 4 — Пример эхолотной записи различных видов геоакустических аномалий в осадках (Ulyanova et al., 2012). Восточный склон Гданьской впадины.

В российском секторе Гданьского бассейна акустически мутные в различной степени осадки занимают площадь около 222 км² (Рисунок 1) и приурочены к зонам максимальных мощностей голоценовых осадков. Самая крупная аномалия находится на склоне Гданьской впадины на глубинах 80-100 м, где мощность слоя голоценовых отложений достигает 25 м.

Для исследуемого района предварительно оцененная критическая мощность голоценовых осадков, при которой возможно существование газонасыщенных слоев осадков составляет не менее 5 м. Участок, на котором распространены покмарки, соответствует зоне с мощностью илов 10-20 м

Более высокое содержание газа (метана) в покмарках и ГНО по сравнению с обычными илами подтверждается результатами геохимических исследований (Канапацкий, 2013). Так, интегральное содержание метана в верхних 50 см осадочной толщи покмарка в среднем в 2-3 раза выше, чем в ГНО, и в 5-10 раз выше, чем в типичных илах (Рисунок 5). Наряду с повышенным содержанием метана в газонасыщенных осадках в придонной воде также зарегистрировано относительно высокое содержание метана — до 0,48 мкмоль/л (Рисунок 6). Типичные значения содержания метана в воде на прибрежном мелководье находились в пределах 0,008-0,040 мкмоль/л.

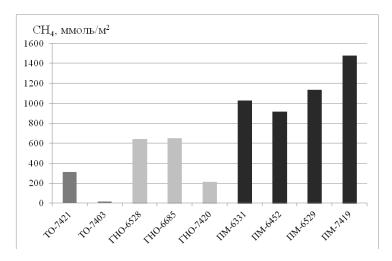


Рисунок 5 – Интегральное содержание метана в верхних 50 см илов Гданьской впадины Балтийского моря (по Канапацкий, 2013). ТО – типовые осадки; ГНО – газонасыщенные осадки; ПМ – покмарки.

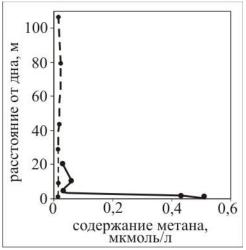


Рисунок 6 – Концентрация метана в придонной воде над покмарком (сплошная линия) и обычными илами (пунктирная линия).

3. Распределение углеводородных газов (метан, этан, пропан) в верхнем (0-5 см) слое осадков Юго-Восточной Балтики

В составе УВ газов, десорбированных из всех литологических разновидностей грунтов, преобладал метан, концентрация которого на 1-4 порядка выше, чем остальных гомологов. Минимальные значения содержания метана были обнаружены в песках, в илах этот показатель возрастал. В песках значительная часть метана находилась в свободном состоянии. Среди газообразных гомологов метана в отдельных пробах газа выявлены этан и пропан.

В пространственном отношении распределение УВ газов четко подразделяется на два подрайона (Рисунок 7). Прибрежное мелководье (Самбийско-Куршская возвышенность) с преобладанием обломочных осадков (пески, галька, гравий) низкими концентрациями метана (минимальное значение 0,05 мкмоль/дм³). Исключение составляет аномально высокая для прибрежных осадков концентрация метана (> 7 мкмоль/дм³) у Куршской косы вблизи литовской границы. В глубоководной зоне – в глинистых осадках Гданьской впадины концентрация метана, как правило, выше 10 мкмоль/дм³, причем в отдельных точках превышает это значение на два порядка. Возрастание концентрации обусловлено резким увеличением дисперсности, а, следовательно, и адсорбционной емкости илов. Таким образом, по отношению к газам, содержащимся в осадках, действуют «правила фракций» - процесс механического фракционирования (дифференциации) осадочного материала (Емельянов, 1979). Наиболее высокие концентрации метана зафиксированы в пределах геоакустических аномалий, что хорошо согласуется с данными, полученными Блажчишиным А.И. в 1980-е гг. (Геохимия вод..., 1997).

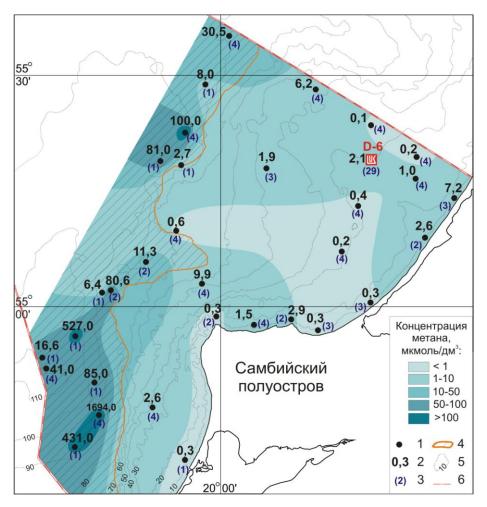


Рисунок 7 Среднее по итогам 2003-2004 распределение концентраций метана поверхностных донных осадках В ЮГОвосточной части Балтийского моря (Ульянова и др., 2012). 1 точки пробоотбора; 2 средняя концентрация; 3 - количество измерений; 4 – граница распроилистых странения осадков; 5 – изобаты, м; 6 – граница российского сектора.

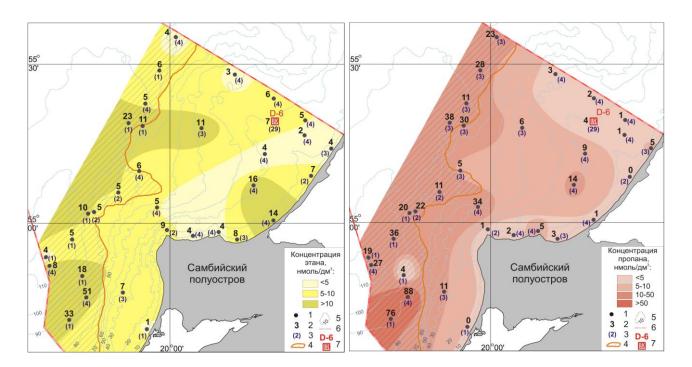


Рисунок 8 — Среднее по итогам 2003-2004 гг. распределение концентраций этана (слева) и пропана (справа) в поверхностных донных осадках в юго-восточной части Балтийского моря. Условные обозначения на рисунке 7.

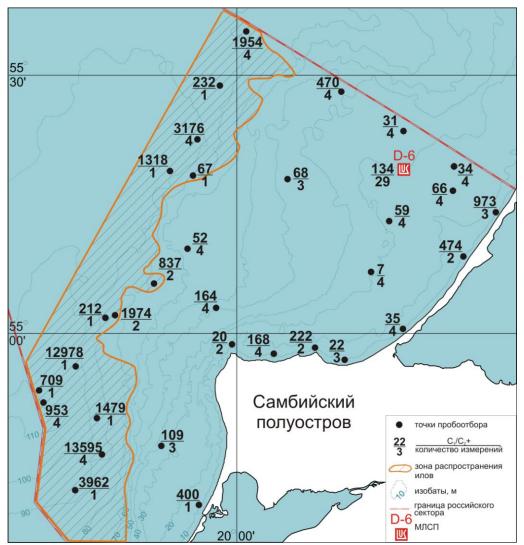


Рисунок Среднее ПО итогам 2003-2004 гг. распределение отношеконцентраметана сумме его гомологов (этана и пропана) поверхностных донных осадках в юго-восточной части Балтийского моря.

Минимальные значения за редким исключением наблюдались в холодные сезоны — осень и зима, а максимальные — в летний период. Абсолютный минимум концентрации метана зафиксирован в ноябре в песках прибрежной станции севернее Самбийского полуострова и составил 0,05 мкмоль/дм³ (Рисунок 7), максимум отмечен в июле в илах в зоне распространения газонасыщенных осадков одной из самых глубоких станций района и составил 2787 мкмоль/дм³.

По содержанию этана и пропана поверхностные осадки практически не отличались. Концентрация этана в осадках варьирует в пределах 0-98 нмоль/дм³, со средним значением 9 нмоль/дм³ (Рисунок 8). Максимальная концентрация пропана составила 139 нмоль/дм³, минимальная — 1 нмоль/дм³ при средней величине 12 нмоль/дм³. Выявлены две аномалии с относительно высокой концентрацией этана в песках (к северу от м. Таран и вблизи Куршской косы). Максимальные концентрации этана, как и пропана, пространственно близки к максимальным концентрациям метана, и тяготеют к ареалу распространения ГНО в южной части Гданьской впадины. Таким образом, прослеживается отчетливая тенденция повышения молекулярного веса

углеводородов в центральной части аномалии, связанной с газонасыщенностью осадков.

Информацию о возможной природе УВ газов в осадках несут их фоновые концентрации. Так, в практике интерпретации газогеохимических данных используется значение отношения метана к сумме тяжелых УВ – чем меньше это значение, тем вероятнее миграционная природа УВ газов. Для Балтийского моря показатель соотношения менее 11 свидетельствует о подтоке газа из недр (Блажчишин, 1998). В исследуемом районе максимальные значения характерны для зоны распространения илистых осадков, что может объясняться высоким содержанием микробного метана в верхнем слое осадка. Минимальное соотношение (7) получено для участка, расположенного на глубине 30 м у основания Куршской косы, где наблюдаются повышенные концентрации пропана (14 нмоль/дм³) и этана (16 нмоль/дм³) (Рисунок 9). Он расположен в зоне разрывных нарушений и нефтегазоносной структуры D-29, приуроченной по схеме тектонического районирования к Западно-Куршскому валу (Отмас и части др., 2006), которые могут отражать миграцию УВ газов из тех участков осадочного чехла, в которых локализуются нефтегазовые залежи и являться, таким образом, важным поисковым признаком на углеводороды.

Изотопный состав углерода метана (δ^{13} C) в обычных илах варьирует от -77,9 до -97,5‰ (Канапацкий, 2013), в ГНО – от -68,84 до -84,27‰, а в районе покмарка от -71,1 до -78,1‰, что указывает на микробное происхождение метана. Однако низкая интенсивность микробного образования метана, измеренная в ГНО, а также значительное превышение скоростей АОМ над скоростями метанообразования (Пименов и др., 2008), свидетельствуют о потоке метана из более глубоких слоев.

4. Диффузионный поток метана из поверхностных осадков в придонную воду в открытом море

Максимальный диффузионный поток метана 3,3 ммоль/м² сут отмечен в осадках периферии покмарка (точка 7419, Рисунок 10). Ранее для этого же покмарка была рассчитана величина потока, равная 1,3 ммоль/м² сут (Егоров, Рожков, 1997). Относительно высокие значения потока (0,4-0,7 ммоль/м² сут) были также получены для илов покмарка (точка М73/46, 49 на Рисунке 1). Очень низкие величины диффузионного потока метана из осадка в воду (менее 0,1 ммоль/м² сут) получены во всех типах илов, включая илы покмарков. Фоновые значения для илистых осадков изменялись в пределах от 0,004 до 0,14 ммоль/м² сут. Минимальный поток (0,004 ммоль/м² сут) был зафиксирован северу от полигона с покмарками голоценовых илов мощностью менее 3 м (точка 7403).

Значительные вариации величин потока метана могут объясняться неоднородной структурой покмарка. Максимальные концентрации метана и величина потока приурочены к периферии покмарка, так как покмарки,

имеющие вытянутую форму, образуются последовательно по мере присоединения более молодых активных покмарков.

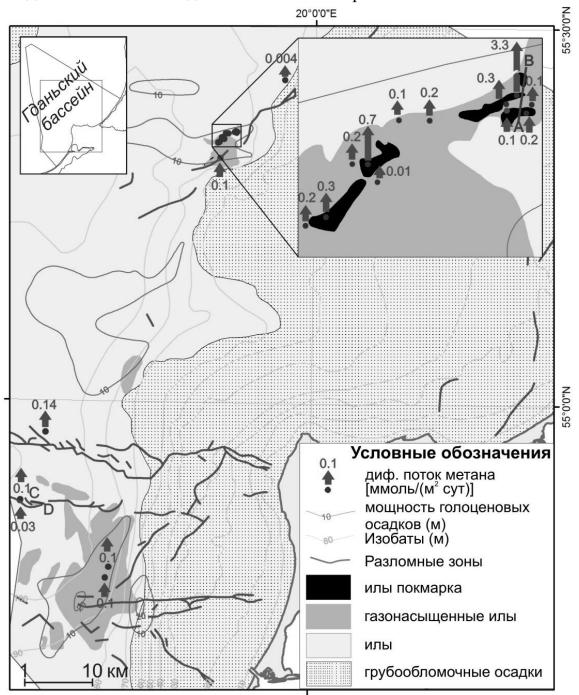


Рисунок 10 — Диффузионный поток метана на границе «осадок-вода» в юго-восточной части Балтийского моря (Ulyanova et. al., 2012)

Оценка общего диффузионного потока метана из всех покмарков российского сектора Гданьской впадины составила 1,4*10⁶ ммоль/сут; для газонасыщенных осадков эта величина составила 22*10⁶ ммоль/сут. Обычные (негазонасыщенные) илы покрывают площадь около 4000 км² (расчет выполнен по данным Атлас..., 2010, с дополнениями), таким образом с поверхности всей зоны распространения илов в Юго-Восточной Балтике (российской части)

ежедневно высачивается около 280*10⁶ ммоль метана. Согласно расчетам, выполненным по 117 пробам на 35 точках Юго-Восточной Балтики, концентрация метана в илах в 160 раз выше, чем в грубообломочных осадках. Несмотря на широкое распространение последних на исследуемой акватории, их вклад в общий диффузионный поток метана незначителен и им можно пренебречь. Однако конвективный (пузырьковый) поток газа из осадка будет дополнять величину диффузионного потока. Можно предположить, что общий (диффузионный и конвективный) поток метана из осадка в придонную воду в российском секторе юго-восточной части Балтийского моря будет выше, чем 280*10⁶ ммоль/сут.

По сравнению с другими районами Балтики покмарки юго-восточной части представляют собой «горячие точки» по выходу метана на поверхность осадков. Однако они локальны в пространстве и их вклад в общий поток метана с исследуемого района незначителен. Величина общего диффузионного потока метана в придонную воду со всего района распространения ГНО на порядок ниже потока из обычных илов. Можно допустить, что весь район распространения илов мощностью более 5 м в Гданьской впадине представляет собой «горячую точку» по высачиванию метана в воду.

5. Метан в поверхностных донных осадках мелководных лагун – Куршского и Вислинского заливов

Циркуляция вод в лагуне – один из наиболее важных факторов, влияющих на физические и биогеохимические процессы. Мелководность, перемешивание в толще воды, речной сток и обмен с открытым морем – основные факторы, влияющие на гидрохимический режим, в Вислинском и Куршском заливах заметно различаются. Влияние открытого моря определяет эти различия, особенно проявляющиеся в солености и содержании ОВ. Северную часть Вислинского залива можно отнести к водоему с преимущественно морским влиянием (средняя соленость 3,8, максимальная до 6-8 PSU), а южную часть Куршского залива (практически пресноводную) – с речным. Северная часть Вислинского залива является транзитной зоной с активной гидродинамикой благодаря водообмену с морем, а южная часть Куршского залива – как застойный или озерный бассейн с тонкими осадками и слабым обновлением вод.

Куршский залив. Рассчитанный диффузионный поток метана из верхнего (1-3 см) слоя осадков в водную толщу значительно различался по сезонам (Рисунок 2): летом 2011 г. поток был ниже (0,13–0,62 при среднем 0,33 ммоль/(м 2 сут)), чем в сентябре 2012 г. (0,09–2,48 при среднем 0,83 ммоль/(м 2 сут)). Зимнее похолодание воды до 0,5°C в феврале 2013 г. проявилось в минимальных за период изучения концентрациях метана (на горизонтах 0-10 см, ниже значения сопоставимы с полученными в другие сезоны) и величинах диффузионного потока (среднее 0,023 ммоль/(м 2 сут)).

Максимальные значения концентрации метана и его потока наблюдались в точках, наиболее близких к устью реки Дейма. Там же, по данным Пименова и др. (2013) были зафиксированы повышенные концентрации метана, низкие концентрации сульфатов и наибольшее содержание $C_{\rm opr}$ (6,1-7,9%).

Было выявлено, что для исследуемых заливов основным фактором, определяющим доминирование процессов метаногенеза или сульфатредукции остается концентрация сульфат-ионов в поровой воде. Пресная вода южной части Куршского залива (отсутствие периодических затоков из открытого моря), и, следовательно, низкая концентрация сульфат-ионов в поровой воде донных осадков (в слое 0-5 см варьировала в пределах 0,15-0,74 ммоль/дм³), а также высокая биологическая продуктивность обуславливают повышенные скорости микробного метаногенеза и высокие концентрации метана в осадках Куршского залива.

При прогнозировании изменения потока метана необходимо отметить, что высокий уровень эвтрофикации (Куршский и Вислинский заливы характеризуются максимальным уровнем эвтрофикации в Балтийском море) ведет к интенсификации процесса разложения органического вещества, что вызовет накопление ОВ и усиление его разложения. Результатом этого станет повышение концентрации метана в осадках водоема и его выход в придонную воду.

Вислинский залив. Максимальные величины диффузионного потока метана из осадка в придонную воду были отмечены в июле 2011 г. (0,10-0,93) при среднем 0,45 ммоль/(м² сут)), тогда как в сентябре 2012 г. в тех же точках поток был более чем на порядок ниже (0,01-0,02) ммоль/(м² сут)) (Рисунок 2). В сентябре 2013 г. поток метана был сопоставим с результатами 2012 г., незначительно превышая его (при среднем 0,05 ммоль/(м² сут)).

Пространственное распределение потока метана в Вислинском заливе в 2011 г. различалось в точках опробования, а результаты, полученные в 2012-2013 гг., практически идентичны по всему району исследований. Максимальный поток в 2011 г. отмечен южнее Приморской бухты (точка 1). Там же были измерены наибольшие концентрации метана и $C_{\rm opr}$ (Пименов и др., 2013). В самой южной части рассматриваемого района (точка 4), наиболее удаленной от влияния затоков морской воды через Балтийский пролив, отмечена наименьшая концентрация сульфатов (1,32 ммоль/дм³в слое 0-3 см), которые практически полностью исчерпывались на нижних горизонтах (30-50 см). Однако незначительное содержание $C_{\rm opr}$ определило относительно невысокие значения концентрации метана и его потока.

В Вислинском заливе прослеживается изменчивость (лето-осень) величины диффузионного потока. В сентябре концентрация метана в верхних 0-15 см осадка падала на 1-2 порядка по сравнению с июлем (Ulyanova et al., 2013). Это может объясняться региональными сезонными метеорологическими особенностями. Режим солености в северной части Вислинского залива характеризуется минимальными показателями (3-5 PSU) в весенний период как

результат увеличения речного стока и таяния снега и льда, летом соленость растет и достигает максимума (до 8 PSU) в октябре-ноябре благодаря осеннему усилению циклонической активности, приводящему к затокам морских вод через пролив (Лазаренко, Маевский, 1971; Chubarenko, Tchepikova, 2001). Богатая сульфат-ионами соленая вода провоцирует интенсификацию процесса сульфатредукции, тем самым приводя к уменьшению образования метана и его концентрации. Кроме того, заток насыщенной кислородом морской воды приводит к увеличению площади окисленных осадков, и, следовательно, к метанотрофным интенсификации окисления бактериальным метана сообществом. Осенний в Вислинском заливе характеризуется период повышенным содержанием кислорода по сравнению с летним периодом (Александров, 2010).

Прогнозируемое поднятие уровня моря (Meier et al., 2004) и уменьшение речного стока в южном регионе Балтики (Chubarenko et al., 2008) приведут к усилению морского влияния на седиментационные процессы, выносу тонких компонент осадочного вещества, и, следовательно, уменьшению ареала распространения илов, являющегося местом образования и аккумуляции метана. Можно предположить, что из-за этого величина общего потока метана из осадка в воду будет уменьшаться.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование дополняет и уточняет существовавшие ранее представления о газонасыщенных осадках в открытой части Балтийского моря. Впервые выполнена оценка диффузионного потока метана на границе «осадоквода» в мелководных лагунах — Куршском и Вислинском заливах. Все это позволяет сделать следующие выводы.

- 1. «Горячей точкой» по выходу метана на границе «осадок-вода» в Балтийском море является район распространения илов. Максимальный поток метана отмечается в илах покмарков, однако из-за небольшой площади общий поток метана из покмарков незначителен.
- 2. Газонасыщенные илы занимают 5,5% (222 км², 1,7 км² приходится на покмарки) площади российского сектора Юго-Восточной Балтики, приурочены к зонам разрывных нарушений и голоценовым осадкам мощностью более 5 м на подножии восточного склона Гданьской впадины. Построенная карта-схема распространения газонасыщенных осадков имеет практическое значение при техническом освоении морского дна, так как газонасыщенные осадки представляют собой геологическую опасность.
- 3. Концентрация метана и его гомологов (этана и пропана) в осадках российского сектора юго-восточной части Балтийского моря повышается от мелководных к глубоководным участкам, что обусловлено резким увеличением дисперсности, а, следовательно, и адсорбционной способности илов.

- 4. Величина соотношения концентраций метана к его гомологам для газонасыщенных осадков юго-восточной части Балтийского моря, а также данные изотопного состава углерода (δ^{13} C) метана указывают на его микробное происхождение. Однако нельзя исключить дополнительное поступление метана в верхний слой осадка из глубинного источника.
- 5. На прибрежном мелководье у основания Куршской косы в зоне разрывных нарушений и нефтегазоносной структуры отмечено минимальное соотношение метана к его гомологам, что указывает на вероятную миграционную природу углеводородных газов в данном районе и подтверждает использование гомологов метана в качестве вспомогательного признака при поисково-разведочных работах на нефть и газ.
- 6. Впервые полученные оценки диффузионного потока метана на границе «осадок-вода» в мелководных Куршском и Вислинском заливах выявили, что доминирующим фактором для величины потока в лагунах является концентрация в наддонной и поровой воде осадков сульфат-ионов, которая зависит от солености водоема.

Перспективы данного исследования заключаются в уточнении оценки диффузионного потока метана на геохимическом барьере «осадок-вода». Важным представляется получение данных о пузырьковом потоке метана. Созданный в ходе работы задел по исследованию метана в Куршском и Вислинском заливах является основой для дальнейшего изучения углеводородов в данных водоемах.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в изданиях из списка ВАК:

- 1. Пименов Н.В., **Ульянова М.О.**, Канапацкий Т.А., Сивков В.В., Иванов М.В. Микробиологические и биогеохимические процессы в районе покмарка в Гданьской впадине Балтийского моря // Микробиология. 2008. Т. 77. № 5. С. 651-659.
- 2. Pimenov N.V., **Ulyanova M.O.**, Kanapatsky T.A., Veslopolova E.F., Sigalevich P.A., Sivkov V.V. Microbially mediated methane and sulfur cycling in pockmark sediments of the Gdansk Basin, the Baltic Sea // Geo-Mar. Lett. 2010. V. 30. P. 439-448.
- 3. **Ulyanova M.O.**, Sivkov V.V., Kanapatskij T.A., Sigalevich P.A., Pimenov N.V. Methane fluxes in the southeastern Baltic Sea // Geo-Mar. Lett. 2012. V. 32. Issue 5-6. P. 535-544.
- 4. Пименов Н.В., **Ульянова М.О.**, Канапацкий Т.А., Мицкевич И.Н., Сигалевич П.А., Немировская И.А., Сивков В.В. Сульфатредукция, образование и окисление метана в поверхностных осадках Вислинского и Куршского заливов Балтийского моря // Микробиология. 2013. Т. 82. № 2. С. 228-238.

5. **Ulyanova M.**, Sivkov V., Kanapatskij T., Pimenov N. Seasonal variations in methane concentrations and diffusive fluxes in the Curonian and Vistula lagoons, Baltic Sea // Geo-Mar. Lett., 2013. DOI: 10.1007/s00367-013-0352-0.

Другие публикации:

- 1. **Chestnova M.**, V. Sivkov. New data on concentrations of hydrocarbon gases in bottom sediments // Extended abstracts of the 9th Marine geological conference "The Baltic Sea Geology". Riga, Latvia, 27 August 3 September, 2006. Riga, 2006. P. 14-15.
- 2. Пименов Н.В., **Честнова М.О.**, Прусакова Т.С., Захарова Е.Е., Сивков В.В. Микробиологические и биогеохимические процессы в районе покмарка в Гданьской впадине Балтийского моря // Геология морей и океанов: Материалы XVII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва, 12-16 ноября 2007 г. Т.ІІІ. М.: ГЕОС. 2007. С. 172-173.
- 3. **Ulyanova M.**, Sivkov V., Dorokhov D. Gas-bearing sediments distribution in the SE Baltic based on acoustical data / Abstracts of 10th International Conference in Marine Sediments. Listvyanka, Russia, 6-12 September 2010. Irkutsk, 2010. P.83-84.
- 4. Ульянова М.О. Исследование газонасыщенных осадков в Гданьской впадине Балтийского моря // Путь в науку. Сб. статей победителей I регионального конкурса работ молодых ученых и специалистов. Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта. 2010. С. 57-65.
- 5. Ульянова М.О., Канапацкий Т.А. Потоки метана в осадках Гданьского бассейна, Балтийское море // Геология морей и океанов: Материалы XVIII международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва, 14-18 ноября 2011 г. М.: ГЕОС. 2011. Т. II. С. 116-117.
- 6. **Ульянова М.О.**, Пименов Н.В., Сивков В.В., Томин И.С. Углеводородные газы в донных осадках // Нефть и окружающая среда Калининградской области. Калининград: Терра Балтика. 2012. Т. II. Море. С. 315-321.
- 7. **Ulyanova M.,** Sivkov V., Kanapatskiy T., Pimenov N. Methane diffusive flux in the shallow lagoons of the SE Baltic Sea // Abstracts of 11th International Conference on Gas in Marine Sediments. Nice, France. 4-6 September 2012. Nice, 2012. P. 85-86.
- 8. **Ulyanova M.**, Kanapatskij T., Pimenov N. Results of methane study in the sediments of Vistula and Curonian lagoons // Abstract book of Baltic Sea Science Congress: new horizons for Baltic Sea Science. Klaipeda, Lithuania. 26-30 August 2013. Klaipeda, 2013. P. 123.
- 9. **Ульянова М.О.** Обзор результатов изучения газонасыщенных осадков в Юго-Восточной Балтике в 2003-2013 гг. // Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва, 18-22 ноября 2013 г. М.: ГЕОС. Т. II. 2013. С. 129-130.

Ульянова Марина Олеговна

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОННЫХ ОСАДКАХ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук Подписано в печать 28.04.2014 г. Бумага для множительных аппаратов. Формат 60×90 1/16 Гарнитура «таймс». Ризограф. Усл. печ. л. 1.5. Уч.-изд. л. 1.2. Тираж 100 экз. Заказ

Издательство Балтийского федерального университета им. И. Канта 236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14