

УДК 551.351.553.55(477.75)

**ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)**

Лысенко В. И.¹, Садыков С. А.²

¹*Филиал Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова в г. Севастополь, Российская Федерация*

²*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Российская Федерация*

E-mail: niagara_sev@mail.ru, poludetkinaelena@mail.ru, sadykov@mineralogy.ru

Исследование посвящено изучению сипов подводного берегового склона бухты Ласпи. Материал исследования — флюиды и водные растворы сипов. Аутигенный цемент карбонатных построек. Выявлено, что состав газов флюидов не постоянный и представлен CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , N_2 , O_2 , He и CO_2 . Впервые установлено присутствие во флюидах сипов гелия и водных растворов. У выходов сипов рН морской воды изменялся с 8.2–8.4 до 7.1–7.4. Изотопный состав аутигенного карбонатного цемента $\delta^{13}\text{C}$ от -20.93 до -20.83 и $\delta^{18}\text{O}$ от -2.20 до -2.08, раковин мителастеров $\delta^{13}\text{C}$ -9.96‰ и серпулид $\delta^{13}\text{C}$ -3.58‰. Выявлено, что флюиды сипов имеют многокомпонентный газовый состав и сопровождаются гидротермальными растворами. Образование пляжных бактериальных построек происходило за счёт переработки углеводородных флюидов археями и бактериями. Характерные черты строения пляжных бактериальных построек подтвердили их генетическое родство с современными и древними hydrocarbon seeps-carbonates морей и океанов.

Ключевые слова: флюид, метан, азот, гелий, водные растворы, аутигенный карбонат, археи, карбонаты углеводородного просачивания, метанолиты.

ВВЕДЕНИЕ

В современную эпоху научное сообщество волнуют вопросы изменения климата, таяния ледников и повышением уровня Мирового океана. Они взаимосвязаны между собой. Главной причиной этих процессов является рост температуры, который связан с парниковым эффектом. Его усиление происходит за счет увеличения в атмосфере углекислого газа и метана [1].

Некоторые исследователи связывают изменения состава атмосферы с деятельностью человечества. Другие считают, что поступления метана и углекислого газа происходит из недр [2, 3]. Гипотезу о воздействии глубинных флюидов атмосферу подтверждают данные изотопного состава углерода метана и увеличением его о период экономического спада промышленности [4, 5].

Выходы газов холодной дегазации сложно обнаружить и изучить на поверхности суши, а на дне морей и океанов они хорошо картируются визуальными и геофизическими методами [6, 7, 8, 9, 10]. Выходы холодных газовых факелов на дне мирового океана в англоязычных журналах получили название холодные сипы. Многочисленные места их выходов обнаружены на дне Черного моря. Вблизи побережья Болгарии было обнаружено 19735 сипов, а в черноморской зоне стран СНГ более 4380 [10, 11]. Почти все они находятся в интервале глубин от 100 до 2000 м и довольно часто пузырьки газа не доходят до поверхности [9, 10].

На сегодня в прибрежной зоне Крыма известно 15 площадок с сипами, у которых газ достигает поверхности. [9, 12, 13, 14]. Из них наиболее интересным объектом является сип в бухте Ласпи, который был обнаружен Н.В. Шиком в 2004 году [15]. С того времени наблюдения за выходами газов авторами продолжаются до сегодняшнего дня. За последний период появились новые данные опробования газов флюидов и изотопного состава углерода из карбонатов пляжной бактериальной постройки. Полученные результаты исследований являются актуальными для познания влияния холодной дегазации Земли на гидросферу, атмосферу и биосферу.

Целью работы являлось изучение влияния флюидов холодных сипов на геологические и биологические процессы формирования бактериальных пляжных построек в бухте Ласпи.

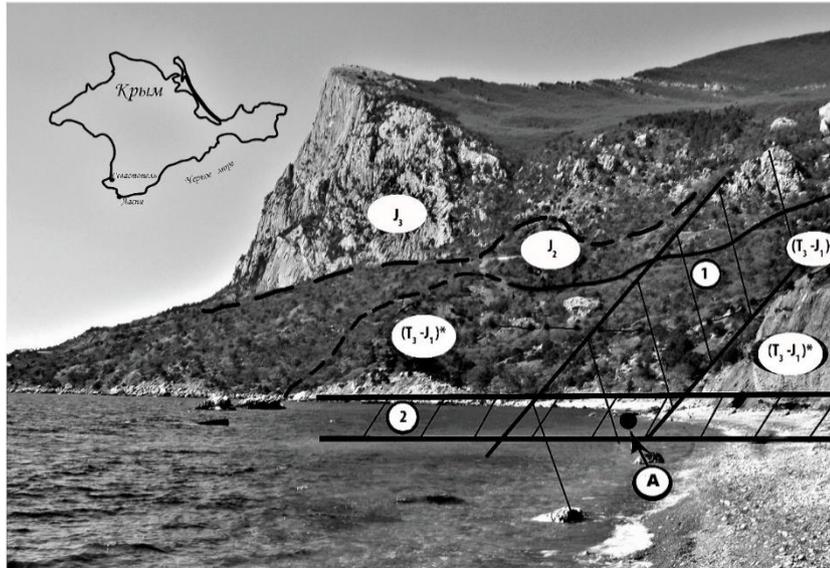
МЕТОДИКА РАБОТЫ

Подробная геологическая характеристика района Ласпинской бухты приведена в более ранних работах авторов (рис. 1) [13, 15, 16].

Сипы с выходами газа находится в ядра Ласпинской антиклинали, которая сложена породами таврической серии [17, 18]. Участок с выходами пузырькового газа приурочен к зоне пересечения Ласпинского и Берегового разломов. [16]. Он расположен на расстоянии от 10 до 60 метров от современной береговой линии на глубинах от 1,5 до 3,0 м. Струйные выходы газа находятся на трех скальных грядах (северная, центральная и южная). Образование этих гряд на абразионной поверхности подводного берегового склона связано с деятельностью сообществ бактерий и архей. Они получили названия пляжных бактериальных построек бухты Ласпи. Верхние части строений покрыты водорослями, мшанками, спиробусов, моллюсков и налетами коричневатого-оранжевой бактериальной слизи (рис. 2).

Бактериальные постройки состоят из гальки и гравия юрских известняков, которые цементированы карбонатным цементом. Цементный материал представлен сферолитами и пластинчатыми лейстами белого арагонита [15]. Сферолиты сложены сноповидными волосками, выходящими из одной точки. Похожее образования встречаются в аутигенных постройках на дне морей и океанов. В иностранных статьях они получили название ботрииды или узелковая масса [7, 19, 20]. На поверхности галечного материала и карбонатного цемента встречаются микроточки сульфидов железа и органического вещества. Материал в постройках имеет слабовыраженную слоистость, повышенную пористость и содержит большое количество створок моллюсков и трубок серпулид [15]. Бактериальные строения — это довольно крепкие образования, что было установлено при отборе из них проб.

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)



Условные обозначения: $(T_3-J_1)^*$ — аргиллиты, алевролиты с прослоями песчаников; (T_3-J_1) — аргиллиты с прослоями алевролитов и песчаников с биоглифами; J_2 — песчаники и алевролиты; J_3 — мраморовидные органогенные известняки; 1 — Ласпинский разлом; 2 — Береговой разлом, А — места выходов газовых сипов.

Рис. 1. Схема геологического строения бухты Ласпи.

Составлено авторами.

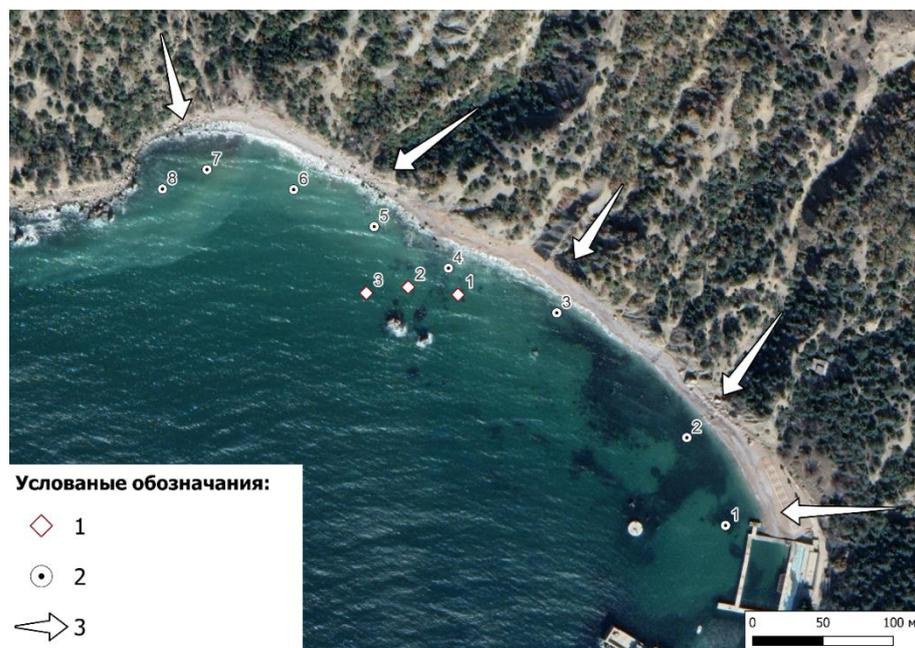


Рис. 2. Коричневая бактериальная слизь на поверхности пляжной бактериальной постройки.

Составлено авторами.

За период с 2004 по 2023 гг. на поверхности построек в разные временные периоды наблюдалось от 8 до 20 точек выделения газа. Выходы пузырьков приурочены к отверстиям диаметром 2.0–4.0 мм [15]. Внутри некоторых каналов отмечаются кружки валиков белой бактериальной слизи. Отдельные выходы находятся на поверхности песка, где струйки газа образуют углубления. При их раскопках установлено, что флюид поступает из скальных пород постройки. 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.

Опробование газа на состав производился из сипа, расположенного в центре срединной зоны (рис. 3). Для этой цели было сконструировано специальное оборудование. К плоской крышке химической посуды приклеивалась крышка. В неё вкручивался фармацевтический флакон объемом 100 мл. Эта конструкция позволяла взять пробу газа в 2.0 см от его выхода из сипа. После его заполнения газом, пузырек свинчивался с оборудования. Сразу затыкался пробкой и закручивался крышкой. Все операции выполнялись под водой около выходов газа. Время заполнения пузырька составляло 1.0–15.0 минут. Всего было отобрано двенадцать проб.



Условные обозначения: 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 поверхностного стоков оврагов.

Рис. 3. Места отбора проб газа и воды в бухте Ласпи.

Составлено авторами.

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

Анализы состава газов были выполнены 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. Расчет содержаний газовых компонентов выполнялся по стандартным концентрациям аттестованных газовых смесей с разными концентрациями УВ и не-УВ соединений (производство «Мониторинг», г. Санкт-Петербург).

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

Исследование по присутствию во флюидах водных растворов производилось над выходами газов. Вода для анализов отбиралась в 0,5л бутылки у самого дна. В разные дни над сипом центральной бактериальной постройки было отобрано 15 проб. Для сравнения была выполнена гидрохимическая съемка дна прибрежной части бухты Ласпи. Особое внимание при опробовании уделялось выходам у берега овражной сети, где, предположительно, мог находиться поверхностный подземный сток (рис. 3). Дополнительно отбирались пробы воды на расстоянии 0.5 и 1.0 м от пузырьковых выходов газа.

Анализ проб воды на сухой остаток осуществлялся в лаборатории Филиала МГУ в Севастополе. Для анализов использовалось 100 мл воды. Она фильтровалась на мембранном фильтре Д-45 и 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. При измерении использовались стандарты NBS-19, NBS-18, IAEA-C-3. Ошибка измерений составляла меньше 0,15‰ VPDB. Было проанализировано шесть проб.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования флюидов. Первые анализы газового состава флюидов холодных сипов бухты Ласпи, были выполнены в 2013 г. Исходя из возможностей лабораторной базы, они были проанализированы только на углеводороды [16]. При этом было установлено, что кроме метана, пропана и этана в состав флюидов входят другие газы. Их содержание составляло 36.7–44.2%. Было высказано предположение, что не определенные газы представлены азотом, сероводородом, углекислым газом и инертными газами [13]. Анализы проб,

отобранных авторами в 2022 и 2023 гг., подтвердили эту гипотезу. Результаты анализов состава газов флюидов приведены в таблицах 1 и 2. Наиболее высокие содержания характерны для метана (55.74–61.18 %). Суммарная концентрация этилена, этана, пропана, пропилена, бутана, изобутана, изопентан и неопентана составляет от 1.0–1.5%. Кроме разнообразных углеводородов, во флюидах были обнаружены азот (9.6–40.1%), кислород (0.27–8.9%), гелий (0.292–1.189%) и углекислый газ (0.099–0.37%). Во всех пробах присутствовал запах серных газов, но у авторов не было возможности определить их состав.

Таблица 1.
Состав углеводородных газов флюидов холодных сипов бухты Ласпи (в %)

Номер пробы	СН ₄	С ₂ Н ₆	С ₂ Н ₄ x10 ⁻⁶	С ₃ Н ₈	С ₃ Н ₆ x10 ⁻⁶	С ₄ Н ₁₀ x10 ⁻⁶	iС ₄ Н ₁₀ x10 ⁻⁶	nС ₅ Н ₁₂ x10 ⁻⁶	iС ₅ Н ₁₂ x10 ⁻⁶
Пр. 1	60.45	1.037	0.818	0.0023	2.45	62.4	520	43.0	138.4
Пр. 3	55.74	0.966	2.36	0.0019	5.28	57.0	401	62.5	133.6
Пр. 4	59.39	1.009	2.07	0.0020	5.11	59.2	418	42.2	134.2
Пр. 5	58.27	0.978	4.32	0.0023	4.69	62.5	494	53.0	140.6
Л.30	58.90	0.847	н.д	0.0018	н.д	47.7	447	54.6	158.7
Л.31	60.19	0.948	н.д	0.0018	н.д	34.7	347	49.5	107.8
Л.33	61.18	0.899	н.д	0.0018	н.д	49.0	438	58.5	161.7
Л.34	57.76	0.983	н.д	0.0018	н.д	68.0	276	158.0	107.3
Л.36	59.10	0.882	н.д	0.0022	н.д	56.0	456	70.0	153.3

Примечание: н.д. — нет данных.

Замеры щелочности были выполнены попутно с взятием проб газа. Над выходом сипа центральной гряды в моменты выбросов пузырьков газа она изменялась от 7.1 до 7.4. В тоже время уровень рН морской воды у поверхности и дна бухты находился в интервале 8.2–8.4.

Таблица 2.
Состав не углеводородных газов флюидов бухты Ласпи (%)

№ пробы	Пр.1	Пр.3	Пр. 4	Пр.5	Л.30	Л.31	Л.33	Л.34	Л.36
N ₂	23.6	19.1	9.6	16.8	33.6	32.7	31.9	40.1	34.8
O ₂	8.9	7.3	4.8	7.6	6.1	5.2	5.2	0.27	4.3
CO ₂	0.34	0.24	0.26	0.26	0.32	0.28	0.099	0.34	0.37
He	1.009	0.621	0.432	1.189	0.292	0.679	0.606	0.504	0.485

Составлено авторами.

**ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)**

По результатам проведения гидрохимической съемки дна бухты Ласпи были получены данные о присутствии во флюидах сипов водных растворов с невысокой минерализацией. Для контроля пробы воды отбирались в течение трех дней в 2022г и повторно в 2023г. Основное внимание уделялось сипу, расположенному на поверхности центральной постройки. Отбор воды производился в моменты выбросов пузырьков газа. При многочисленных визуальных наблюдениях не было замечено изменение прозрачности воды или облачных муаров в моменты выходов пузырьков газа. Всего было взято 16 проб над сипом из центральной зоны и по одной из северной и южной построек. Колебания содержания в них солей изменялось от 9.5 до 16.7 г/л (табл. 3).

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 С на 0.5 м от Т. 2	18.6
3	18.09.22	4 – А	13 ⁰⁰	Т.Н. 2	16.7
4	18.09.22	5 – А	13 ³⁰	Т.Н.Б. 3	18.8
5	18.09.22	6 – А	14 ⁰⁰	Т.Н. 2	9.7
6	18.09.22	7 – А	14 ³⁰	Т.Н.Б. 3	18.8
7	18.09.22	8 – А	15 ⁰⁰	к С на 1.0 м от Т. 2	18.7
8	18.09.22	9 – А	15 ³⁰	Т.Н. 2	13.2
9	21.09.22	12-А	10	Т.Н. 2	9.2
10	21.09.22	13-А	10 ³⁰	к Ю на 0.5 м от Т.2	18.8
11	21.09.22	14 – А	11 ⁰⁰	Т.Н. 2	14.7
12	21.09.22	15 – А	12 ⁰⁰	Т.Н. 2	12.3
13	21.09.22	17 – А	12 ¹⁵	Т.Н.Б. 6	18.7
14	21.09.22	18 – А	12 ²⁰	Т.Н.Б. 7	18.8
15	21.09.22	21- А	12 ⁵⁰	Т.Н.Б. 4	18.8
16	21.09.22	11 – А	13	Т.Н. 3	15.2
17	21.09.22	12 – А	13 ³⁰	к Ю на 0.5 м от Т. 3	18.6
18	21.09.22	13-А	14	Т.Н. 2	9.8
19	02.10.22	2	10 ⁴⁰	Т.Н. 2	14.7
20	02.10.22	3	11 ³⁰	Т.Н. 2	6.8
21	02.10.22	4	12 ⁰⁰	Т.Н.Б. 5	18.8
22	02.10.22	5	12 ¹⁰	Т.Н.Б. 3	18.6
23	11.09.23	50	12 ⁰⁰	Т.Н.2	12.6
24	11.09.23	52	14 ⁰⁰	Т.Н.2	10.6
25	11.09.23	53	14 ³⁰	Т.Н.Б.3	18.7

Составлено авторами.

Для сравнения были отобраны четыре пробы воды к югу и северу от выходов газа на расстоянии полметра и метра. Они имели солёность 18.6–18.8 г/л (табл. 3). Подобные содержания солей характерны для вод, отобранных на

продолжении поверхностной овражной сети. У этих семи проб показатель солености изменялся от 18.5 до 18.8 г/л. Полученные результаты доказывают, что опресненные воды сипов не имеют связи с поверхностными водами склонов бухты Ласпи.

Изотопный состав карбонатов из бактериальных построек. С целью установить генезис и источник образования карбонатов были выполнены анализы изотопного состава углерода и кислорода аутигенного кальцита цемента, терригенного материала постройки, ракушечного материала мителястеров и серпулид. Для контроля материалы проб делились на две части и анализировались в двух лабораториях. Результаты анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Данные результатов изотопного состава углерода и кислорода карбонатного материала

№	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-415 ¹	Терригенный материал, цементируемый аутигенным карбонатом	-3,36	-2.08
3	Л- 412 ²	Створки ракушек мителястеров	-9,96	-0.65
4	Л- 413 ²	Раковины серпулид	-3,58	-0.35
5	Л – 414 ²	Аутигенный карбонат цемента	-20,92	-2.08
6	Л – 415 ²	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 ФНЦ МиГ УрО РАН г. Миасс.

Составлено авторами.

Данные анализов карбонатного цемента подтвердили наше предположение, что его образование связано с жизнедеятельностью метанотрофных прокариот и архей. Значения содержаний $\delta^{13}\text{C}$ в пробах составляет -20.93 ‰ и -20.83‰.

Отмечается разница в анализах пробы терригенного материала постройки, которые были выполнены двух различных лабораториях. Изотопный состав углерода в пробе, которая анализировалась в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, имеет значение -7.60 ‰, а в КФУ ИГиНТ этот материал характеризуется – 3.36 ‰ (Табл. 4).

Облегченный состав $\delta^{13}\text{C}$ был выявлен у раковин мителястеров (-9.96‰) и серпулид (-3.58‰), чем они отличаются от подобных образований в прибрежной зоне Черного моря (Табл. 4).

Изотопный состав кислорода (PDB) в аутигенных карбонатах -2.20 и -2.08‰, а для терригенного материала цемента -2.18 и -2.08‰. Данные результаты резко

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

отличается по составу от поверхностных вод Черного моря и сульфатов морской воды. Более тяжелым составом характеризуется кислород карбоната раковин мителастеров (-0.65‰) и серпулид (-0.35‰) (Табл. 4).

Уникальность флюидного состава холодных сипов бухты Ласпи. Большинство газовых струй сипов находится на больших глубинах мирового океана. Единичные кратковременные наблюдения за ними производились с помощью подводных аппаратов и геофизическими методами [9, 10, 21]. Они связаны со значительными затратами, а изучение объемов выбросов газа совершались в основном с помощью теоритических расчетов [9, 10]. В бухте Ласпи отсутствуют такие сложности. Поэтому исследования можно проводить круглые сутки и круглогодично, но, к сожалению, по техническим причинам они проводились только в летний период и в отдельные дни.

За период наблюдения установлено, что выбросы газов в бухте Ласпи имеют непостоянный пульсирующий характер с некоторой периодичностью [15]. Дебит сипов изменялся в течение дня почти в два раза. Наиболее значительные объемы выбросов наблюдались у газовых струй на центральной постройке. С пузырьковой деятельностью связано поступление диффузного газа в бактериальные постройки и окружающий песок. За время наблюдения поступление пузырьков газа происходило в спокойном режиме. На кратковременные значительные выбросы метана и сернистых газов в бухте Ласпи, возможно, указывают заморы крупной рыбы у побережья. Это иногда наблюдали местные рыбаки в осенний и зимний периоды. Можно предположить, что объемы поступления флюидов резко возрастут в периоды сейсмической активности. Во время Крымского землетрясения 1927 года описываются возгорания газа стометровыми факелами над поверхностью моря [22].

Выходы газа в Ласпи приурочены к зоне Берегового разлома, который является линией раздела поднятия Горного Крыма и опускания бухты. На значительные амплитуды нетектонических движений указывают фрагменты террас на берегу бухты Ласпи [23]. Современная дегазация связана с сейсмическими процессами на Форосском выступе, где отмечаются гипоцентры землетрясений [24].

Объемы выбросов газов в бухте Ласпи сопровождаются неодинаковым составом флюидов, который имеет многокомпонентный газовый состав. По данным опробования его состав изменяется в течение нескольких часов (табл. 1, 2). В пробах преобладают концентрации метана. Кроме этого, во флюидах присутствуют тяжелые углеводороды, азот, кислород, углекислый газ и гелий (табл. 2). Во флюидах не выявляются взаимосвязи между отдельными газами, что, возможно, связано с незначительным количеством анализов для статистической обработки.

Содержания газов во флюиде контролируются соотношением их молекулярных весов. Можно выделить два ряда таких соотношений. Первый ряд можно представить в следующем виде [(молекулярный вес) формула соединения (содержания в %)]: (16)CH₄(55,7– 61,2); (28)N₂(9,6–40,1); (32)O₂(0,27–8,9); (44)CO₂(0,099– 0,37). Второй ряд включает инертные газы и тяжелые углеводороды и представлен: (4)He(0,292–1,189); (28)C₂H₄(0,97– 1,03); (44)C₃H₈(0,0019–0,0023); (58)C₄H₁₀(0,0004–0,0005); (72)C₅H₁₂(0,00017–0,00037). В приведенных

соотношениях хорошо видно, чем тяжелее молекулярный вес газа, тем меньше его содержание во флюидах.

По составу флюиды бухты Ласпи имеют сходство с газами источника Аджи-Су (Черные воды), который расположен в зоне Севастопольско-Ульяновского разлома в породах таврической серии [25]. Вместе с водой из источника поступает газ в объеме около 1.5 л/сут. В его состав входят метан - 23%, тяжелые углеводороды – 0.91%, углекислый газ – 0.4%, сероводород – 0.1%, кислород -1.8%, азот – 72%, кроме этого в нем отмечается гелий, неон, аргон и ксенон [25]. Газовый состав флюидов Ласпи имеют подобие с пузырьками газа бухты Очеретай. В тоже время наблюдаются некоторые различия в содержаниях азота и углекислого газа (9.2–28.4%) [12]. Возможно, флюиды бухты Ласпи не всегда сохраняют такой состав. Он может меняться во времени, что, подтверждают результаты многолетних наблюдений за газами грязевых вулканов суши [26].

Доказательством связи флюидов бухты Ласпи с эндогенными процессами является наличие в них CO_2 , CH_4 , H_2S , N_2 и He. Похожий набор газов имеют холодные сипы и грязевые вулканы [9, 21, 26, 27]. Они также характеризуются довольно непостоянным составом и объемами выбросов. Похожее разнообразие газов во флюидах было выявлено при изучении газовых включений в гераклитах, кварцевых и кальцитовых жилах Крыма и ряда месторождений [9, 28, 29, 30]. При их изучении была установлена связь флюидов с магматическими очагами гипабиссального уровня. Для них характерна парогазовую смесь, которая представлена: H_2O , CO_2 , N_2 , H_2S и CH_4 [2, 3, 28, 29, 31]. Похожий состав газов флюидов бухты Ласпи подтверждают эндогенную природу их образования. Возможно, часть углеводородов имеют термогенную природу за счет прогрета осадочной толщи флюидами, на это указывают данные изотопов углерода метана (-35,22‰) [33]. Преобладание высоких содержаний метана и азота над концентрациями O_2 и CO_2 во флюидах, свидетельствует о восстановительной среде в местах выходов флюидов [28, 31].

Несколько неожиданным фактом является присутствие в составе флюида довольно высоких содержаний кислорода. Его содержания в общей массе земной коры составляет 46.1 - 49.1%. Вероятно, на глубинах недр существуют условия для реакций высвобождения кислорода из кристаллических решеток минералов. Подобное предположение, о глубинном поступлении его в атмосферу за счет переработки базальтов в граниты, было обосновано в работах Ф.А Летникова [2].

Необходимо отметить, что флюиды бухты Ласпи по разнообразию газов имеют некоторое отличие от подобных холодных сипов Черного моря и грязевых вулканов [9, 11, 21, 26, 32]. По 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%) [32]. Исследователи отмечали, что пробы, отобранные на большей глубине, характеризуются более высокими содержаниями в них метана [9, 32]. С чем связаны значительные содержания метана в пробах, отобранных на больших глубинах? Авторы считают, что это объясняется методикой опробования. Обычно для взятия проб использовалось пробоотборник объемом несколько литров. Сам отбор газа занимал значительный временной

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

интервал. За этот период времени в емкости происходило разделение смеси газа по весу, а часть его растворялась в воде. Поскольку материал для анализа брали из верхней части емкости, то в неё попадал в основном метан. Подобные результаты были у авторов при взятии первых проб большими емкостями в 2013 г. [16]. Отбор газа занимал от 38 до 40 минут, а содержания метана в анализах изменялось от 81.9 до 91.9%. Наблюдалась зависимость, чем больше время опробования, тем выше концентрации метана [16].

В настоящее время в науке устоялось мнение, что флюиды из сипов представлены в основном метаном и несколькими процентами других газов [9, 32, 33]. Поэтому, все основные расчеты и исследования связаны с изучением свойств не газовой смеси, а метана. Флюид, по результатам наших анализов, содержит различные газы. Эта газовая смесь резко отличается по физико-химическим свойствам от чистого метана. Только этим можно объяснить существование пузырьков флюида на глубине свыше нескольких километров. Там по теоретическим расчетам температуры и давления пузырьки метана должны были существовать в виде газогидратов [10]. При отрыве пузырька от дна, давление в нем значительно выше водного столба. При поднятии к поверхности происходит уменьшение давления. Это должно сопровождаться увеличением размеров пузырьков, но наблюдениям большинство газовых струй не доходят до границы морской поверхности с атмосферой [9, 10]. Это можно объяснить изменением состава флюида при подъеме в водной толще за счет растворения некоторых газов.

По данным гидрохимической съемки дна бухты Ласпи было установлено, что средняя 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 у выходов 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 их замерам содержание солей в воде в течение суток изменялось всего от 18.26 до 18.34‰ [34]. Совсем другие показатели 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 с периодичностью через час. Хаотическое распределение в них содержаний связано с импульсным поступлением растворов. Объемы их выбросов не значительны, что делает их выявление затруднительным. Это доказывают данные проб, которые были взяты на расстоянии 0.5 и 1.0 м от центра выходов газа (табл. 3). Не заметили присутствие опресненных вод исследования с помощью зонда RCM 9 LW [34].

При выбросах из сипов газов и растворов визуально не наблюдалось изменение мутности воды, которую часто описывают при поступлении опресненной воды. Возможно, её проявление зафиксировали московские исследователи. У них на графике кривая мутности имеет пилообразную форму [34, (Рис. 7, стр. 5)].

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 не отличаются от сопочных вод грязевых вулканов. Вода из них характеризуется содержанием

солей от 3.8 до 12.4‰ [9, 26]. Незначительные объемы выбросов растворов из грифонов грязевых вулканов часто высыхают на солнце.

Некоторые исследователи метана бухты Ласпи, высказывали предположение о связи газового потока с субмариной разгрузкой поверхностных вод [33]. Они проводили исследования по их поиску. Результаты работ были отрицательными [34]. На некотором расстоянии имеется несколько выходов субмариных вод, которые не имеют связи с бухтой Ласпи. Особенно крупные их выходы находятся на мысе Айя. За все время наблюдения за ними, исследователи не наблюдали каких либо выходов газов с водными потоками из карстовых пустот [35].

Дно бухты Ласпи и ее берега сложены глинистыми алевролитами и аргиллитами таврической свиты. Они имеют северо-западное и северо-восточное падение [15, 17]. При таком залегании пород в бухту могут стекать только временные водотоки, которые связаны с выпадением осадков. Значительные углы наклона дневной поверхности Ласпинского амфитеатра и кратковременные периоды выпадения осадков не позволяют создать запас воды для круглогодичного функционирования подземного стока субмариной разгрузки. В верхней части Ласпинской долины находятся источники. Они всегда пересыхают в жаркий период, а их сток теряется в верхней части долины. На трудности с водоснабжением оздоровительных заведений в этом районе писалось в отчетах многих гидрогеологов [17]. Поэтому трудно поверить в существование субмариных вод на дне бухты Ласпи, которые пытаются обнаружить исследователи [33, 34]. Но даже, если бы они существовали, с геологической точки зрения сложно объяснить взаимосвязь совместного выхода глубинных флюидов и вод поверхностного стока. Поступление газов сопровождается периодическим импульсным давлением недр, а дебит субмариных вод постоянным расходом поверхностного стока.

Результаты исследований подтвердили наше первичное предположение, что флюидные потоки в бухте Ласпи имеют эндогенную природу образования [13]. Впервые было установлено, что они имеют многокомпонентный газовый состав с присутствием холодных растворов. На глубинный генезис формирования флюидов указывают следующие признаки: приуроченность их выходов к зоне пересечения разломов; периодичность и пульсирующий характер поступления; непостоянство объёмов выбросов и состава газов; присутствие метана, этана, пропана, этилена, пропилена, бутана, пентана, азота, углекислого газа, гелия и сероводорода; тяжёлый изотопный состав углерода; наличие водных растворов и повышенные содержания Ni, Co, Zn, Cu Mn и V в карбонатном цементе построек [13]. Возможно, в будущем подобный состав флюидов будет установлен для многих сипов, которые находятся в прибрежных и глубоководных частях морей и океанов.

Особенности бактериальных пляжных построек бухты Ласпи. Впервые карбонатные строения около выходов углеводородных струй были обнаружены в северо-восточной части Тихого океана [6]. Позднее они были найдены на поверхности дна во многих морях всех океанов и на озере Байкал рядом с поступлением метана [7, 8, 9, 19, 11, 20, 21]. Гряды пляжных бактериальных построек являются уникальными объектами бухты Ласпи. Их подробное описание приводится в наших первых работах и в начале статьи [15, 16]. Они имеют довольно

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

оригинальную форму, чем отличаются от трубчатых или плоских построек Черного моря [9, 21, 32, 36]. Такие различия связаны с формированием пляжных построек на мелководье в зоне постоянного воздействия волн. Образования, похожие на ласпинские строения, наблюдали в заливе Ярылгач Черного моря. Это песчано-глинистые конусовидные постройки, которые имели высоту и диаметр до 0.5-0.7 м. Над ними наблюдались периодические выбросы газа [36]. Более детально подобные строения изучены в Каспийском море. Они встречаются в шельфовой зоне северного Каспия и между полуостровами Апшерон и Челекен [37]. В местах выходов газовых флюидов образуются бугры конусовидной формы и комковатые холмы. Постройки встречаются в виде единичных строений, но чаще образуют грядообразные формы, приуроченные к разрывным нарушениям. Они сложены терригенным материалом, который цементирован кальцитом. В конгломератовидной породе встречаются оолиты, глобулы пирита и черные включения органического вещества [37]. Из-за карбонатного цемента это довольно прочные образования и их сложно опробовать [37]. Шпалеобразные и плоские постройки покрыты водорослями, болянусами и скоплениями митилиастеров [37]. Похожий биоценоз обрастания характерен для пляжных бактериальных построек Ласпи.

В настоящее время не все исследователи признают, что выходы газа в бухте Ласпи приурочены к бактериальным постройкам. Некоторые из них считают, что многочисленные струйки газа выходят из дырчатых образований «скальных выходов», которые им не удалось опробовать с помощью трубчатого пробоотборника и акриловой грунтовой трубкой с вакуумным затвором [33]. В прибрежной части бухты много 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» пляжных конгломератов связано с современными процессами образования карбонатного цемента сообществом архей и бактерий. Существование микроорганизмов по переработке метана было предсказано в наших первых работах [15]. В настоящее время в песчаных отложениях рядом с постройками выявлены серо окисляющие эпсилон-протеобактерии семейства Thiovulaceae, Desulfobacteraceae и консорциумом ANME-2 архей, осуществляющие анаэробное окисление метана, а также аэробные метанотрофы Methylococcales, Methylobacter, Methylomonas и Methylicorpusculum. Последний вид бактерий встречается в осадках пресных водоемов [14]. Существование одновременно аэробных, анаэробных и пресноводных условий, возможно только во внутренней части постройки или у выходов флюидов, которые содержат сернистые газы, кислород и опресненные воды.

Авторов статьи удивляет факт, что исследователи Института биологии южных морей имени А.О.Ковалевского РАН (ИБЮМ) «не обнаружили каких либо признаков развития микроорганизмов (микробные пленки, нити, обрастания и т.д.), подобных тем, которые описаны в работе Лысенко и Шика» [33, С. 747)]. В своих работах исследователи ИБЮМа дают характеристику находкам бактериальных матов хлопковидных выделений белого цвета, которые они обнаружили в

Херсонесской, Голубой и Мраморной бухтах [14, 33]. Подобные выделения они искали в бухте Ласпи, но не нашли. Выше упоминалось, что нитевидный белый налет слизи иногда встречается в виде полосок обрастания в трубочках выходов газа. Из-за незначительных размеров заметить их довольно сложно.

Бактериальные обрастания метанотрофных прокариот и архей не обладают белой окраской. Это было установлено на образцах бактериальных трубчатых строений, которые были подняты с больших глубин Черного моря. Бактериальное обрастание имело коричнево-черную, коричневатую-оранжевую, розовато-оранжевую и оранжевую окраску [38]. Подобную цветовую гамму имеют бактериальные маты на постройках бухты Ласпи. Их сложно заметить даже на расстоянии меньше метра. Бактериальное обрастание на поверхности построек маскируется не только цветом, но и наличием зарослей водорослей. Бактериальная слизь хорошо просматривается на образцах, отбитых от постройки (Рис. 2).

Сообщества архей и бактерий из метана и сероводорода создают не только органическое вещество, но производят карбонат и сульфиды [7, 19]. Наличие органики и сульфидов хорошо видно на поверхности свежих сколов образцов построек. Черная органика хорошо 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 [8, 19, 20].

Дополнительным доказательством жизнедеятельности прокариот и архей являются замеры щелочности среды около выходов сипов. В морской воде рН изменяется от 8.2 до 8.4, а над центрами сипов от 7.1 до 7.4. Сходное изменение кислотности до 6.57– 7.43 наблюдали исследователи в местах выходов флюидов в бухте Очеретай, где одновременно с этим явлением увеличивались содержания CO_2 и HCO_3^- [12]. Повышение кислотности около выходов пузырьков газа связано с биохимическими реакциями по переработке метана сообществом прокариот. Это было установлено при проведении биохимических опытов по жизнедеятельности архей и бактерий. Во время переработки ими метана в растворе происходило изменение кислотности среды [39].

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. 3). Он характеризуется более тяжелым изотопным составом углерода, чем аутигенные карбонаты плит и трубчатых строений Черного моря (от -35 до -46‰) [32]. Это связано с разным генезисом метана, который использовался для переработки. Изотопная разница между $\delta^{13}\text{C}$ карбоната и метана Ласпи составляет -14.3‰, что примерно соответствует подобным результатам по Черному морю [32]. Изотопный состав углерода карбоната пляжных построек имеет одинаковое значение с подобными образованиями Каспийского моря, что можно объяснить использованием прокариотами флюидов одинакового генезиса [37].

В пробах терригенного материала постройки наблюдаются некоторые различия в составе $\delta^{13}\text{C}$. Первый анализ характеризуется тяжелым углеродом -3.36‰, а

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

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 $+3.4\%$ [40]. Выделить из этих проб аутигенный карбонатный материал не удалось, но результаты показали его присутствие.

Изотопный состав кислорода часто указывает на источник образования карбоната. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в анализах аутигенного карбонатного материала цемента построек составляет -2.47 и -2.08% (VPD) (Табл. 3). Их изотопный состав беднее $\delta^{18}\text{O}$, чем карбонатные плиты построек больших глубин Черного моря [32]. Карбонат пляжных построек сильно отличается по изотопному составу от воды (от -32.3 до -32.8%) в прибрежной зоне Черного моря и кислорода сульфатов (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%) [32]. В бухте Ласпи постройка находится на коренных породах таврической серии и в них отсутствуют иловые воды. Поэтому можно предположить, что для создания построек сообщества архей и бактерий используют кислород флюидов или водных растворов.

Для вычисления температуры создания карбоната построек использовалась формула G. Y. Craig и L. J. Gordon [41].

$$T\text{ }^{\circ}\text{C} = 16,0 - 4,14 \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O SMOW}}) + 0,13 \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O SMOW}})^2$$

Вычисленная температура, образования карбонатного вещества построек, находится в интервале $17.9 - 18.4^{\circ}\text{C}$. Возможно, такой температурный режим связан с поступлением водных растворов, которые характеризуются средней температурой пород дна бухты.

Пляжные бактериальные постройки Ласпи покрыты растительностью, колониями моллюсков митилястеров, а также там встречаются болянусы, серпулиды и полихеты [23]. 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. 3). Эти данные свидетельствуют об их связи с микромиром по использованию органики прокариот. Подтверждением такого симбиоза являются находки исследователями *Methyloprofundus*, у которых установлены эндо симбиотические связи с мидиями [14].

Значения изотопного состава кислорода карбонатов митилястеров и серпулид отличаются от подобных содержаний ракушечного материала прибрежной части Черного моря (Табл. 3). Возможно, это связано с поступлением пресноводных растворов холодных сипов.

Температурный режим формирования арагонитовых раковин митилястеров и серпулид был рассчитан по формуле, предложенной E. L. Grossman и T. -L. Ku [41].

$$T\text{ }^{\circ}\text{C} = 20,6 - 4,34 \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{воды SMOW}}).$$

По расчётам температура образования раковин митилястеров составляет $+15.4^{\circ}\text{C}$, а серпулид $+14.2^{\circ}\text{C}$. Это благоприятным условием для их роста. Температурные данные объясняют более легкий изотопный состав углерода и кислорода у митилястеров и более тяжелый у серпулид, что связано с разными

способами их питания. Изотопный состав углерода и кислорода ракушечного материала фауны подтверждает их взаимосвязь с сообществом прокариот.

Результаты наших исследований подтвердили, что образование 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 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 [7, 8, 9, 19, 20, 21, 36, 38]. У них разная внешняя форма, но генезис и материал для образования построек одинаковый.

Строения аутигенных карбонатов встречаются во многих морях и океанах, от экватора до полюсов и во временном интервале от палеозоя до наших дней. В научных статьях различных исследователей эти образования имеют разные названия: «карбонаты просачивания углеводородов» (hydrocarbon seeps-carbonates); «метановые морские карбонаты» (methane-derived marine carbonates); «аутигенные карбонаты» (authigenic carbonates); «арагонитовые тротуары» (aragonite sidewalks); «аутигенные карбонатные конкреции» (authigenic carbonate nodules); «конкреции»; «карбонатные новообразования»; «литификаты»; «аутигенные карбонатные постройки»; «бактериальные карбонатные строения» и «гераклиты» [6, 7, 8, 9, 19, 20, 21, 30, 36, 38]. 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 [42]. Их карбонат создан за счет переработки метана, поэтому такие карбонатные образования 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.

ВЫВОДЫ

В результате исследований впервые было установлено, что флюиды в бухте Ласпи имеют многокомпонентный газовый состав с присутствием гелия и водных растворов. По своему многообразию они несколько отличаются от выбросов газов холодных сипов Черного моря и грязевых вулканов. По всем признакам они имеют глубинный генезис, а объемы выбросов и состав флюидов контролируются тектоникой Горного Крыма.

Пляжные бактериальные постройки являются уникальными геолого-биологическими объектами в зоне соприкосновения и взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Их формирование происходило за счёт переработки углеводородных флюидов археями и бактериями. По всем признакам

**ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)**

они имеют генетическое родство с современными и древними hydrocarbon seeps-carbonates. Различный внешний вид карбонатных строений бухты Ласпи с другими постройками морей и океанов связан с характером среды и физико-географическими условиями их формирования. Цемент пляжных построек сформирован прокариотами, поэтому они относятся к микробиолитам. Образование карбоната шло за счет переработки метана, что позволяет называть их метанолитами голоцена.

Рядом с пляжными постройками Ласпи находятся оазисы бурной жизни растительности и крупной фауны. Подобное наблюдается и в других местах морей и океанов, где идут процессы углеводородной дегазации. Можно предположить, что при детальном обследовании карбонатных аутигенных построек в сероводородной зоне Черного моря на них будут найдены полихеты и другая крупная фауна.

В настоящее время поступление метана в бухте Ласпи носит спокойный характер. Наблюдения за объемами выбросов газов производятся несколько дней в году. По этим данным невозможно установить закономерности и подсчитать объемы их выбросов в атмосферу. В наше время доказано существования связей между дегазацией и тектонической активностью региона [43]. Поступления газов в бухте Ласпи имеют связь с сейсмическими процессами в Южнобережной зоне. Южный берег Крыма относится к восьми бальной сейсмической зоне. В свое время традиционная сейсмология и геофизика пропустили предсказание катастрофических землетрясений в Японии и Турции. Многие исследователи считают, что сейсмический мониторинг не отображает разнообразия процессов в земной коре и является недостаточным для прогноза. У нас имеется возможность создать круглогодичную службу систематических наблюдений за газовыми выходами в бухте Ласпи. Результаты этих наблюдений будут являться дополнительной информацией об изменениях напряжений земной коры. Эти данные могут использоваться для прогноза землетрясений, а результаты мониторинга дегазации позволят более точно оценить объемы выбросов парниковых газов в бухте Ласпи.

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

1. Loulergue L.; Schilt A.; Spahni R.; Masson-Delmotte V.; Blunier T.; Lemieux B.; Barnola J.-M.; Raynaud D.; Stocker T.F.; Chappellaz J. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years // *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 383–386.
2. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // *Геология рудных месторождений*. 2001. Т. 43, № 4. С. 291–307.
3. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М. Углеводородная дегазация через дно океана: локализованные проявления, масштабы, значимость // *Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов*. М.: ГЕОС, 2002. С. 7–36.

4. Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. М.: ООО «Геоинфцентр», 2002. 250 с.
5. Dimitrov L., Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. *Continental Shelf Researches*. 2002. Vol. 22. P. 2429–2442.
6. Hathaway J.C., Degens E.I. Methane derived marine carbonate of pleistocene age // *Science*. 1968. V. 165. P. 690–692.
7. 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.
8. Feng D., Chen D.F., Peckmann J., Bohrmann G., Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism // *Mar. Pet. Geol.* 2010. V. 27. P. 748–756.
9. Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. Газовый вулканизм Черного моря. Киев: «Логос», 2013. 383 с.
10. Егоров В. Н., Артемов С.Б., Гулин С.Б. Метановые сипы в Чёрном море средообразующая и экологическая роль. Севастополь.: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. 345 с.
11. Димитров Л.И. Газово-акустические аномалии осадочного чехла Болгарского Черноморского шельфа // Геологическая эволюция западной части Черноморской котловины в неоген – четвертичное время. София.: из-во Болгарской академии наук, 1990. С. 362–380.
12. Лущик А.В, Морозов В.И, Павкин В.П., Юровский Ю.Г. Особенности формирования подземных вод в западной части Равнинного Крыма (на примере района бухты Очеретай) // *Геол. журн.* 1985. Т. 45, № 3. С. 101–107.
13. Лысенко В.И., Шик Н.В. Дегазация и "карбонатные постройки" в бухте Ласпи (ЮБК) // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2014. № 1. С. 110–122.
14. Тихонова Е. Н., Тарновецкий И. Ю., Малахова Т. В., Гулин М. Б., Меркель А. Ю., Пименов Н. В. Идентификация аэробных метанооксиляющих бактерий в прибрежных осадках Крымского полуострова // *Микробиология*. 2020. Том 89. № 6. С. 737–747.
15. Лысенко В.И., Шик Н.В. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // *Пространство и Время*. 2013. Том 2. № 12. С. 151–157.
16. Лысенко В.И., Шик Н.В. Состав флюидов современной дегазации и процессы карбонатной цементации в пляжной зоне бухты Ласпи (Южный берег Крыма) // *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*. 2015. Том 90. № 1. С. 81–89.
17. Михайловский С.Н. Некоторые сведения о геологическом строении Ласпи // *Крым*. 1927. №1. С. 14–45.
18. Муратов М.В. Краткий очерк геологического строения Крымского полуострова. М.: ГМТИ геологии и охраны недр, 1960. 208 с.
19. 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.
20. Birgel D., Feng D., Roberts H. N., Peckmann J. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico // *Chem Geol.* 2011. V. 285. P. 82–96.
21. Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // *Литология и полезные ископаемые*. 2004. № 1. С. 3–35.
22. Двойченко П.А. Черноморское землетрясение 1927 г. в Крыму // *Природа*. 1928. № 6. С. 523–542.
23. Лысенко В.И., Шик Н.В. Образование карбонатной постройки бухты Ласпи в результате взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. География. Геология*. 2017. Том 3. № 2. С. 266–290.
24. Пустовитенко Б.Г., Кульчицкий В.Е. Об энергетической оценке землетрясений Крымско-Черноморского региона // *Магнитуда и энергетическая классификация землетрясений*. Т. 2. Москва, 1974. С. 113–125.
25. Альбов С.В. Самулева В.И. Районирование и характеристика минеральных вод / *Гидрогеология СССР*. Том 8. Крым. М.: Недра, 1970. С. 263–276.

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

26. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А., Маслаков Н.А., Кутный В.А., Гусаков И.Н., Трофимов В.В. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ООО «ГлавМедиа», 2005. 176 с.
27. Макдональд Г. Вулканы. М.: Мир, 1975. 431 с.
28. 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.
29. Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Коваленкер В.А., Салазкин А.Н., Русинов В.Л. Магматический азот и его участие в эпигермальном рудообразовании // Докл. РАН. 1992. Т. 322. № 5. С. 973–976.
30. Лысенко В.И. Гераклиты - карбонатные образования газовых источников и грязевых вулканов миоцена // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2008. № 2. С. 128–139.
31. Наумко І.М., Калюжний В.А. Питання флюїдного режиму і дегазації Землі у наукових поглядах М. П. Семененка // Минерал. журн. 1996. Т. 18. № 2. С. 39–45.
32. Леин А.Ю. Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки // Геохимия. 2005. № 4. С. 438–453.
33. Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артёмов Ю.Г., Евтушенко Д.Б., Гулин С.Б., Пименов, Н.В. Микробные процессы и генезис струйных газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова // Микробиология. 2015. Том 84. № 6. С. 743–752.
34. 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 // Учёные записки физического факультета Московского университета. 2019. № 3. Ст. 193090.
35. Кондратьев С.И., Прусов А.В., Юровский Ю.Г. Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма) // Морской гидрофизический журнал. 2010. № 1. С. 32–45.
36. Геворкян В.Х., Бураков В.И., Исагулова Ю.К., Иванов М.К., Конюхов А.И., Кульницкий Л.М. Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря // Докл. АН УССР. 1991. №4. С. 80–85.
37. Безродных Ю.П., Делия С. В., Лаврушин В.Ю., Юнин Е.А., Пошибаев В.В., Покровский Б.Г. Газовые сипы на акватории северного Каспия // Литология и полезные ископаемые. 2013. №5. С. 415–425.
38. Шнюков Е.Ф., Леин А.Ю., Егоров В.Н., Клещенко С.А., Гулин С.Б., Артемов Ю.Г., Арсланов Х.А., Кутный В.А., Логвина Е.А. Обнаружение в Черном море глубоководных карбонатных построек биогенного происхождения // ДАН Украины. 2004. № 1. С. 118–122.
39. 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. Том 11. № 3. С. 17–41.
40. Рудько С.В., Кузнецов А.Б., Покровский Б.Г. Sr-хемостратиграфия, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отложений Крымской карбонатной платформы (поздняя юра, северный Перететис) // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 6. С. 58–77.
41. Grossman E.L., Ku T.-L. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects // Chem. Geol. 1986. V. 59. P. 59–74.
42. Burne R.V., Moore L.S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities. Palaios. 1987. V. 3. P. 241–254.
43. Обжиров А.И. Увеличение газовой составляющей при сейсмо-тектонической активизации и участие газа в возникновении землетрясений (Охотское море) // Тихоокеанская геология. 2013. Том 32. № 2. С. 86–89.

FLUIDS OF COLD SEEP AND FEATURES OF THE FORMATION OF BEACH BACTERIAL STRUCTURES IN LASPI BAY (SOUTHERN COAST OF CRIMEA)

Lysenko V. I.¹, Sadykov S. A.²

¹Branch of Moscow State University named after M.V. Lomonosov in Sevastopol, Sevastopol, Russian Federation

²FBSBI of Science South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russian Federation

E-mail: ¹niagara_sev@mail.ru, ²sadykov@mineralogy.ru

Object of study. Seeps of the underwater coastal slope of Laspi Bay. Research material. Fluids and aqueous solutions of seeps; authigenic cement of carbonate structures. Methods. The composition of gases was determined using a «Chromatek-Kristall 5000» chromatograph with PID and DTP. Water alkalinity measurements were carried out using the inolab pH/ION Level-2 device. A hydrochemical survey of Laspi Bay was completed. The dry residue of sea water was determined by the evaporation method. The glass with the dry residue was weighed on a SCAL TEC-SBC — 45 scale. Determinations of the isotopic composition of carbon and oxygen for authigenic carbonate cement, mitelaster and serpulid shells were performed on a Deltaplus Advantage mass spectrometer with an EA Flash1112 analyzer and a TC/EA high-temperature convector. Results. Gas from seeps enters a series of bubbles in seawater and its diffusion is observed in the material of the beach bacterial structure. Fluids are characterized by a non-constant gas composition even within an hour. It is represented by methane, ethylene, ethane, propane, propylene, butane, isobutane, neopentane, isopentane, nitrogen, oxygen and carbon dioxide. For the first time, the presence of helium and aqueous solutions was established in the fluids of the Black Sea seeps. The content of gases in a fluid is controlled by the ratio of their molecular weights. Aqueous solutions of fluids from the mouths of seeps are characterized by salinity from 9.5 to 16.70/00. In terms of volumes of emissions and mineralization, seep solutions from Laspi Bay have much in common with the muddy waters of mud volcanoes on the Kerch Peninsula. The depth of fluids in Laspi Bay is indicated by the following features: the location of seeps in the fault intersection zone; pulsating nature of the supply of variable volumes of emissions and composition of gases; the presence of methane, ethylene, ethane, propane, propylene, butane, isobutane, neopentane, isopentane, nitrogen, oxygen, helium and carbon dioxide; the presence of aqueous solutions and increased contents of Ni, Co, Zn, Cu Mn and V in the carbonate cement of buildings. Gas releases are confined to the surface of beach bacterial structures. In the sandy sediments next to them, sulfur-oxidizing epsilon-proteobacteria of the family Thiovulaceae, Desulfobacteraceae and the ANME-2 consortium of archaea were identified, carrying out anaerobic oxidation of methane, as well as aerobic methanotrophs Methylococcales, Methylobacter, Methylomonas and Methylicorpusculum. The growths of bacterial fouling on the surface of the building were brown in color. At seep outcrops, the pH of sea water changed from 8.2–8.4 to 7.1–7.4, which indicates biochemical processes of methane oxidation and the formation of carbonate and organic matter. The results of testing calcite cement at $\delta^{13}\text{C}$ (-20.93 and -20.83‰) indicate that for its formation, communities of prokaryotes and archaea used methane from seep fluids. The participation of prokaryotes

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

in the creation of cement is indicated by the following signs: increased contents of phosphorus, strontium and biogenic hydrocarbons in carbonate; spherulitic carbonate formations; sulfide microdots; the presence of methanotrophic bacteria and archaea; isotopic composition of authigenic carbonates and the existence of a nearby biocenosis of large fauna. According to these characteristics, beach bacterial structures do not differ from modern and ancient authigenic carbonate formations on the bottom of seas and oceans. The Laspi buildings are covered with vegetation and are characterized by a rich biocenosis of large fauna. The light $\delta^{13}\text{C}$ composition of mytilasters (-9.96‰) and serpulids (-3.58‰) indicates their symbiosis with the community of archaea and bacteria. Conclusion. Seep fluids have a multicomponent gas composition with the presence of helium and are accompanied by hydrothermal solutions. They have a deep nature of formation. The volumes of emissions and the composition of fluids are controlled by neotectonic movements of the uplift of the Crimean Mountains. Beach bacterial structures of the underwater coastal slope of Laspi Bay are unique geological and biological objects in the zone of contact and interaction of the lithosphere, hydrosphere, atmosphere and biosphere. The formation of beach bacterial structures occurred due to the processing of hydrocarbon fluids by archaea and bacteria. In many names of bacterial structures there is no indication of the genesis and composition of the starting material for their formation. By education they belong to microbiolites. The creation of carbonate by prokaryotes and archaea was due to the processing of methane. Therefore, the authors propose to call Laspi beach bacterial structures methanolites of the Holocene.

Keywords: fluid, methane, nitrogen, helium, aqueous solutions, authigenic carbonates, archaea, hydrocarbon seep carbonates, methanolites.

References

1. Loulergue L.; Schilt A.; Spahni R.; Masson-Delmotte V.; Blunier T.; Lemieux B.; Barnola J.-M.; Raynaud D.; Stocker T.F.; Chappellaz J. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH_4 over the past 800,000 years // *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 383–386.
2. Letnikov F.A. Sverhglubinnye flyuidnye cictemy Zemli i problemy rudogeneza // *Geologiya rudnyh mestorozhdeniy*. 2001. T. 43, № 4. P. 291–307. (in Russian).
3. Dmitrievskiy A.N., Valyaev B.M. Uglevodorodnaya degazaciya cherez dno okeana: lokalizovannye proyavleniya, masshtaby, znachimost // *Degazaciya Zemli i genezis uglevodorodnyh flyuidov*. M.: GEOS, 2002. P. 7–36. (in Russian).
4. Syvorotkin V.L. Glubinnaya degazaciya Zemli i globalnye katastrofy. M.: OOO «Geoinfcentr», 2002. 250 p. (in Russian).
5. Dimitrov L., Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. *Continental Shelf Researches*. 2002. Vol. 22. P. 2429–2442.
6. Hathaway J.C., Degens E.I. Methane derived marine carbonate of pleistocene age // *Science*. 1968. V. 165. P. 690–692.
7. 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.
8. Feng D., Chen D.F., Peckmann J., Bohrmann G., Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism // *Mar. Pet. Geol.* 2010. V. 27. P. 748–756.
9. Shnyukov E.F., Kobolev V.P., Pasyukov A.A. *Gazovyy vulkanizm Chernogo morya*. Kiev: «Logos», 2013. 383 p. (in Russian).
10. Egorov V. N., Artemov S.B., Gulin S.B. Metanovye sipy v Chernom more sredobrazuyushchaya i ekologicheskaya rol. Sevastopol.: NPC «EKOSI-Gidrofizika», 2011. 345 p. (in Russian).

11. Dimitrov L.I. Gazovo-akusticheskie anomalii osadochnogo chekhla Bolgarskogo Chernomorskogo shelfa // *Geologicheskaya evolyuciya zapadnoy chasti Chernomorskoy kotloviny v neogen – chetvertichnoe vremya*. Sofiya.: iz-vo Bolgarskoy akademii nauk, 1990. P. 362–380. (in Russian).
12. Lushchik A.V., Morozov V.I., Pavkin V.P., Yurovskiy Yu.G. Osobennosti formirovaniya podzemnykh vod v zapadnoy chasti Ravninnogo Kryma (na primere rayona buhty Ocheretay) // *Geol. zhurn.* 1985. T. 45, № 3. P. 101–107. (in Russian).
13. Lysenko V.I., Shik N.V. Degazaciya i "karbonatnye postroyki" v buhte Laspi (YuBK) // *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*. 2014. № 1. P. 110–122. (in Russian).
14. Tihonova E. N., Tarnoveckiy I. Yu., Malahova T. V., Gulin M. B., Merkel A. Yu., Pimenov N. V. Identifikaciya aerobnykh metanokislyayushchih bakteriy v pribrezhnykh osadkah Krymskogo poluostrova // *Mikrobiologiya*. 2020. Tom 89. № 6. P. 737–747. (in Russian).
15. Lysenko V.I., Shik N.V. Sovremennyye processy obrazovaniya karbonatov, svyazannyye s uglevodorodnoy degazaciey, v buhte Laspi (Yuzhnyy bereg Kryma) // *Prostranstvo i Vremya*. 2013. Tom 2. № 12. P. 151–157. (in Russian).
16. Lysenko V.I., Shik N.V. Sostav flyuidov sovremennoy degazacii i processy karbonatnoy cementacii v plyazhnoy zone buhty Laspi (Yuzhnyy bereg Kryma) // *Byulleten Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody*. Otdel geologicheskoy. 2015. Tom 90. № 1. P. 81–89. (in Russian).
17. Mihaylovskiy S.N. Nekotorye svedeniya o geologicheskom stroenii Laspi // *Krym*. 1927. №1. P. 14–45. (in Russian).
18. Muratov M.V. Kratkiy ocherk geologicheskogo stroeniya Krymskogo poluostrova. M.: GMTI geologii i ohrany nedr, 1960. 208 s. (in Russian).
19. 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.
20. Birgel D., Feng D., Roberts H. H., Peckmann J. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico // *Chem Geol.* 2011. V. 285. P. 82–96.
21. Lein A.Yu. Autigennoe karbonatobrazovanie v okeane // *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 2004. № 1. P. 3–35. (in Russian).
22. Dvoychenko P.A. Chernomorskoe zemletryasenie 1927 g. v Krymu // *Priroda*. 1928. № 6. P. 523–542. (in Russian).
23. Lysenko V.I., Shik N.V. Obrazovanie karbonatnoy postroyki buhty Laspi v rezultate vzaimodeystviya litosfery, gidrosfery, atmosfery i biosfery // *Uchenye zapiski Krymskogo federalnogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Geografiya. Geologiya*. 2017. Tom 3. № 2. P. 266–290. (in Russian).
24. Pustovitenko B.G., Kulchickiy V.E. Ob energeticheskoy ocenke zemletryaseniy Krymsko-Chernomorskogo regiona // *Magnituda i energeticheskaya klassifikaciya zemletryaseniy*. T. 2. Moskva, 1974. P. 113–125. (in Russian).
25. Albov S.V., Samuleva V.I. Rayonirovanie i harakteristika mineralnykh vod / *Gidrogeologiya SSSR*. Tom 8. Krym. M.: Nedra, 1970. P. 263–276. (in Russian).
26. Shnyukov E.F., Sheremetev V.M., Maslakov N.A., Maslakov N.A., Kutnyy V.A., Gusakov I.N., Trofimov V.V. Gryazevye vulkany Kerchensko-Tamanskogo regiona. Krasnodar: OOO «GlavMedio», 2005. 176 p. (in Russian).
27. Makdonald G. Vulkany. M.: Mir, 1975. 431 p. (in Russian).
28. Gackov I.V., Cimonov V.A., Kovyazin C.V. Evolyuciya fiziko-ximicheskix papametpov i geoximicheskix ocobennoctey magmatichekix pacplavov v ppoecce pazvitiya kolchedannyx pudno-magmatichekix cictem Pudnogo Altaya i Tuvy // *Geologiya i geofizika*. 2006. T. 47 (12). P. 1360–1370. (in Russian).
29. Naumov V.B., Miponova O.F., Kovalenkep V.A., Calazkin A.N., Pucinov V.L. Magmaticheckiy azot i ego uchactie v epitepmalnom pudoobpazovanii // *Dokl. PAN*. 1992. T. 322. № 5. P. 973–976. (in Russian).
30. Lysenko V.I. Geraklity - karbonatnye obrazovaniya gazovykh istochnikov i gryazevykh vulkanov miocena // *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*. 2008. № 2. P. 128–139. (in Russian).
31. Naumko I.M., Kalyuzhniy V.A. Pitannya flyuidnogo rezhimu i degazacii Zemli u naukovih poglyadah M. P. Semenka // *Mineral. zhurn.* 1996. T. 18. № 2. P. 39–45. (in Russian).

ФЛЮИДЫ ХОЛОДНЫХ СИПОВ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПЛЯЖНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК В БУХТЕ ЛАСПИ
(ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

32. Lein A.Yu. Potoki metana iz holodnyh metanovyh sipov Chernogo i Norvezhskogo morey: kolichestvennye ocenki // Geokhimiya. 2005. № 4. P. 438–453. (in Russian).
33. Malahova T.V., Kanapackiy T.A., Egorov V.N., Malahova L.V., Artemov Yu.G., Evtushenko D.B., Gulin S.B., Pimenov, N.V. Mikrobnye processy i genezis struynyh gazovydeleniy pribrezhnyh rayonov Krymskogo poluostrova // Mikrobiologiya. 2015. Tom 84. № 6. P. 743–752. (in Russian).
34. Budnikov A. A., Ivanova I. N., Malahova T. V., Kirillov E. V. Izmerenie gidrologicheskikh parametrov vody nad metanovym sipom v buhte Laspi v techenie nepreryvnyh in situ eksperimentov // Uchenye zapiski fizicheskogo fakulteta Moskovskogo universiteta. 2019. № 3. St. 193090. (in Russian).
35. Kondratev S.I., Prusov A.V., Yurovskiy Yu.G. Nablyudeniya submarinnoy razgruzki podzemnyh vod (Yuzhnyy bereg Kryma) // Morskoy gidrofizicheskiy zhurnal. 2010. № 1. P. 32–45. (in Russian).
36. Gevorkyan V.H., Burakov V.I., Isagulova Yu.K., Ivanov M.K., Konyuhov A.I., Kulnickiy L.M. Gazovydeyayushchie postroyki na dne severo-zapadnoy chasti Chernogo morya // Dokl. AN USSR. 1991. №4. P. 80–85. (in Russian).
37. Bezrodnyh Yu.P., Deliya S. V., Lavrushin V.Yu., Yunin E.A., Poshibaev V.V., Pokrovskiy B.G. Gazovye sipy na akvatorii severnogo Kaspiya // Litologiya i poleznye iskopaemye. 2013. №5. P. 415–425. (in Russian).
38. Shnyukov E.F., Lein A.Yu., Egorov V.N., Kleshchenko S.A., Gulin S.B., Artemov Yu.G., Arslanov H.A., Kutniy V.A., Logvina E.A. Obnaruzhenie v Chernom more glubokovodnyh karbonatnyh postroek biogenno go proiskhozhdeniya // DAN Ukrainy. 2004. № 1. P. 118–122. (in Russian).
39. Lysenko V.I. Eksperimentalnye raboty po vozrozhdeniyu k zhizni soobshchestv arhey i bakteriy miocena iz geraklitov. // Trudy Karadagskoy nauchnoy stancii im. T.I. Vyazemskogo – prirodno go zapovednika RAN. 2019. Tom 11. № 3. P. 17–41. (in Russian).
40. Rudko S.V., Kuznecov A.B., Pokrovskiy B.G. Sr-hemostratigrafiya, $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ otlozheniy Krymskoy karbonatnoy platformy (pozdneyaya yura, severnyy Peretetis) // Litologiya i poleznye iskopaemye. 2017. № 6. P. 58–77. (in Russian).
41. Grossman E.L., Ku T.-L. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects // Chem. Geol. 1986. V. 59. P. 59–74.
42. Burne R.V., Moore L.S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities. Palaios. 1987. V. 3. P. 241–254.
43. Obzhirov A.I. Uvelichenie gazovoy sostavlyayushchey pri seysmo-tektonicheskoy aktivizatsii i uchastie gaza v vozniknovenii zemletryaseniy (Ohotskoe more) // Tihookeanskaya geologiya. 2013. Tom 32. № 2. P. 86–89. (in Russian).

Поступила в редакцию 01.01.2024 г.