

## **СЕРОВОДОРОДНОЕ ЗАРАЖЕНИЕ АКВАТОРИЙ И ДЕГАЗАЦИЯ ЗЕМЛИ**

***Попков Василий Иванович***

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Кубанский государственный университет  
350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
E-mail: geoskubsu@mail.ru

***Соловьев Владимир Алиевич***

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Кубанский государственный университет  
350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

***Соловьева Лидия Павловна***

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Кубанский государственный университет  
350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
E-mail: geoskubsu@mail.ru

Проблема сероводородного заражения акваторий проанализирована на основании исследования нефтегазоносности черноморского региона. Первое место по масштабу явления занимает Черное море. Подобное сероводородное заражение обнаружено во впадине Карнако (Карибское море), которая принадлежит к сероводородному поясу планеты. Пока изучены только некоторые ответвления этого пояса (Черное и Каспийское моря, Готландская впадина в Балтийском море, норвежские фиорды и др.). Оказалось, что к проблеме сероводородного заражения относится феномен Эль-Ниньо – комплекс изменений термобарических и химических параметров океана и атмосферы, в результате которых происходит массовая гибель рыбы. Эль-Ниньо развивается в пределах геологически активных участков мировой рифтовой системы (Восточно-Тихоокеанское поднятие). Сходная ситуация характерна и для других горячих точек планеты (район южных Курильских островов, Исландия, Гавайские острова, Красное море и др.), где на дне расположены центры водородно-метановой дегазации. В годы проявления феномена Эль-Ниньо в других частях планеты наблюдается усиление сейсмоактивности, во время которой океанические воды бурлят от выделения газов, и ощущается зловонный запах сероводорода. Основной поток дегазации идет через рифтовые зоны срединно-океанических хребтов. Не отрицая роли слабого движения вод Черного моря через пролив Босфор, авторы считают, что основная причина сероводородного заражения кроется в дегазации Земли. Распределение сероводорода коррелируется со структурой дна и связано не только с придонной конвекцией воды, но и с поступлением сероводорода через разломы.

**Ключевые слова:** Мировой океан, сероводородное заражение, сероводородный пояс, апвеллинг, феномен Эль-Ниньо, дегазация Земли

## HYDROGEN SULFIDE CONTAMINATION OF WATERS AREA AND DEGASSING OF THE EARTH

***Popkov Vasiliy I.***

D. Sc. in Geology and Mineralogy

Professor

Kuban State University

149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation

E-mail: geoskubsu@mail.ru

***Solovev Vladimir A.***

D. Sc. in Geology and Mineralogy

Professor

Kuban State University

149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation

***Soloveva Lidiya P.***

D.Sc. in Geology and Mineralogy

Professor

Kuban State University

149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation

E-mail: geoskubsu@mail.ru

The hydrogen sulfide contamination of the oceans and the seas is exemplified by the research of oil and gas content of the Black Sea Region. This kind of Black Sea contamination is the biggest in the world. Similar contamination is discovered at the Carnaco Sea Depression (the Caribbean Sea) situated in the hydrogen sulfide belt of the planet. So far only some branches of this belt (the Black Sea, the Caspian Sea, the Kotland Depression in the Baltic Sea, the Norwegian Fjords, etc.) are researched. The hydrogen sulfide contamination is related with the El Niño event that means changes in temperature, pressure, and chemical composition of the oceans and the atmosphere. This event is lethal for fish. The El Nino event happens in the mobile parts of the world rift system (the East Pacific Uplift). A similar situation is observed at other hot spots of the planet (the South Kuril Islands, Iceland, the Hawaiian Islands, the Red Sea, etc.) where the centers of the hydrogen methane degassing are located. An increase of seismic activity, the gas bubbling, and sulfurous smell are observed in other parts of the planet during the El Niño event. The rift zones of the mid-oceanic ridges are the main areas of the degassing. The hydrogen sulfide contamination of the Black Sea is caused by the weak movement of water through the Bosphorus Strait, but the main reason for it is the degassing of the Earth. Distribution of the hydrogen sulfide is correlated with the relief of the sea bottom and is related not only with the convection near the bottom, but also with the hydrogen sulfide seeping through fractures.

**Keywords:** Ocean, hydrogen sulfide contamination, hydrogen sulfide zone, upwelling, El Niño phenomenon, degassing of the Earth

### История и постановка вопроса

С проблемой сероводородного заражения акваторий мы столкнулись, занимаясь нефтегазоносностью Черноморско-Каспийского региона. Черное море – первое в мире по зараженности сероводородом, Каспийское море – первое по содержанию (до 24 %) сероводорода в месторождениях нефти и газа.

На основании исследований Черноморско-Каспийского региона нам удалось продвинуться в понимании роли дегазации Земли в образовании месторождений и, в частности, связать нефтегазоносность грязевых вулканов с иллитизацией (явлением гидрослюдизации глин) на глубине 3–4 км, а очагов нефтеобразования – с сейсмичностью (флюидодинамикой фокальных зон). Результаты изложены в ряде статей Попкова В.И. [2, 4–11] и книге «Геохимия нефти и газа» [3]. Возник вопрос: не является ли дегазация Земли определяющим фактором и при сероводородном заражении акваторий? Предлагаемая статья – это попытка авторов ответить на этот вопрос.

### **Сероводородное заражение Черного моря**

Черное море занимает первое место по масштабу сероводородного заражения, что было установлено в 1890–1891 гг. Н.И. Андрусовым и А.А. Лебединцевым. Затем шла постоянная работа по изучению этого вопроса, и появились исследовательские программы. Начиная с 1923 г. и вплоть до 1935 г. систематические исследования проводило главное гидрографическое управление под руководством академика Ю.М. Шокальского. В 1930-х гг. были начаты исследования Крымско-Кавказского побережья. Наибольшие глубины Черного моря – 2245 м. Органический мир развит только в 200-метровом слое, ниже морская вода заражена сероводородом.

Интересно, откуда появилось название «Черное море»? Одна из легенд связывает название с тюрской традицией обозначать северное и южное направления белым и черным цветом. Например, турки Средиземное море называют Ak-Deniz (белое, южное море), а Черное – Kara-Deniz (черное, северное море). Самая распространенная легенда связывает название с почернением якорей кораблей, достигших сероводородной зоны. Кстати, Черное море «не самое синее», как поется в песне, поскольку синий цвет характерен для более соленых вод. А в Черном море вода опреснена, и она скорее зеленовато-синяя. На титул «самого синего моря» может претендовать, разве что, Саргассово море.

Самое древнее название Черного моря – Темаринда (Тимарунда), что можно перевести как «темная пучина», как называли его варвары-тавры. Первое название Крыма произносится также по-разному: Таврика, Таврида, Таврический полуостров. Скифы называли море Ахшайна (темно-синее). Древние греки переделали его в Аксинский Понт (негостепреимное море). Обжив берега (Севастополь, Евпатория, Керчь, Феодосия), греки изменили название на Эвксинский Понт (гостепреимное море). Затем прилагательное отпало, и Черное море превратилось просто в море Понт. Так его именовали и римляне. Настоящая чехарда с названиями началась в средние века: Хазарское, Половецкое, Русское, Турецкое, Восточное, Константинопольское и др. Наконец, в XIV в. греки назвали его Маври Таласса, турки и татары – Карадениз, итальянцы – Mare Negro, а славяне – Черное море.

Не все сероводородные зоны ещё открыты, и могут быть обнаружены другие моря с подобным Черному морю сероводородным заражением.

А.К. Ридфилд – один из руководителей Вудс-Холского океанографического института США – обнаружил в 1954 г. сероводородное заражение эквивалентное черноморскому. Он обратил внимание на геоморфологию впадины Карнако в Карибском море, которая отделена от данного моря возвы-

шенностью, ограничивающей горизонтальный и вертикальный обмен вод. Если обмен мал, то воды могут оказаться застойными. Сразу предсказать сероводородное заражение Ридфилд не решился и в декабре 1954 г. организовал специальную экспедицию.

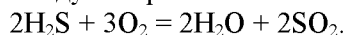
Первые измерения показали, что на глубине 181 м существует дефицит кислорода, который нарастает с глубиной (457 м – 0,05 мг/л), и далее до самого дна (1316 м) кислород отсутствует. В феврале 1955 г. был проведен полный комплекс химических анализов, которые подтвердили сероводородное заражение впадины Карнако. Впадина Карнако относится к бассейну Атлантического океана и принадлежит к сероводородному поясу планеты.

Уместно отметить, что полных данных о поясе сероводородного заражения в опубликованной литературе мы не нашли. Упоминаются только ответвления сероводородных зон (Каспийское и Черное моря, Готландская впадина в Балтийском море, норвежские фиорды и др.).

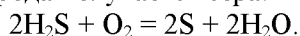
В северном полушарии полоса сероводородного ответвления заканчивается впадиной Карнако, фиордом Нитинат и заливом Сааниш. Ответвление можно предполагать у Аляски или Алеутской островной дуги.

### **Физика и химия сероводорода**

Сероводород (сернистый водород)  $\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный газ с запахом тухлых яиц, тяжелее воздуха, мало растворим в воде, водный раствор на свету мутнеет вследствие выделения серы. Водный раствор имеет слабокислую реакцию и представляет собой двухосновную кислоту. В смеси с воздухом взрывоопасен, ядовит. На воздухе горит синим пламенем:



При недостатке кислорода получается сера:



Сероводород – энергичный восстановитель. Большое значение имеют соли сероводородной кислоты – сульфиды. Для получения сероводорода обычно используют реакцию его вытеснения из сульфида железа соляной кислотой.

Отравляющее действие сероводорода объясняют его взаимодействием с железом гемоглобина, при котором функция гемоглобина как переносчика кислорода нарушается или парализуется. Химическое строение сероводорода аналогично строению воды, если не учитывать малую степень гибридизации орбиталей атома серы. Молекула сероводорода намного менее полярна, чем молекула воды. Обобществление электронов орбитали (ОЭО) серы меньше, поэтому в сероводороде водородные связи практически отсутствуют в любом агрегатном состоянии [14].

Образование сероводорода в природе может происходить и при восстановлении сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Они отличаются способностью к переносу водорода с субстрата на сульфат как конечный акцептор электронов и к восстановлению сульфата до сульфида. Поскольку такое восстановление сульфата обладает сходством с дыханием, при котором акцептором водорода служит кислород, принято говорить о сульфатном дыхании (диссимиляционной сульфатредукции). Главным продуктом такого процесса является сероводород:



Большинство месторождений серы имеют невулканическое происхождение и представлены биогенной серой, полученной путем восстановления сульфатов морской воды за счет сульфатредуцирующих бактерий, благодаря которым можно получить сероводород, а, следовательно, и серу.

Дискутируется вопрос об использовании сероводорода в качестве энергетического ресурса. Если у Черного моря ежегодно добывать порядка 25 млн т сероводорода, то это будет эквивалентно получению энергии порядка 9,25 млрд квт-ч. Сгорая, один килограмм сероводорода дает энергию 1334 кДж. А килограмм метана – 2044 кДж. Этот показатель составляет 6,3 % от уровня производства электроэнергии АЭС РФ [16]. Общие запасы сероводорода Черного моря оцениваются в 2,8–63 млрд т.

### **Феномен Эль-Ниньо и дегазация Земли**

Эль-Ниньо – комплекс взаимообусловленных изменений термобарических и химических параметров океана и атмосферы, имеющих отношение к проблеме сероводородного заражения. Феномен представляет собой теплое течение, возникающее у берегов Эквадора, Перу и Чили. В переводе с испанского Эль-Ниньо означает «младенец». Так называли его перуанские рыбаки потому, что потепление и гибель рыбы совпадают с Рождеством. Феномен Эль-Ниньо, разыгравшийся в 1997–1998 гг., не имел равного себе за всю историю наблюдений. Чтобы понять аномальный характер Эль-Ниньо этого времени сравним его с обычным, которое определяется Перуанским течением, несущим холодные воды из Антарктики. Обычно пассаты, пересекая Анды, оставляют влагу на их восточных склонах, а западное побережье остается сухим. Когда же пассаты набирают силу, то доносят их до западных берегов и формируют здесь течение западного направления, вызывающего нагон воды. Оно разгружается противопассатным течением Кромвеля, приносящим на восток огромные массы воды.

Отмечается колоссальная биологическая продуктивность прибрежных перуано-чилийских вод (годовая добыча рыбы превышает 20 % общемировой), а в районах скопления рыбоядных птиц сосредотачиваются колоссальные массы гуано (азотно-фосфатных удобрений) – до 100 м мощностью.

С появлением Эль-Ниньо ситуация меняется: происходит массовая гибель рыбы и исчезают птицы. Воздушные массы переносятся с запада на восток, унося влагу из Тихоокеанского региона, и обрушивают её на Перуано-Чилийское побережье. В результате в узкой полосе пустыни бушуют паводки, сели и наводнения, от чилийских берегов до Калифорнии развиваются водоросли (так называемые «красные приливы»).

В чем же причина разогрева воды и возникновение Эль-Ниньо? Думается, что правильный ответ на этот вопрос можно найти в статье Сывороткина В.Л. «Природный феномен Эль-Ниньо» [13].

Положение активных зон в пределах проявления Эль-Ниньо контролируется тектоническими факторами.

В Мировом океане известны районы, не уступающие по биопродуктивности западному побережью Южной Америки, и даже превосходящие его. Колоссальная рыбопродуктивность отмечается и в районе южных Курильских островов, где холодное течение проходит субмеридионально окраинно-

тектоническим разломам. В разгар путины сайры в Южно-Курильском проливе скапливается почти весь дальневосточный рыболовный флот. Можно отметить и Курильское озеро на Южной Камчатке с крупнейшим нерестилищем нерки. Причины биологической продуктивности обусловлены наличием в водах вулканических эманаций. Дегазация на начальной стадии выступает в качестве «удобрения» для возникновения биологической продуктивности. А затем с её увеличением, как и в случае Эль-Ниньо у побережья Южной Америки, тонкий, насыщенный кислородом поверхностный слой воды продувается метаном и водородом, и начинается массовая гибель всего живого. Со дна тралами поднимают огромное количество костей рыб, на островах гибнут тюлени. Отравление происходит из-за ядовитых газов, поднимающихся со дна. Смерть наступает внезапно и гибнет всё сообщество (от фитопланктона до позвоночных). Птицы покидают опасную зону, а их птенцы гибнут от голода [1].

Сходная ситуация характерна и для других «горячих точек» планеты (Исландия, Гавайские острова, Красное море и др.) – там, где на дне расположены мощные центры водородно-метановой дегазации. Над ними чаще всего происходит разрушение озонового слоя. Водород, поднимаясь из глубины, попадая в стратосферу, образует «озоновую дыру», в которую проникает ультрафиолетовое и инфракрасное солнечное излучение. Водородно-метановый источник может действовать с суммарным дебитом до 10 м<sup>3</sup>/год. Из-за разогрева поверхностного слоя океана снижается растворимость в нем СО<sub>2</sub>, и он выбрасывается в атмосферу.

Во время Эль-Ниньо 1982–1983 гг. в воздух дополнительно попало до 6 млрд т углекислого газа. Парниковые газы поглощают тепловое излучение и становятся аккумулятором дополнительной энергии, пришедшей через «озоновую дыру». Сильный разогрев воды приводит к зарождению тайфунов. Во время Эль-Ниньо 1982–1983 гг. возникло 7 тайфунов.

После исчезновения биоты в зонах дегазации начинают бурно развиваться одноклеточные водоросли (динофлагелляты), окрашенные в красный цвет, который защищает от солнечного ультрафиолета. Во время появления «красных приливов» океан как бы возвращается в свое «докислородное» прошлое.

В годы проявления феномена Эль-Ниньо и ему подобных явлений в других частях планеты наблюдается усиление сейсмоактивности. К такому выводу пришел американский исследователь Д. Уокер, проанализировав наблюдения за 1964–1992 гг., связав их с дегазацией земных недр. Здесь уместно отметить, что мы соотносим с сейсмичностью нефтеобразование [4]. Океанические воды во время усиления сейсмичности буквально бурлят от выделения газов, а корпуса кораблей покрываются черными пятнами (явление Эко-Пинтер в переводе с испанского – маляр), и ощущается зловонный запах сероводорода. Во время дегазации происходит сепарация газов за счет их растворимости. У сероводорода и аммиака она выше (для водорода и гелия порядка 0,01 см<sup>3</sup> в 1 см<sup>3</sup> воды, а для сероводорода и аммиака – 2,6 и 700 см<sup>3</sup> соответственно в 1 см<sup>3</sup> воды).

Недавно разработана методика [12] определения содержания озона в стратосфере, обусловленного выбросами водорода и метана в результате глубинной дегазации Земли. Глубинные потоки водорода, метана, азота и часто сопровождающие их потоки гелия поднимаются до стратосферных высот и реагируют с озоном. Основной поток дегазации идет через рифтовые зоны срединно-океанических хребтов (рис. 1.).

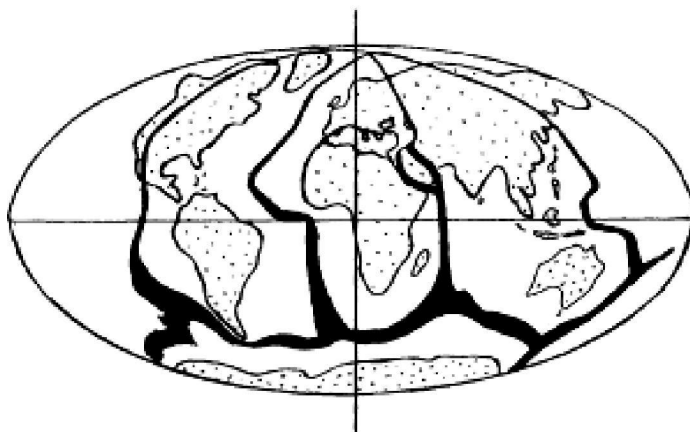


Рис. 1. Основные стволы Мировой рифтовой системы – главные каналы глубинной дегазации [6]

То, что Эль-Ниньо развивается над одним из геологически активных участков мировой рифтовой системы (Восточно-Тихоокеанским поднятием), совершенно очевидно. В осевой зоне этого подводного хребта отмечен высокий тепловой поток из земных недр, известны проявления современного базальтового вулканизма, обнаружены выходы термальных вод и следы интенсивного процесса современного рудообразования в виде черных и белых «курильщиков».

В акватории между 20 и 35° ю.ш. зафиксированы выходы из недр Земли водородных струй. В 1994 г. здесь обнаружена самая мощная в мире гидротермальная система. В её газовых эманациях аномально высокими оказались отношения изотопов  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Это означает, что источник дегазации находится на большой глубине [13].

А как же быть с Черным морем? Циркуляцию вод через пролив Босфор нельзя отрицать, но основная причина его сероводородного заражения кроется все же в дегазации Земли. Об этом свидетельствует оценка роли гидротермального тепла в формировании потока сероводорода из глубины Черного моря. Показано, что поток геотермального тепла через дно величиной 30 мВт/м<sup>2</sup> вызывает поток сероводорода приблизительно 100 мг/м<sup>2</sup>·сут. Аномалия теплового потока вблизи южного Крыма совпадает с положением пятна дефицита кислорода вблизи верхней границы сероводородной зоны. Распределение сероводорода коррелируется со структурой дна моря и связано не только с придонной конвекцией, но и с поступлением сероводорода через разломы [1, 15].

*Исследования выполнены при поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края, грант 13-05-96507 р\_юг.*

#### Список литературы

1. Еремеева Л. В. Роль геотермального тепла в формировании потока сероводорода из глубин Черного моря / Л. В. Еремеева, А. Х. Дегтерев, В. М. Кобзарь // Геологический журнал. – 1993. – №4. – С. 68–70.
2. Попков В. И. Геодинамическая обстановка грязевого вулканизма и глиняного диапризма (на примере Крымско-Кавказской области) / В. И. Попков // Геодинамика внутриконтинентальных орогенов и геоэкологические проблемы. – Бишкек : Научная станция Российской академии наук, 2008. – С. 93–94.





5. Popkov V. I. Istoriya i geodinamicheskaya model razvitiya Chernomorsko-Kaspiyskogo regiona [History and development of geodynamic model of the Black Sea and Caspian region]. *Geologiya, geografiya i globalnaya energiya* [Geology, Geography and Global Energy], 2007, no. 4 (27), pp. 100–109.
6. Popkov V. I., Larichev V. S., Medvedev S. A. Metallonosnye rassoly i opresnennye vody neftegazonosnykh basseynov kak sledstvie glubinnoy degazatsii Zemli [Metalliferous Brines and desalinated water oil and gas basins as a result of deep degassing of the Earth]. *Degazatsiya Zemli i genezis neftyanykh mestorozhdeniy (k 100-letiyu so dnya rozhdeniya akademika P. N. Kropotkina) : sbornik trudov* [Degassing of the Earth and the Origin of the Oil Fields (on the 100th anniversary of the Birth of Academician P. N. Kropotkin. Proceedings)], Moscow, GEOS Publ., 2011. 504 p.
7. Popkov V. I. Neftegazonosnost Chernomorsko-Kaspiyskogo regiona [Oil and gas earing of Black Sea and Caspian region]. *Geologiya, geografiya i globalnaya energiya* [Geology, Geography and Global Energy], 2007, no. 4 (27), pp. 3–9.
8. Popkov V. I., Popkov V. I., Popkov I. V., Dementeva I. Ye. Osobennosti stroeniya i geodinamicheskaya obstanovka formirovaniya struktury Azovsko-Chernomorskogo regiona [Structure and geodynamic setting of formation of structure of the Azov and Black Sea region]. *Vklad fundamentalnykh nauchnykh issledovaniy v razvitie sovremennoy innovatsionnoy ekonomiki Krasnodarskogo kraya* [Contribution of fundamental research to the development of modern innovative economy of Krasnodar region], Krasnodar, Prosveshchenie-Yug Publ., 2009, pp. 50–51.
9. Popkov V. I. Tektonicheskaya pozitsiya Kerchensko-Tamanskikh gryazevykh vulkanov [Fold-and-thrust dislocations], Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2002. 185 p.
10. Popkov V. I. Tektonicheskaya pozitsiya Kerchensko-Tamanskikh gryazevykh vulkanov [Tectonic position of the Kerch and Taman mud volcanoes]. *Degazatsiya Zemli; geodinamika, flyuidy, nef, gaz i ikh paragenezys : materialy Vserossiyskoy konferentsii* [Degassing of the Earth; Geodynamics, Fluids, Oil, Gas and their Paragenesis. Proceedings of the All-Russian Conference], Moscow, GEOS Publ., 2008, pp. 400–401.
11. Popkov V. I. Cheshuychato-nadvigovoe stroenie Severo-Zapadnogo Kavkaza [The Scalesing-Approaching Structure of North-Western Caucasus]. *Doklady Akademii nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences], 2006, vol. 411, no. 2, pp. 223–225.
12. Syvorotkin V. L. Glubinnaya degazatsiya Zemli i geoekologicheskie problemy prigranichnykh territoriy Rossii [The deep degassing of the Earth and geo-ecological problems of border areas of Russia]. *Almanakh Prostranstvo i Vremya : elektronnoe nauchnoe izdanie. Spetsialnyy vypusk PROSTRANSTVO I VRYeMYa GRANTs* [Almanac Space and Time. Electronic Scholarly Edition. Special Edition of SPACE AND TIME LIMITS], 2013, vol. 3, issue 1, pp. 1–19.
13. Syvorotkin V. L. Prirodnyy fenomen El-Nino [The natural phenomenon El-Niño]. *Library : Ukrainian Library*. Available at: <http://library.ua/m/articles/view/%D0%9E%D0%A2%D0%9A%D0%A3%D0%94%D0%90-%D0%A2%D0%AB-%D0%9D%D0%95%D0%A3%D0%9A%D0%A0%D0%9E%D0%A2%D0%98%D0%9C%D0%AB%D0%99-%D0%9C%D0%9B%D0%90%D0%94%D0%95%D0%9D%D0%95%D0%A6>.
14. Ugay Ya. A. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya* [General and Inorganic Chemistry], Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 527 p.
15. Shnyukov Ye. F., Starostenko V. I., Kobolev V. P. K voprosu o gazogidratnosti dannykh otlozheniy Chernogo morya [On the gas-hydrate the sediment of the Black Sea]. *Geodinamika, tektonika i flyuidodinamika neftegazonosnykh rayonov Ukrainy : teziy doklada VII Mezhdunarodnoy konferentsii* [Geodynamics, Tectonics and Fluid Dynamics of the Oil and Gas Regions of Ukraine. Proceedings of the VII International Conference], Simferopol, 2007.
16. Dimitrov D., Dimitrov P. Alternative resurces and energy from Black Sea bottom. *Varna workshop of Assemblage Project*, 22–26 October, 2004. 24 p.