

СУБМАРИННИ ГАЗОВИ ИЗВОРИ И ГАЗООТДЕЛЯЩИ СТРУКТУРИ В ЧЕРНО МОРЕ И ТЕХНИЯ ПРИНОС КЪМ МЕТАНА В АТМОСФЕРАТА

Любомир Димитров

Институт по океанология – БАН
ПК 152, Варна 9000, България
E-mail: geo@io-bas.bg

Атанас Василев

Институт по океанология - БАН
ПК 152, Варна 9000, България
E-mail: gasberg@io-bas.bg

РЕЗЮМЕ

Едва напоследък международното научно общество започна да обръща повече внимание на такива естествени, геологични източници като подводни газови извори и калните вулкани и осъзна, че те са значителни източници на атмосферен метан. В тази работа Черно море е разгледано като едно от най-наситените области с газови извори и газоотделящи структури в Света. Тук ние представяме относително детайлен обзор на областите с газови извори документираны офшорно покрай Българското крайбрежие, на Грузинския, Руския, Украинския и Турски шелфове, а също така и на газоиндуцирани форми на морското дъно, като газови кратери, кални вулкани, метан-генерирани карбонати и др. Някои предположения относно газови еманации породени от дестабилизацията на газови хидрати също са коментирани. Един опит да се оцени ежегодните количества от газ метан навлизаш в атмосферата от акваторията на Черно море е направен, като стойностите варират от 1.5 to 5.5 Tg ($2.0-6.0 \times 10^9 \text{ m}^3$).

ВЪВЕДЕНИЕ

Детайлните реконструкции от станциите в Гренландия и особено станция Восток в Антарктика за последните няколко стотици хиляди години, несъмнено показват трионообразния характер на промяна на концентрациите на атмосферния метан, с бързо нарастване до стойности по-големи от днешните и едно по-плавно, неправилно възстановяване близо до началните стойности с аналогична по характер, но леко изостоваща във времето температурна крива (Chappellaz *et al.*, 1993; Petit *et al.*, 1999). Това показва, че Глобалното затопляне и охлаждане са взаимозависими и естествени процеси, случва ли се вече няколко пъти през късния кватернер, и чийто неизвестен механизъм очаква да бъде разкрит. Авторите на настоящата работа вярват, че сегашното Глобално затопляне е поредното изкачване към следващия "зъб на триона", драматично ускорено от човешката активност в индустриалната ера.

Данните също така убедително сочат, че промените в концентрациите на атмосферния метан до величини повече от 400 ppbv се случват без каквото и да било антропогенно влияние, което кара учените да търсят естествени източници не само на метан, но и всички "парникови газове" и пътища за тяхното освобождаване. Само от неотдавна международното научно общество започна да обръща подобаващо внимание на такива естествени, геологични източници като подводните газови извори и кални вулкани и осъзна, че те са значителни източници на атмосферен метан. Няколкото публикувани оценки за годишния принос към глобалния атмосферен метан от тези "минорни" източници варира от няколко тера грама ($1 \text{ Tg} = 1 \times 10^{12}$ грама) (Lacroix, 1993; Cranston, 1994; Judd, 2000) до 65 Tg CH_4 (Hovland *et al.*, 1993) постъпващо от подводни газови извори и от 5.1 Tg

(Dimitrov, 2002) до 30.5 Tg CH_4 (Milkov *et al.*, 2002) от калните вулкани.

Между множеството публикации описващи отделни газови извори или области, отличителни форми на морско дъно свързани с отделяне на газ в шелфа на Черно море, както и кални вулкани и газови хидрати в дълбоводния басейн, само две са посветени на оценката на количеството газ метан отделящо се от лимитирани акватории в Черно море (Tkelashvili, *et al.*, 1998; Dimitrov, 2002). И двете работи представят локални оценки на потока от газови извори, съответно за Грузинския и Българския континентални шелфове, и не включват влиянието на другите газоотделящи структури, както калните вулкани и др.

Основната цел на тази работа е да се оценят ежегодните количества от газ метан освобождаващо се от дъното, преминаващо през водния стълб и навлизашо в атмосферата от собствено газови извори и газоотделящи структури на морското дъно от цяла акватория на Черно море, включително някои сухоземни области на кален вулканизъм, като полуостровите Керч и Тамин, а също и заблатени райони в делтата на Дунав.

ОБЩА ГЕОЛОГИЯ НА ЧЕРНО МОРЕ

Черно море е голям полузатворен морски басейн с площ от 423,000 km^2 , обем от 534,000 km^3 , и максимална дълбочина от 2,248 m. Свързва се със Средиземно море през Босфора, тесен проток с дълбочина на прага от 50 m. В същото време Черно море има гигантска дренажна система, включваща речната система на половин Европа и част от Азия. Неговата водосборна област от 2,290,200 km^2 превишава повече от 5 пъти собствената му площ.

Черно море е разположено на юг от Европейския кратон и заема комплексна позиция обхващайки няколко структурни зони. То е обкръжено на север, северо-изток, юг и югозапад от алпийските нагнати системи на Крим, Кавказ, Понтидите и Южните Балкани. На север и северозапад обхваща части от епихерцински, мезозойски и ценозойски образувания на Мизийската и Скитска платформи.

Дълбоководния басейн на Черно море е оформен от два по-малки некомпенсирани басейна, разделени от Централно-Черноморския Хребет, запълнени с редуващи се теригенни и карбонатни седименти с обща дебелина повече от 16 km (Finetti *et al.*, 1988). Слабо нарушените утаечни слоеве лежат почти хоризонтално в целия дълбоководен басейн от мощната 3-5 km серия на палеогена, следвани от олигоцен (3.5-4 km), покрит от повече от 2 km миоценови седименти. Плиоцен-кватернерните утайки се характеризират основно с влиянието на масивния Дунавско-днепровски конус на иннос. За съвременната седиментация е характерно преобладаването на теригенни утайки в шелфовите акватории, турбидити в подножието на континенталния склон и биогенни карбонатни утайки в дълбоката част на басейна.

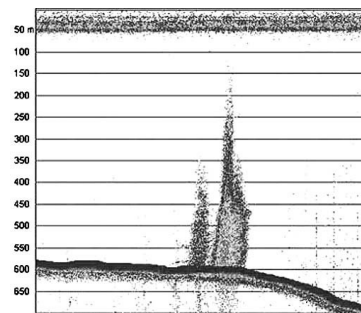
Изказани са различни хипотези за времето и начина на образуване на Черноморския басейн; от област на съвременно образуване на океанска кора до непроменен остатък от океана Палео-Тетис. От гледна точка на плей-тектониката, Черно море представлява неразвил се заддъгов басейн (Finetti *et al.*, 1988). Отварянето на Черно море е последица от образуването на два заддъгови басейни зад Източните и Западни Понтиди през започалия в началото на късната горна креда и заглъхнал в края на палеогена (110-55 милионна) геодинамичен процес на субдукция по линията на Анатолийския разлом. Западния басейн се е развил напълно до океански тип кора, докато източния басейн се е развил до етапа на много тънка континентална кора. В средния еоцен са започнали първите компресиращи тектонски движения, вследствие на които са се оформили повечето от орогените обкръжаващи Черно море.

От гледна точка на развитие на водното тяло, до късния миоцен Черно море е било плитък морски басейн, като по време на потъването му в края на миоцена (преди около 5 милионна години) се преобразува в дълбок морски басейн. От тогава, по време на многократните евстатични промени на нивото на Световния океан и поради тесния и плитък босфорски праг, Черно море се свързва с или разединява от неговия морски извор. Това предизвиква неговото преминаване от сладководен в полуморски до изцяло морски басейн и обратно. През последния ледников максимум Черно море е било изолирано, пресноводно езеро с ниво, около 120 m по-ниско от съвременното. С покачането нивото на Световния океан в края на ледниковия период до дълбочината на Босфора (преди около 7,000 години), в Черно море навлизат солените и плътни океански води което стратифицира водното тяло и иницира сероводородното му заразяване.

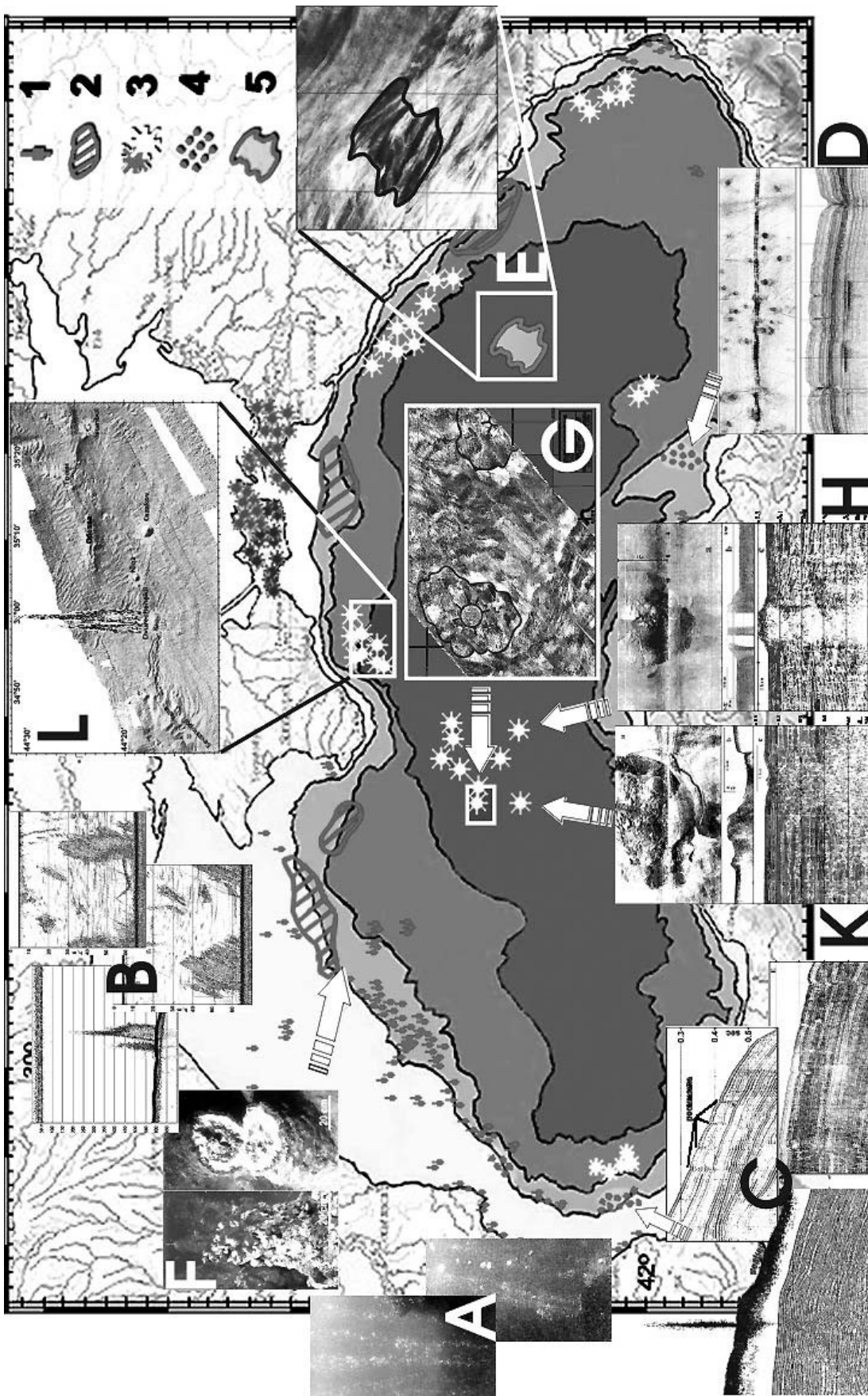
Данните за плитки газонаситени утайки, газови извори кални вулкани, и различни газоиндуцирани форми на морско дъно навеждат на мисълта, че Черно море може би е една от най-наситените области с газоотделящи структури в Света. Тук ние ще представим кратък преглед на всички характерни газоотделящи структури, основано по публикувана информация и собствени данни. Повечето от информацията е обобщена на фигура две илюстрирана с най-ефектните открития в акваторията на Черно море.

Доказателствата за плитко-залегащи газонаситени утайки и газопроявления са документираны почти навсякъде в черноморския басейн: от прибрежните области, открития шелф, особено по неговата периферията, континенталните склонове и в дълбоководната равнина. Те включват и геофизични (ехоолотни, сеизмични, сейсмоакустични и хидролокационни данни) и (гео) химически данни.

Освен високия въглеродороден потенциал на черноморския басейн, огромното количество теригенен материал със сравнително високо съдържание на свежо органичено вещество навлизащо в Черно море е отличен източник за генериране на биогенен метан. Съществуват два основни модела за депониране на този материал. Първият е валиден за най-широката северозападен и западен шелф кадето широкото и плътното Южно течение е главния хидродинамичен фактор. Това обратно на часовниковата стрелка течение носи теригенния материал от Дунав, Днепър и Днестър (почти 80% на от общия вток), като го депонира главно на българската шелф. Вторият път депонира материала от всички други реки. Поради много тесния шелф като на юг (целият турски шелф) и в района на Крим, така и цялата източна част, потоците от утайки се депонират направо в основата на склона и абисалната равнина. Този модел е бил валиден много пъти за целия черноморски басейн в миналото, когато морското равнище е било по-ниско от съвременното с около 100 m. През това време са били отложени серия от богати на органика сапропелни слоеве, поради резки, драматични промени на околната среда. Тези условия на утайконатрупване определят западния шелф като област с интензивно генериране на "плитък газ" в холоценските утайки, а за източните и южни континентални склонове и подножие са характерни газонаситените плейстоценски седименти.



Фигура 1. Запис от ехолота SIMRAD EK-500 на двоен газов извор с пряхор "Двамата Капитани" в СЗ част на Черно море на дълбочина от 593.5 m. (съгласно В. Egorov/S. Gulin, Севастопол, Украйна)



Фигура 2. Схема на документиранияте газови извори и газоотделящи структури в Черно море. 1. Газови извори; 2. Области на интензивно газоотделяне; 3. Сухоземни и субмаринни капни вулкани; 4. Газови кратери; 5. Области на подводно благо от газонаситени седименти. А - Фотографии на газови извори от прибрежието на България; В - Сонорама и съответният и профилографен разрез с газова крива; С - Сонорама и съответният и профилографен разрез с газова крива от турския шelf; Е - Хидрологична мозайка с областта на подводно благо от газонаситени седименти; F - Метано-генерирани карбонатни колонии на дълбочина от 250 m в северната част на дълбоководния МГУ и Южмореволгия; H - Съставна фигура (сонорама горе, профилографен и сейсмичен разрез) на кап33333ния вулкан Малишев; К - Аналогична картина на капния вулкан ТРЕДМАР; L - Отражателна

батиметрия на района на падината Сорокин с няколко кални вулкани с образ на двойното газово фонтаниране от калния вулкан Двуреченски.

Газови извори

Естествени извори на природен газ са широко разпространени както на сушата така и в морската среда

(Hovland & Judd, 1988). Газовите извори асоциират с находища на нефт и газ, плитки газови натрупвания, както и с газовите хидрати; и се срещат във всички океански условия - от прибрежието (заливи, лимани и т.н.); делти и естуарии; нефтогазови басейни на континенталната шелф, склон и в абисалните равнини.

Съществуването на около 50 области на дългоживущи газови извори са известни в Българските прибрежни води с повече от 6,000 индивидуални извора, както и 482 водно-стълбови аномалии представляващи акустични образи на газови извори в българския континентален шелф (Димитров, 2002а). Няколко десетки хиляди извора се оказва да съществуват в акваторията на грузинския шелф (Tkeshvili *et al.*, 1998). Няколко области на активно газоотделяне са също така известни в румънската акватория (основно в делтата на Дунав), както и в украински (Geodekyan *et al.*, 1991) и турски води (Iztan, 1996). Повече от 500 газови "пера" са документирани чрез ехолот (фиг. 1) в периферията на шелфа и горната част на континенталния склон в западната и северо-западна части на Черно море (Shnukov *et al.*, 1999). Изобилно присъствие на интензивни газови извори е документирано около ръба на басейна до дълбочини от 800 m по протежението на активни разломи, особено по фронталните линии на Балканидите, Крим и Голям Кавказ, както и на румънския и украински шелфове над нефтени и газови полета, а също и в областта на делтата на Дунав.

Газоиндуцирани форми на морското дъно

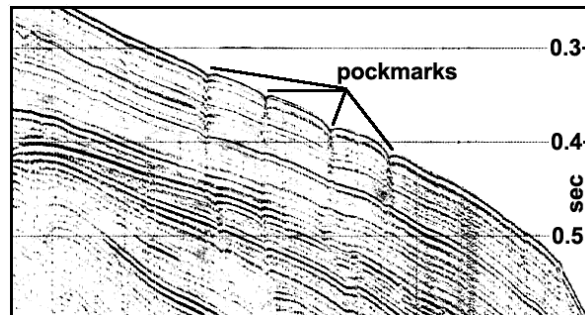
Освен изворите от свободни газови мехури във водния стълб, съществуват някои забележителни форми на морското дъно образувани вследствие на излаз на газа, като например газовите кратери, карбонатни постройки, "метанови" рифове, "подводни блата от газонаситени седименти" и др.

Газовите кратери са изометрични конусообразни депресии на морското дъно вариращи от метър до повече от няколко стотин метра в диаметър с дълбочини от по-малко от един до повече от десет метра. Те са открити и наименовани през 1970 на континенталния шелф на Канада, (King & MacLean, 1970) и в последствие наблюдавани в редица места в целия световен океан (Hovland & Judd, 1988). Те се срещат в области на газоосвобождаване, и се нуждаят от дребнозърнести утайки за поддържане на тяхната структура и дълго съществуване. Днес е докачано, че газовите кратери произхождат от изриви на газ от плитки газови джобове, който изхвърля и разсейва утайката във водния стълб оформяйки самия кратер (Hovland & Judd, 1988) или от интензивно, непрекъснато освобождаване на газ пречещо на утайките да се депонират около извора. Газовите кратери могат да останат активни, със слаби перманентни газови извори за дълги периоди, или да е неактивен между епизодичните изригвания.

През 1988 газови кратери са открити за първи път в Черно море по протежението на границата шелф-континентален склон в южната акватория на България документирани от Димитров и Дончева (1994). След това други две области на развитие на газови кратери

са открити, в периферната шелфова тераса югоизточно на нос Калиакра (Dimitrov, 1998) и в най-горната част континенталния склон в източните турски акватории (Kruglyakova *et al.*, 2002).

Първата област обхваща площ от около 100 km² с дължина повече от 41 km и широчина от 2 до 5 km при дълбочини от 160-240 m до 230-350 m (фиг. 2С). Документирани са 305 газови кратери част от които съвремененно активни (фиг. 3).



Фигура 3. Спаркерен профил от горната част на континенталния склон от южнобългарската кратерна зона на който V-образният им профил е ясно видим

Втората зона под нос Калиакра е също така удължена покрай ръба на шелфа и около 160 газови кратери са наблюдаван в нея. Кратерната зона в турски води е локализирана по време на проучването на трасето за газопровода по проекта "Син Поток" през 1996. Зоната е разположена при дълбочини от 220-400 m (фиг. 2D) и много газови струи излизаци от гърлата на отделни кратери са наблюдавани, указващи за тяхната съвременна висока активност.

Други доказателства за отделяне на газ от морското дъно са така наречените метано-генерирани карбонатни постройки. Те се формират около пътя на миграция на газ, където метана се окислява от метанотрофни бактерии и освобождавания ат тях карбонатен цимент литифицира утайката, като се формира стълбова структура. Някои области с множество метанови карбонатни постройки достигащи до 3.5 m на височина са открити на морското дъно в горните части на северния и северо-западния континентални склонове - фиг. 2F (Gevorkyan *et al.*, 1991; Treude *et al.*, 2002), а също така и карбонатни кории на няколко места в района на падината Сорокин.

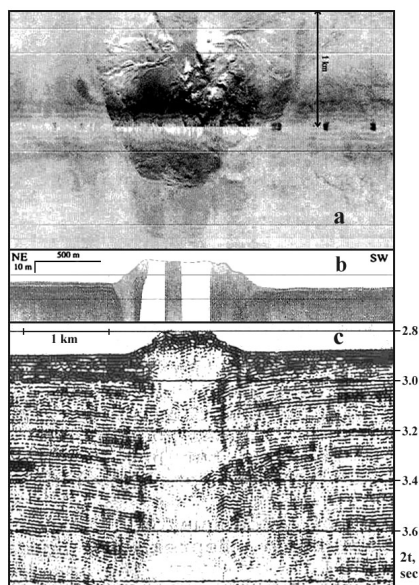
Неотдавна много интересен феномен наречен "подводно блато от кипящи утайкати" е открит в източния дълбоководен басейн от екип руски специалисти от института в Геленджик (Kruglyakova *et al.*, 2002). Обширна област от около 3,600 km² с висока интензивност на разсейване е регистрирана на мозайката от отражателната батиметрия (фиг. 2E). Подетайлния поглед с помощта на дълбоководния хидролокатор МАК-1 и профилограф показва, че придънните утайки в областта са силно газонаситени и морското дъно е интензивно грапаво от изобилието на малки "трифони" – изометрични хълмове, 5-6 m в диаметър и около два метра на височината от които извира газ.

Кални вулкани

Калните вулкани са геоложки структури оформени като резултат на емисията на фин глинест материал на повърхността на Земята или морското дъно. Достатъчно вода и газ са включени в тези финнозърнести утайки, което ги прави полутечни и с малка плътност, способни да текат "нагоре" по дълги тесни канали и да се излеят на повърхността, формирайки т. н. кално-вулканична брекча. Основата действаща сила за образуването им, дискутирана подробно от Hedberg (1980), Brown (1990) и Dimitrov (2002), е високото ватрешно налягане в утайките значително превишаващо хидростатично налягане, причинено от комбинация на бързо утайконатрупване и пограбване със запазване на фруида, генериране на газ *in situ* и структурно или тектонско компресиране. В зависимост от типа на калните вулкани, те спорадично или непрекъснато отделят значителни обеми от газ в атмосферата, който е съставен главно от метан - до 99% (Dimitrov, 2002).

46 кални вулкани са известни на Керченския полуостров и 42 на Таманския полуостров и повече от 50 в съседните плитни води на Азовско и Черно морета (Dimitrov, 2002), като много от тях са активни.

Присъствието на кални вулкани в централните части на Черно море в дълбоководната равнина е било предложено от края на 1970, когато комплекс от сеизмични данни са получени от "Южморгеология", Русия. Калните вулкани в централната абисална равнина са неравномерно разпределени на площ от 6,500 km² при дълбочини под 2 km на юг от Кримския полуостров. От 1988 няколко експедиции са провели с международни екипи в тази област и 9 големи кални вулкани са изучени подробно (Ivanov *et al.*, 1989)



Фигура 4. Калния вулкан Малишев (фиг. 2F).
 а) Sonoграма от дълбоководния хидролокатор МАК-1 със съответната му линия на поддънния профилограф (b) и сеизмичен разрез (c). Ясно се очертава добре развитият купол на калния вулкан като и калните потоци на санограмата. Няколко ярки петна се виждат около добре очертаната подхранващ канал на сеизмичния разрез

Области на кален диапиризм и кални вулкани са известни също по югоизточния континентален склон на Източен Крим в педината Сорокин, където 11 кални вулкани са локализиращи (Bouriak & Akhmetjanov, 1998; Bhorman *et al.*, 2002). Няколко кални вулкани са установени на континенталния склон пред кавказкия бряг (Korsakov *et al.*, 1989), в южната българска акватория и на източния турски континентален склон. Всички тези пояси са свързани със зони на навличане и с развитие на олигоцен-миоценски басейни в които са се отложили дребнозърнести утайки с дебелина 2-5 km - т.н. майкопска серия. Тези утайки се считат за корени и основен източник на калните вулкани, подобно на керченско-таманската област на кален вулканизъм.

Неотдавна, два газови факела са били регистрирани над калния вулкан Двуреченски в педината Сорокин издигащи се над дъното около 700 m (фиг. 2L). Съдейки по измерените високи геотермични градиенти и присъствието на газови хидрати в придънните утайки на другите кални вулкани, може да се предполага една съвременна активност на калните вулкани ТРЕДМАР, Одеса, Васоевич, Малишев (фиг. 4) и други.

ПРИНОС КЪМ АТМОСФЕРНИЯ МЕТАН

Предишните локални оценки направени от Димитров (Dimitrov, 2002) за българския континентален шелф сочат годишни стойности на потока от метан на морската повърхност вариращи от близо 3,600 m³ на km² до повече от 18,000 m³/km²; оценките на Егоров и сътрудници (Egorov *et al.*, 2002) направени за област на интензивно гаоотделяне в украински води отваря диапазона от 9,100 m³/km² до 630,000 m³/km² (около 90,000 m³/km² средно); и екстремалните оценки от близо 400,000 m³/km² до 1,225,000 m³/km² изчислени за грузинския шелф (Tkeshelashvili *et al.*, 1997). Ако се вземе едва средна консервативна стойност от 10,000 m³/km², тогава количеството отделящо се от акваторията само на шелфа (около 132,200 km²) може да се оцени на 1.3x10⁹ m³ или близо 1 Tg метан..

Дифузионният поток и слабо интензивните газови извори от дълбоководните акватории на Черно море не са взети под внимание поради факта, че част от газа се задържа под формата на хидрат в придънните утайки и/или направо на морското дъно, друга част се окислява и/или консумира от метанотрофни бактерии, а останалата малка част се разтваря напълно във водата. Единствено газът съсредоточен в мощни изриви при дестабилизация на газохидрати или изригване на кални вулкани може да достигне морската повърхност и да навлезе в атмосферата.

Сумарният годишен принос от газ метан навлизащ в атмосферата от всички кални вулкани по света (около 1,900 единици) е оценен на 5.1 до 30.5 Tg Dimitrov 2002; Milkov *et al.*, 2002). В черноморския регион са наброяват около 200 кални вулкани и следователно те би трябвало да отделят не по-малко от 10% от сумарното световно количество, или около 0.5-3.0 Tg метан годишно.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Краткия преглед на откритите и документираните газови извори и газоотделящи структури на морското дъно и в съседни области на Черно море ясно показват: целият район е един от най-интензивните газоотделящи области в света, което прибавя другата уникална характеристика на басейна – разнообразието и изобилието на газови извори и газоотделящи структури.

Оценката на количеството от газ метан отделящо се от тези естествени, геологични източници показва, че те имат значителен принос към въглерода в атмосферата. Сумарното годишно количество отделящо се от района на Черно море и навлизащо атмосферата е оценено в диапазона от 1.5 до 5.5 Tg ($2.0\text{-}6.0 \times 10^9 \text{ m}^3$) – и това от област която не превишава един процент от акваторията на Световния Океан, а какво остава за сухоземната част на света, където няма загуби във водно тяло и газът свободно навлиза в атмосферата?

БЛАГОДАРНОСТИ

Част от тази работа е извършена с финансовата подкрепа и в изпълнение на проект по Пета Рамкова програма на ЕС “Принос на високо-интензивни газови извори в Черно море към емисиите на метана в атмосферата” (ЕКV2-СТ-2002-00162- CRIMEA).

ЛИТЕРАТУРА

Bhorman, G., F. Abbege, G. Aloisi, Y. Artemov, J. Bialas, A. Broser et al. 2002. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea – initial results from Meteor cruise MARGASCH M52/1. – Proc. of the 7th Conference Gas in Marine Sediments, 9-12 Oct., Baku, Azerbaijan, 19-21.

Bouriak, S. V., A. M. Akhmetjanov. 1998. Origin of gas hydrates accumulations on the continental slope of the Crimea from geophysical studies. – In: Henriot, J.P. & Mienert, J. (Eds.) *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, 137, 215-222.

Brown, K. M. 1990. The nature and hydrogeologic significance of mud diapirism and diatremes from accretionary systems. – *Journal of Geophysical Research*, 95, 8969-8982.

Chappellaz, J., T. Bluner, D. Raynaud, M. Barnola, J. Schwander, B. Stauffer. 1993. Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr bp. – *Nature*, 366, 443-445.

Cranston, R. E. 1994. Marine sediments as a source of atmospheric methane. – *Bull. Geological Society of Denmark*, 14, 1, 101-109.

Dimitrov, L. I. 1998. Mass movements and related seabed features on the peripheral shelf and upper slope of Northern Bulgarian Black Sea zone. – *J. Oceanology*, Sofia, 21, 28-37.

Dimitrov, L. I. 2002. Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments. – *Earth-Science Reviews*, 59, 1-2, 49-76.

Dimitrov, L. I. 2002a. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. – *Continental Shelf Research*, 22, 16, 2429-2442.

Dimitrov, L. I., V. M. Doncheva, 1994. Seabed pockmarks in the southern Bulgarian Black Sea Zone. – *J. Geol. Assoc. of Denmark*, 42, 1, 34-46.

Egorov, V., G. Polikarpov, M. Gulin, Yu. Artemov, V. Gulin, D. Evtushenko, N. Stokozov. 2002. Distribution of gas seeps in the research area. Open File Report on Project *Biogenic Gases Exchange in the Black Sea*, 49-64.

Finetti, I., G. Bricchi, A. del Ben et al. 1988. Geophysical study of the Black Sea. – *Boll. di Geofisica Teor. ed Appl.*, 30, 117/118, 197-324.

Gevorkyan, V.H., Burakov, V.I., Isagulova, U.K., et al. 1991. Gas venting sea bottom build ups in the north-western Black Sea part. – *USSR Acad. Sci.*, 297, 4, 80-85.

Hedberg, H.D., 1980. Methane generation and petroleum migration. – In: Roberts III W. H. and Cordell P. J. (Eds), *Problems of Petroleum Migration. AAPG Studies in Geology*, 10, 179-206.

Hovland, M., A. G. Judd. 1988. *Seabed Pockmarks and Seepages: Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Graham & Trotman, London, 293 p.

Hovland, M., A. G. Judd, R. A. Burke. 1993. The Global Production of methane from Shallow Submarine Sources. – *Chemosphere*, 26, 559-578.

Ivanov, M. K., A. F. Limonov, Tj. C. E. van Weering. 1996. Comparative characteristics of the Black Sea and Mediterranean Ridge mud volcanoes. – *Marine Geology*, 132, 253-271.

Iztan, H. 1996. Geochemical characterization of the Black Sea oil seeps, Northern Turkey. 2nd Int. Symposium Oil and Gas Potential of the Black Sea Area, 12-19 September, Istanbul, Turkey.

King, L. H., B. McLean. 1970. Pockmarks on the Scotian Shelf. – *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81, 3141-3148.

Korsakov, O., U. Byakov, S. Stupak. 1989. Gas hydrates of the Black Sea Basin. – *Sov. Ggeology*, 12, 3-10.

Kruglaykova, M. V., V. V. Kruglyakov, E. A. Lavrenova, S. L. Maraev, 2002. Acoustic methods in discovering gas-charged sediments in connection to geohazard. – *Geology and Geophysics*, 43, 7, 706-711.

Lacroix, A.V.. 1993. Unaccounted for sources of fossil and isotopically-enriched methane and their contribution to the emissions inventory: A review and synthesis. – *Chemosphere*, 26, 507-558.

Treude, T., K. Nauhaus, K. Knittel et al. 2002. A carbonate landscape in the anoxic Black Sea formed by massive mats of methane oxidizing archaea. – Proc. of the 7th Conference Gas in Marine Sediments, 9-12 October, Baku, Azerbaijan, 185-187.

Milkov, A., R. Sassen, T. Apanasovich, F. Dadashev. 2002. Estimate of global gas flux from mud volcanoes. – Proc. of the 7th Conference Gas in Marine Sediments, 9-12 October, Baku, Azerbaijan, 134-137.

Petit, J., J. Jouzel, D. Raynaud, N. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. Kotlyakov, M. Legard, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. – *Nature*, 399, 429-436.

Shnukov, E., A. Pasnikov, S. Kleshtenko et al. 1999. *Gas Vents on the Bottom of the Black Sea*. NANU Publishing House, Kiev, 133 pp.

Tkeshelashvili, G., V. Egorov, Sh. Mestvirishvili, G. Parkhadze, M. B. Gulin, S. B. Gulin, Yu. G. Artemov 1997: Methane emissions from the Black Sea bottom in the Mouth Zone of the Supsa River at the coast of Georgia. – *Geochemistry*, 35, 3, 331-335.

Препоръчана за публикуване от катедра "Приложна геофизика" на ГПФ

BLACK SEA GAS SEEPAGE AND VENTING STRUCTURES AND THEIR CONTRIBUTION TO ATMOSPHERIC METHANE

Lyubomir Dimitrov

Institute of Oceanology – BAS
PO Box 152, Varna 9000, Bulgaria
E-mail: geo@io-bas.bg
INTRODUCTION

Greenland and especially Vostok (Antarctica) ice core records for the last few hundred thousands of years clearly show the saw-shaped character of changing in atmospheric methane concentrations with rapid increasing to peaks higher than today one and extend irregular restoring to about the initial values with similar but short lagging temperature curve (Chappellaz *et al.*, 1993; Petit *et al.*, 1999). These indicate that Global warming and Global cooling are mutually depended natural processes repeated already several times during the Late Quaternary, which unknown mechanisms are waiting to be revealed. The authors believe that the present ongoing Global warming is the subsequent climbing to the next fang of the saw, dramatically accelerated by the human activities since the industrial age.

The data also evidenced that the past changes of atmospheric methane concentrations of magnitude more than 400 ppbv happened without any anthropogenic influences, which force scientists to look for natural sources of not only methane but all the greenhouse gases and the pathways of their escape. Only recently the international scientific community started to pay more attention of such natural, geological sources as submarine gas seepages and mud volcanoes and realized that they are significant sources of atmospheric methane. The few existing estimations of global atmospheric methane flux from these "minor" sources vary from a few terra grams (1 Tg = 1×10^{12} grams) (Lacroix, 1993; Cranston, 1994; Judd, 2000) to 65 Tg CH₄ (Hovland *et al.*, 1993) per year coming from submarine gas seepage and from 5.1 Tg (Dimitrov, 2002) to 30.5 Tg CH₄ (Milkov *et al.*, 2002) from mud volcanoes world wide.

Among the great number of publications describing individual gas seep sites and related seabed features offshore the Black Sea countries, mud volcanoes in the deep basin and number of gas hydrate discovering there are only two of them devoted on quantification of methane flux in the Black Sea (Tkelashvili, *et al.*, 1998; Dimitrov, 2002). Both papers present regional estimations of the flux from gas seepage only for Georgian and Bulgarian shelves, respectively and do not include other gas venting features, as mud volcanoes etc.

ABSTRACT

Only recently the international scientific community started to pay more attention of such natural, geological sources as submarine gas seepages and mud volcanoes and realized that they are significant sources of atmospheric methane. In this work the Black Sea is considered to be one of the most prolific areas in the World. Here we present a detail overview of the gas seepage areas documented offshore along the Bulgarian coastline, on the Georgian, Russian, Ukrainian and Turkish shelves as well as seabed gas venting structures as pockmarks, mud volcanoes, methane derived carbonate chimneys etc. Some speculations about massive gas outburst due to destabilization of gas hydrates are commented. The attempt to evaluate the annual quantities of gas methane venting from the seafloor, passing through the water column and entering the atmosphere from gas seepage and venting structures shows values from 1.5 to 5.5 Tg ($2.0-6.0 \times 10^9$ m³) released from the Black Sea area, an area not exceeding one percent of the World Ocean aquatory.

The purpose of this paper is to evaluate the annual quantities of gas methane venting from the seafloor, passing through the water column and entering the atmosphere from gas seepage and venting structures on the seabed from whole area of the Black Sea including some terrestrial mud volcano areas as Kerch and Taman peninsulas and wetlands in the mouth of Danube delta.

GENERAL GEOLOGY OF THE BLACK SEA

The Black Sea is large semi - enclosed marine basin having area of 423,000 km², volume of 534,000 km³, and maximum depth of 2,248 m. It is connected to the Mediterranean Sea via Bosphorus, a narrow strait that has a sill depth of about 50 m. At the same time the Black Sea has a gigantic catchment basin which includes the river discharge of half of Europe and part of Asia, its drainage area of 2,290,200 km² exceeds by more than 5 times the area of the Black Sea basin itself.

Geologically, the Black Sea is located to the south of the European craton and occupies a complex position on several structural zones. It is surrounded to the north, north-east, south and south-west by Alpine folded systems of Crimea, Caucasus, East and West Pontides and Southern Balkans. To the north and north-west it is bordered by the epihercynian, Mesozoic and Cenozoic formations, the Moesian and Scythian platforms. The deep Black Sea basin itself is formed by two basins separated by a ridge (the Mid-Black Sea Ridge) and represents a large depression infilled by up to 16 km thick, sedimentary series burying the pre-existing relief (Finetti *et al.*, 1988). The little-disturbed sedimentary strata lie almost horizontally in the whole deep basin. The basin fill consists of very thick from (3 to 5 km) Paleogene, mainly Eocene sediments, followed by Oligocene (about 3.5-4 km thick), covered by more than 2 km Miocene sediments. Pliocene and Quaternary are characterized by thick Danube fan deposits. The present sediment distribution pattern is a mixture of terrigenous sediments along the shelf and flanks of the basin, turbidites in the basin apron, and biogenic carbonates in the deep portion of the basin.

There are various views on the reason and timing of the formation of the Black Sea; area of recent oceanization, remnant part of Paleo Thetis ocean etc. From the view of plate tectonics the Black Sea may represent a remnant of back-arc marginal basin (Finetti *et al.*, 1988). According to this, during

the geodynamic process, initiated in the upper part of Lower Cretaceous and terminated at the end of Paleocene (110-55 million years BP.), the opening of the Black Sea took place as a consequence of the formation of two back-arc basins behind the W and E - Pontides. The W-basin evolved to the stage of complete crustal opening with a basaltic basement, while E-basin evolved to the stage of a very thin continental crust affected by numerous listric faults and tilted blocks. In the Middle Eocene, the first compressive tectonic phase occurred and generated most of the orogenic belts surrounding the Black Sea. These compressive movements with overthrust deformation continue to the present day on the offshore Caucasus, and in the Crimea.

With respect to the water body, until the late Miocene the Black Sea was a shallow marine basin which, but subsidence during the latest Miocene to earliest Pliocene time (5 million years BP) transformed it into a deep marine basin. Since then, during the eustatic sea-level changes and because of the very narrow and shallow sill, the Black Sea became connected with or disconnected from its marine source. Thus it changed back and forth from marine to brackish to freshwater environment. During the last glacial period the Black Sea was a deep isolated fresh water lake. As the sea level rose at the end of the glacial the high salinity and dense waters from Marmara Sea were introduced into the Black Sea (about 7,000 years ago). Thus stratified the water column which caused the bottom waters to become anoxic.

GAS SEEPAGE AND VENTING STRUCTURES

Data on shallow gas, mud volcanoes, gas seepage and related seabed features suggest that the Black Sea may be one of the most prolific areas in the World. Here we will present a short review on all these features based on published information and own data. Most of the information is summarized on figure two illustrated with the major and most spectacular findings in the Black Sea area.

Evidences of shallow gas occurrences have been found almost everywhere within the Black Sea basin: from around the nearshore, shelf, especially the shelf breaks, continental slopes and abyssal plain. They include both geophysical (echo-sounder, seismic, subbottom profilers and side-scan sonar records) and (geo) chemical data.

The huge terrigenous flux with relatively high content of fresh organic matter derived in the Black Sea is an excellent source for methane generation. There are two main patterns for discharging of this material. The first one, working in the largest NW and Western Black Sea shelf is the South density current - the major lithodynamic factor in this part of the sea. This anti clockwise current carry the terrigenous material derived from Danube, Dneper and Dniester rivers (almost 80% of the total Black Sea flux) and discharge it mainly on the Bulgarian shelf. The second way is the discharging of the material derived from all other rivers. Because of very narrow shelf as in the southern par (all Turkish shelf), as in the

Crimea region, as well as whole eastern part of the sea, the sediments are loaded directly at the slope base and abyssal plain passing the shelf and slope. This pattern have been valid many times for all Black Sea basin in the past, when the sea level have been about 100 m below present, because of eustatic changes. During that times have been deposited a series of organic rich sapropel layers, because of dramatic, sharp change of the living environment. Because of these, the scale of generating and retaining of "shallow gas" are larger in the Holocene muds of the shelf due to the relatively high content of fresh organic matter, and in the Pleistocene sediments in the deep waters.

Gas seepages

The seepage of natural gas is known to be widespread in both land and marine environments (Hovland & Judd, 1988). Gas seeps are known to be associated with leakage from gas reservoirs and shallow gas accumulations, and from gas hydrates; consequently, they occur in all the oceanic environments: coastal environments of deposition (bays, estuaries etc.); major deltas; hydrocarbon-bearing sedimentary basins on the continental shelf and slope etc.

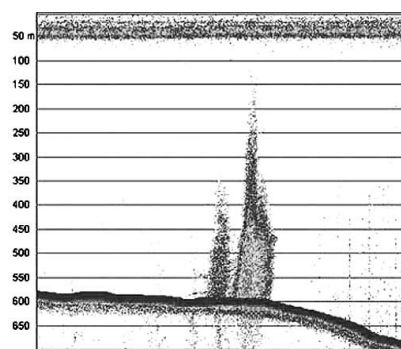


Figure 1. A SIMRAD EK - 500 echogramm of double-seep, nicknamed "Two Captains" in the NW Black Sea at a depth of 593.5 m. The plume rises some 400 m into the water column (courtesy of V. Egorov/S. Gulin, Sevastopol, Ukraine)

50 long existing gas seepage areas are described in Bulgarian coastal waters with more than 6,000 individual seeps and 482 water column targets representing gas seeps are identified offshore Bulgaria (Dimitrov, 2002a). Some ten thousand of seepage are reported to exist within the Georgian shelf (Tkeshvili *et al.*, 1998). Several areas of active gas venting are also known in Romanian (modern Danube delta preferably), Ukrainian (Geodekyan *et al.*, 1991) and Turkish waters as well as oil seeps (Iztan, 1996). More than 500 gas plumes are documented by echo-sounding (fig. 1) along the shelf break of the Western and North-Western part of the Black Sea (Shnukov *et al.*, 1999). Abundant gas seepage have been found around the edge of the basin in water depth down to 800 m along the shelf break and active faults in the shelf areas, especially along the frontal lines of Balkanides, Crimea and Great Caucasus, in the NW shelf where several oil and gas fields in the Ukrainian and Romanian shelves are exploiting, in the area of the Danube, as well as other delta and submarine fan complexes.

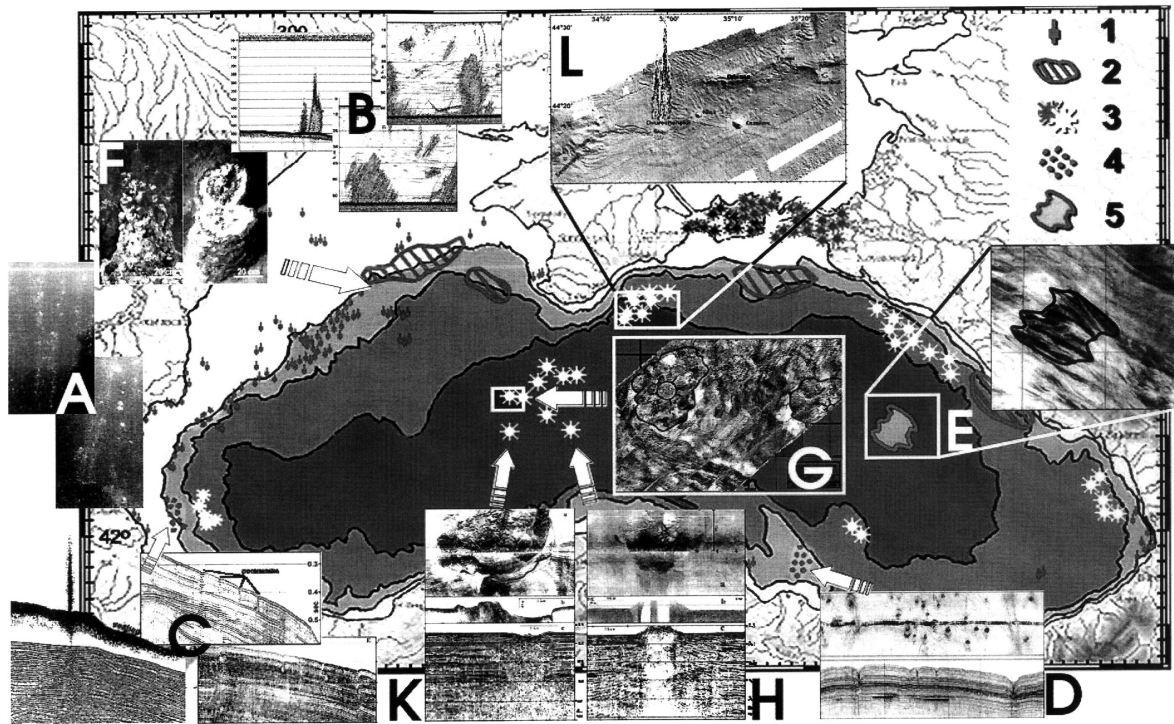


Figure 2. Map of the documented Black Sea gas seepage, seabed venting structures and mud volcanoes. 1. Gas seepage or venting sites; 2. Areas with abundance of gas seepage; 3. Offshore and terrestrial mud volcanoes; 4. Seabed pockmarks; 5. Area of seafloor gas boiling swamp. A – Pictures of gas seepages offshore Bulgaria; B – Echograms of gas plumes from shelf break in the NW part of the Black Sea; C – Sparker profiles showing seabed pockmarks offshore Southern Bulgaria; D – Side-scan sonar image and corresponding subbottom profiler section with pockmarks on the uppermost Turkish slope; E – Deep tow side-scan sonar mosaic with the area of seafloor gas boiling swamp; F – Methane derived carbonate chimneys at water depth of about 250 m in the Northern Danube deep sea fan; G – Deep tow side-scan sonar mosaic of the MSU and Yuzhmorgeologia mud volcanoes; H – Composite image (sonogram above, profiler and seismic sections below) of the Malishev mud volcano in the Black Sea abyssal plain; K – The same of the TREDMAR mud volcano; L – Swath bathymetry of the seafloor in the Sorokin trough with several mud volcanoes and high intensity double vents on Dvurechenski mud volcano

Seabed gas venting structures

Except, plumes from free gas bubbles in the water column, there are prominent features on the seafloor originated by the escape of the gas from seabed, i.e. pockmarks, carbonate chimneys, cold reefs, “boiling seafloor swamp” etc.

Pockmarks include isometric cone to saucer shaped depressions on the seafloor varying in size from a meter to more than a few hundred meters across with depths of less than one to more than ten meters. They were described and named for the first time in 1970 as morphological features formed on the continental shelf off Nova Scotia, Canada, (King & MacLean, 1970) and then observed and reported in many places all over the world ocean (e.g. Hovland & Judd, 1988). They occur in areas of fluid discharge, and need fine-grained sediments to support their structure and long existence. Nowadays it is widely accepted that pockmarks originated by expulsion of gas from over-pressured shallow gas pockets, dispersing the sediment into the water column (Hovland and Judd, 1988) or by intensive continuous fluid discharge hindering sediment deposition around the seep. Pockmarks may stay active, calmly seeping

gas for long periods, or lie dormant between episodic eruptions.

In 1988 pockmarks were discovered for first time in the Black Sea along the Southern Bulgarian shelf break described by Dimitrov and Doncheva (1994). After then other two pockmark areas have been found in the peripheral shelf terrace south-east of cape Kaliakra (Dimitrov, 1998) and on the uppermost eastern Turkish continental slope (Kruglaykova *et al.*, 2002)

The first area embraces about 100 km² zone with length of more than 41 km and wide from 2 to 5 km at water depths from 160-240 m to 230-350 m (fig. 2C). There are 305 documented pockmarks within it part of which active.

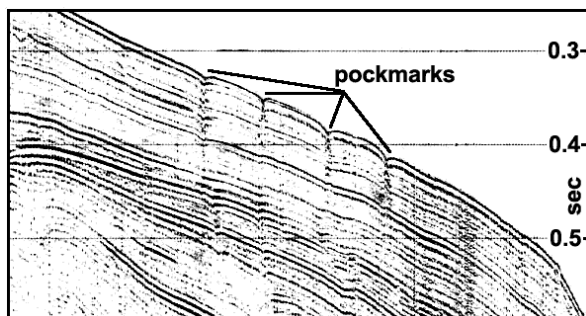


Figure 3. A high-resolution sparker section from the upper part of southern Bulgarian continental slope on which V-shaped pockmarks are clearly visible

The second one near cape Kaliakra is also elongated along the shelf break and more than 160 pockmarks are observed (fig. 3). The last one were localized during pipeline survey on the "Blue Stream" project in 1996. It is situated at water depths of 220-400 m (fig. 2D) and a lot of gas jets are observed coming out from the mouths of the pockmarks suggesting their present high activity.

Other evidences for gas leaking from the seabed are so called methane derived carbonate buildups. These are formed around gas migration path where occurs methane oxidation by methanotrophic bacteria inducing precipitation of carbonate which lithifies the sediment. Cementation goes on around the methane pathway, fills channel and the pillar structure grows from outside.

Some areas with number of methane derived carbonate buildups big up to 3.5 m in height are discovered on the seafloor in the upper parts of north and north-western continental slopes – fig. 2F (Gevorkyan *et al.*, 1991; Treude *et al.*, 2002) as well as carbonate crusts in several places in the Sorokin Trough.

Recently a very interesting phenomenon named seafloor "boiling sediment swamp" was discovered in the Eastern Deep Black Sea Basin by the Russian team from Yuzhmorgeologiya, Gelendzhik (Kruglyakova *et al.*, 2002). A large spot of high intensity backscattering is observed on the swath bathymetry mosaic of about 3,600 km² (fig. 2E). The more detail look on the area by deep towed side-scan sonar MAK-1 with profiler system shows that the seabed sediment in the area is highly gas charged and seafloor is very hummocky by abundance of small griphones – isometric hills about 5-6 m in diameter and near two metres of height, continuously venting gas.

Mud volcanoes

Mud volcanoes are geological structures formed as a result of the emission of argillaceous material on the Earth's surface or the sea floor. Sufficient water and gas is incorporated within this fine-grain muddy sediment to make it semi-liquid and to force it up through long narrow openings or fissures in the crust to produce an outflowing mass of so called mud breccia

on the surface. The main driving force for mud volcano formation, discussed in detail by Hedberg (1980), Brown (1990) and Dimitrov (2002), is abnormally high-pore fluid pressure caused by a combination of rapid sedimentation, *in situ* gas generation and structural or tectonic compression. Depending of the activity of the mud volcanoes, they sporadically or continuously emit considerable volumes of gas to the atmosphere and it is mainly methane – up to 99% (Dimitrov, 2002).

There are 46 mud volcanoes on the easternmost part of Kerch peninsula and 42 on the Taman peninsula and more than 50 in adjacent shallow waters of Azov and Black Seas (Dimitrov, 2002) many of them presently active.

The presence of mud volcanoes in the central Black Sea abyssal plain has been supposed since the end of 1970s, when a set of multichannel seismic data was obtained by "Yuzhmorgeologia" - Gelendzhik, Russia.

The Black Sea mud volcanoes are randomly distributed at water depths below 2 km in an area of 6,500 km² south of Crimean Peninsula known as Central abyssal mud volcano area. Since 1988 to several expeditions was carried out by international teams in this area and 9 large mud volcanoes were studied in detail (Ivanov *et al.*, 1989)

Belts of clay diapirs and mud volcanoes are situated along the continental slope south-east of East Crimea in the Sorokin Trough where 11 exposed on the seafloor mud volcanoes are localized (Bouriak & Akhmetjanov, 1998; Bhorman *et al.*, 2002). Several mud volcanoes have been found on the continental slope in the north-west Caucasian margin (Korsakov *et al.*, 1989.), southern Bulgaria part and in eastern Turkish continental slope. All these belts are connected with overthrust zones and with the development of Oligocene-Miocene basins in which 2 – 5 km thick fine-grained sediments of Maicopian Formation have been deposited. These sediments are believed to be the root of mud volcanoes, just as in the Kerch and Taman mud volcano areas.

Recently, tow big gas flares have been recorded by echosounder at the vicinity of Dvurechenski mud volcano in the Sorokin Trough rising some 700 m above the seafloor (fig. 2L). Judging by the measured high geothermal gradients and presence of gas hydrates in the bottom sediments other mud volcanoes are inferred to be active today as TREDMAR, Odessa, Vassoevich, Malishev (fig. 4) etc.

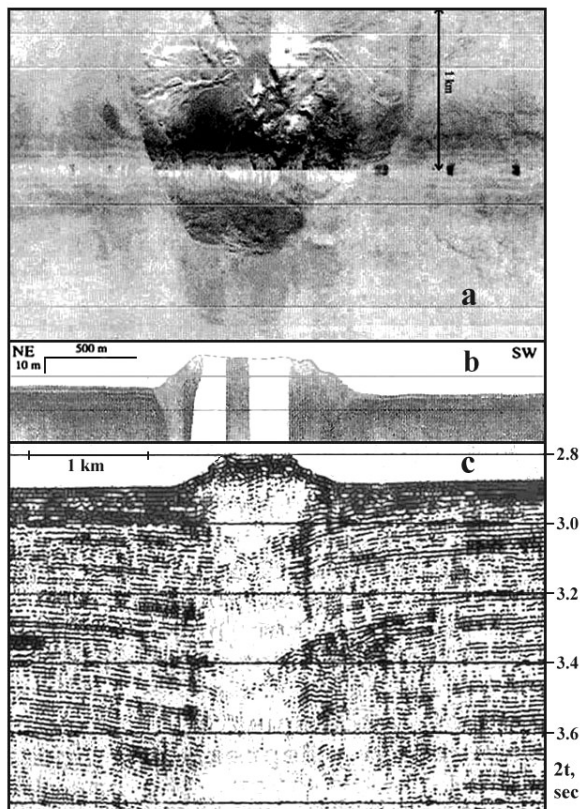


Figure 4. The Malishev mud volcano (fig. 2F). a) MAK-1 deep tow sidescan sonar image with its corresponding subbottom profiler line (b) and seismic section (c). The well developed dome-like structure of the mud volcano is clearly seen as well as mud flow patches on the sonogram and several bright spots around the well delineated feeder channel on the seismic section

CONTRIBUTION TO ATMOSPHERIC METHANE

The previous estimations made by L. Dimitrov (2002) for the Bulgarian continental shelf suggest an annual gas flux at the sea-surface running from about 3,600 m³ per km² to more than 18,000 m³/km²; the evaluation of Egorov and co-workers (2002) for an area abundance of high-intensity gas seepage set up these values between 9,100 m³/km² and 630,000 m³/km² (about 90,000 m³/km² on average); and the extreme values form about 400,000 m³/km² to 1,225,000 m³/km² calculated for the Georgian shelf (Tkeshelashvili *et al.*, 1997). If take an average conservative flux of about 10,000 m³/km² than the quantity escaping to the atmosphere from the whole shelf area of the Black Sea (about 132,200 km²) can be estimated on about 1.3x10⁹ m³ or near one Tg.

The diffusive flux and low intensity gas venting from mud volcanoes in deep water environments are not taken into account also because gas is partially converted into hydrate (as much as 10 %), partially consumed by bacteria or oxidized in the near bottom sediments, other parts are captured in a hydrate form directly on the seafloor or consumed by diversity

of species in a chemosynthetic communities, and the amount of the gases left dissolve totally in the sea water. The only gas able to enter the atmosphere from deep water environment is from very high-intensity plumes or blow-outs during the eruption of mud volcanoes.

The total contribution to atmospheric methane by mud volcanoes have been evaluated to be from 5.1 - 30.5 Tg per year comming from near 1,900 individuals (Dimitrov 2002; Milkov *et al.*, 2002). There are about 200 mud volcanoes in the Black Sea and surrounding land areas, hence they should emit 10% of the world total as a minimum which give about 0.5 – 3.0 Tg (0.7-4.2x10⁹ m³) of methane annually.

CONCLUSIONS

This short review evidenced that shallow gas, gas seepage and seabed gas venting structures are very common in the whole Black Sea area, which add another unique characteristic of the basin - the diversity and abundance of the shallow gas events.

The evaluation of the quantity of the gas released trough all these features shows that they are one of the significant natural, geological sources of atmospheric carbon and particularly gas methane. The total annual amount emitted trough them is estimated in the range 1.5 to 5.5 Tg (2.0-6.0x10⁹ m³) methane enter the atmosphere every year from gas vents of the Black Sea – an area no exceeding one percent of the World Ocean aquatory shelves and what about inland gas seepage and venting structures?

The released methane from the Black Sea area is comparable with the totals of other "minor" natural sources (Judd *et al.*, 1993) as natural coal seam fires (~1 Tg CH₄ yr⁻¹), hydrothermal sources (2.3±1.4 Tg CH₄ yr⁻¹) and are as significant as the anthropogenic emissions from total Industrial sources (9.1 Tg CH₄ yr⁻¹) (Judd *et al.*, 1993) or petrochemicals, petroleum refining and combustion of fossil fuels all together (11.1±1.9 Tg CH₄ yr⁻¹) (Lacroix, 1993).

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of this work have been done under the EC 5FP project "Contribution of high-intensity gas seeps in the Black Sea to methane emission to the atmosphere" (EKV2-CT-2002-00162-CRIMEA).

REFERENCES

- Bhorman, G., F. Abbeg, G. Aloisi, Y. Artemov, J. Bialas, A. Broser *et al.* 2002. Mud volcanoes and gas hydrates in the Black Sea – initial results from Meteor cruise MARGASCH M52/1. – Proc. of the 7th Conference *Gas in Marine Sediments*, 9-12 Oct., Baku, Azerbaijan, 19-21.
- Bouriak, S. V., A. M. Akhmetjanov. 1998. Origin of gas hydrates accumulations on the continental slope of the Crimea from geophysical studies. – In: Henriet, J.P. &

- Mienert, J. (Eds.) *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, Vol. 137, 215-222.
- Brown, K.M., 1990. The nature and hydrogeologic significance of mud diapirism and diatremes from accretionary systems. – *Journal of Geophysical Research*, 95, 8969-8982,
- Chappellaz, J., T. Bluner, D. Raynaud, M. Barnola, J. Schwander, B. Stauffer. 1993. Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr bp. – *Nature*, 366, 443-445.
- Cranston, R. E. 1994. Marine sediments as a source of atmospheric methane. – *Bull. Geol. Soc. Denmark*, 14, 1, 101-109.
- Dimitrov, L. I. 1998. Mass movements and related seabed features on the peripheral shelf and upper slope of Northern Bulgarian Black Sea zone. – *J. Oceanology*, Sofia, 21, 28-37.
- Dimitrov, L. I. 2002. Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments. – *Earth-Science Reviews*, 59, 1-2, 49-76.
- Dimitrov, L. I., 2002a. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf. – *Continental Shelf Research*, 22, 16, 2429-2442.
- Dimitrov, L. I., V. M. Doncheva. 1994. Seabed pockmarks in the southern Bulgarian Black Sea Zone. – *J. Geol. Assoc. of Denmark*, 42, 1, 34-46.
- Egorov, V., G. Polikarpov, M. Gulin, Yu. Artemov, V. Gulin, D. Evtushenko, N. Stokozov. 2002. Distribution of gas seeps in the research area. – Open File Report on Project Biogenic Gases exchange in the Black Sea: BIG-BLACK, 49-64.
- Finetti, I., G. Bricchi, A. del Ben et al. 1988. Geophysical study of the Black Sea. – *Boll. di Geofisica Teor. ed Appl.*, 30, 117/118, 197-324.
- Gevorkyan, V. H., Burakov, V. I., Isagulova, U. K. et al. 1991. Gas venting sea bottom build ups in the north-western Black Sea part. – *USSR Acad. Sci.*, 297, 4, 80-85.
- Hedberg, H. D. 1980. Methane generation and petroleum migration. – In: Roberts, III W.H. and Cordell, P. J. (Eds.). *Problems of petroleum migration*. AAPG Studies in Geology, 10, 179-206.
- Hovland, M. & A.G Judd. 1988. *Seabed Pockmarks and Seepages: Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Graham & Trotman, London, 293 p.
- Hovland, M, A. G. Judd, R. A. Burke. 1993. The Global Production of methane from Shallow Submarine Sources. – *Chemosphere*, 26, 559-578.
- Ivanov, M. K., A. F. Limonov, Tj. C. E. van Weering. 1996. Comparative characteristics of the Black Sea and Mediterranean Ridge mud volcanoes. – *Marine Geology*, 132, 253-271.
- Iztan, H. 1996. Geochemical characterization of the Black Sea oil seeps, Northern Turkey. 2nd Int. Symposium *Oil and gas potential of the Black Sea area*, 12-19 September, Istanbul, Turkey.
- Judd, A., R. Charlier, A. Larox, G. Lambert, C. Rouland. 1993. Minor sources of methane. – In: *Atmospheric Methane, Sources, Sinks and Role in the Global Change*, NATO ASI Series I, Global Environmental Change, 13, 432-456
- King, L.H. and McLean, B., 1970. Pockmarks on the Scotian Shelf. – *Geol. Soc. Am. Bull.*, No. 81, 3141-3148.
- Korsakov, O., U. Byakov, S. Stupak, 1989. Gas hydrates of the Black Sea Basin. – *Sov. Geology*, 12, 3-10.
- Kruglaykova, M. V., V. V. Kruglyakov, E. A. Lavrenova, S. L. Maraev, 2002. Acoustic methods in discovering gas-charged sediments in connection to geohazard. – *Geology and Geophysics*, 43, 7, 706-711.
- Lacroix, A. V. 1993. Unaccounted for sources of fossil and isotopically-enriched methane and their contribution to the emissions inventory: A review and synthesis. – *Chemosphere*, 26, 507-558.
- Treude, T., K. Nauhaus, K. Knittel et al. 2002. A carbonate landscape in the anoxic Black Sea formed by massive mats of methane oxidizing archaea. – Proc. of the 7th Conference *Gas in Marine Sediments*, 9-12 October, Baku, Azerbaijan, 185-187.
- Milkov, A., R. Sassen, T. Apanasovich, F. Dadashev. 2002. Estimate of global gas flux from mud volcanoes. – Proc. of the 7th Conference *Gas in Marine Sediments*, 9-12 October, Baku, Azerbaijan, 134-137.
- Petit, J., J. Jouzel, D. Raynaud, N. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. Kotlyakov, M. Legard, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. – *Nature*, 399, 429-436.
- Shnikov, E., A. Pasnikov, S. Kleshtenko et al. 1999. *Gas Vents on the Bottom of the Black Sea*. NANU Publishing House, Kiev, 133 p.
- Tkeshelashvili, G., V. Egorov, Sh. Mestvirishvili, G. Parkhaladze, M. B. Gulin, S. B. Gulin, Yu. G. Artemov. 1997. Methane emissions from the Black Sea bottom in the Mouth Zone of the Supsa River at the coast of Georgia. – *Geochemistry*, 35, 3, 331-335.

*Recommended for publication by Department
of Applied Geophysics, Faculty of Geology and Prospecting*