

УДК 551.3.051+ 62-62

Г.Б. Рязанцев¹, В.Г. Мнацаканян², В.И. Мысливец³, Л.М. Шипилова⁴**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВ В ДОННЫХ ИЛАХ АЗОВСКОГО МОРЯ**

Изложены данные о поступлении органического вещества в Азовское море, содержании его во взвеси; представлены данные о химическом составе донных илов; рассмотрен состав выделяемого илами биогаза. Охарактеризованы геоморфологическое положение Белосарайского залива и отмечены границы накапливающихся в нем илов. Сделан вывод, что биогаз из илистых отложений Азовского моря может быть включен в альтернативный энергобаланс. Результаты исследований важны для понимания проблем перехода на биоэнергетику в будущем и представляют интерес для компаний топливно-энергетического комплекса.

Ключевые слова: Азовское море, донные илы, органическое вещество, биогаз, природные условия.

Введение. Проблема возобновляемых источников энергии стоит очень остро перед всеми промышленными странами. Один из таких источников — газ, содержащийся в донных илах многих водоемов, в том числе в Азовском море. Согласно принятой точке зрения этот газ имеет биогенное происхождение; источником газа служит органическое вещество донных осадков. Статья посвящена условиям образования и накопления биогенных газов в илах Азовского моря.

В Азовском море известно несколько месторождений природного газа глубинного происхождения. Однако промышленная добыча углеводородов из глубинных слоев всегда сопряжена с экологическим риском для окружающей среды. Между тем существуют природные предпосылки для получения альтернативного источника энергии — биогаза из донного ила. Особенности моря — мелководность и хорошая прогреваемость — способствуют бурному размножению планктона.

Постановка проблемы. Генерация биогаза подчинена пространственным и временным закономерностям, приурочена к илистым осадкам, площадь которых изменяется во времени. Во времени наблюдается изменчивость процессов, определяющих биопродуктивность и объем генерации биогенного газа в осадках. Квазициклический характер носят изменения водного речного стока, поступление биогенных веществ в твердом и растворенном виде, приток соленых черноморских вод, некоторые изменения видового состава организмов. Таким образом, выяснение природных условий генерации донных газов весьма актуально.

Биогаз — смесь газов. Его основные компоненты: метан CH_4 (55–70%) и углекислый газ CO_2

(28–43%), в очень небольшом количестве присутствуют и другие газы, например сероводород H_2S [Баагер и др., 1982].

В задачи исследований входила геолого-геоморфологическая характеристика современных условий осадконакопления, а также установление и выяснение мощности газонасыщенных илов, определение химического состава газа донных отложений, выяснение условий возможной подпитки отложений газом глубинного происхождения.

Материалы и методы исследований. Основой для работы послужили полевые материалы авторов, лабораторное определение химического состава газов и содержания органического вещества в илистых отложениях, наблюдения за динамикой природных процессов, обобщение литературных материалов. Наблюдения за динамикой природных процессов на северном побережье Азовского моря проводятся с 1997 г. С 2010 г. В Белосарайском заливе оконтуривали границы илистых отложений, отбирали пробы и определяли содержание органического вещества (ОВ) в илах, проводили специальные наблюдения за процессами генерации биогаза, изучали химический состав газа, выделяемого из донных отложений до его подъема на поверхность, разрабатывали варианты его наиболее целесообразной утилизации, для чего необходимы представления о хронологической структуре процессов генерации биогаза.

Пробы донного ила отобраны в трех обстановках седиментации — у уреза воды и с поверхности дна на глубине 0,5 и 1 м [Волошин и др., 2011]. Выполнена ИК–Фурье-спектроскопия биогаза из донного ила (прибор “BrukerTensor 27”, диапазон измерения 4000–650 cm^{-1} , разрешение 4 cm^{-1}). Для

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии, науч. с.; e-mail: anis-mgu@rambler.ru

² Приазовский государственный технический университет, энергетический факультет, кафедра теплоэнергетики, аспирант; e-mail: mnacakanjan-vaag@rambler.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геоморфологии и палеогеографии, вед. науч. с.; e-mail: myslivets@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геоморфологии и палеогеографии, науч. с.; e-mail:

количественного определения содержания метана и углекислого газа в пробе биогаза использовали газовый хроматограф (фирма “Мета-Хром Кристаллюкс-4000М”, газ-носитель гелий, цеолитовый сорбент, диаметр колонки 0,53, длина 30 м).

Результаты исследований и их обсуждение. *Общая характеристика илистых отложений.* Особенность донных отложений Азовского моря — преобладание илов на большей части площади водоема, чему способствует общая морфология впадины моря: его полузамкнутый характер, преобладание глубины 11–13 м и повышение дна на 2 м в Керченском проливе. Илистые частицы, которые на открытых побережьях сносятся на большую глубину, здесь оказываются в седиментационной ловушке. Глинистый ил, в котором фракция размером <0,01 мм составляет >70%, занимает всю площадь аккумулятивной равнины моря (равнина Панова), заходя языками в Таганрогский, Темрюкский заливы северного побережья, а по ложбинам Бейсугской, Ачужевской и другим понижениям подходит к берегу. Ареал глинистых илов окружен полосой илистого алеврита (пелитовая фракция составляет 50–70%), а вблизи берега встречаются смешанные осадки — алевритово-илисто-песчаные, где каждой фракции содержится по 30–40%, и алевритово-илистый песок [Матишов, 2007; Польшин, 2009].

Визуально илы Азовского моря представляют собой черные, темно-серые и серые желеподобные осадки, цвет которых светлеет при увеличении содержания песчаных и алевритовых частиц. Они содержат большое количество органики, часто газонасыщены, пахнут сероводородом. В них встречаются раковины моллюсков; частицы псаммитовой размерности имеют терригенное происхождение или представляют собой раковинный детрит.

Поступление терригенного материала и его изменчивость. Терригенная составляющая илов поступает в море с речными наносами, в результате абразии берегов и дна, в ходе эолового переноса, в результате поступления материала грязевого вулканизма и при истирании пляжевого материала. Поступление терригенного материала после регулирования стока Дона и Кубани значительно снизилось. Кроме того, оно характеризуется сильной изменчивостью в результате проявления квазициклических колебаний соответствующих процессов. Так, сток наносов Дона до регулирования изменялся от 1,7 до 7,9 млн т, Кубани — от 5,17 до 14,3 млн т. После регулирования изменения составили для Дона от 315 тыс. т до 6 млн т, для Кубани — от 2,24 до 10 млн т. Поступление абразионного материала изменялось от 2 до 16 млн т, эолового от 3,8 до 40–50 млн т и более [Закономерности..., 2006; Мамыкина, Хрусталева, 1980]. Ю.П. Хрусталева и Ф.А. Щербаков в начале 70-х гг. XX в. оценивали общее поступление минеральных веществ в Азовское море в 51,17 млн т при значительном преобладании взвешенного материала над растворами.

Из них выносы Дона и Кубани составляли 36,7%, абразия берегов — 32,5%, размыв дна — 21,3%, эоловый привнос — 9,5% [Сорокина, 2006]. Поступление фракции <0,05 мм оценивается в 24,9 млн т, а фракции 0,1–0,05 мм — в 5,94 млн т. Доля терригенного материала (62,1%) значительно выше биогенного (37,9%, или 19,85 млн т) [Хрусталева, Щербаков, 1974].

Через 30 лет В.В. Сорокина [2006] подсчитала баланс терригенного материала в море. Она отметила уменьшение поступления терригенного материала в 2–3 раза, а речных наносов — в 5 раз. Объем материала, поставляемого в результате абразии в 1940–2000 гг., изменялся от 2 до 13 млн т. На фоне общего снижения количества абразионного материала его поступление в Восточное Приазовье за последние 25 лет увеличилось в 1,5 раза. Если в 1940–1952 гг. на дне моря ежегодно откладывался слой осадка мощностью 0,69 мм, то в 1987–2000 гг. он составил 0,25 мм/год. Темп накопления терригенных осадков составляет в Таганрогском заливе 600–800 г/м² в год, в кутовых частях заливов северного побережья 500 г/м² в год, в центральной части моря около 300 г/м² в год [Сорокина, 2006]. Таким образом, уменьшение поступления терригенного материала приводит к увеличению относительной доли биогенного источника.

Поступление органического вещества. Количество биомассы фитопланктона достигает в отдельные годы 270 г/м³, а бентоса — 313 г/м³. В общем балансе Азовского моря органическое вещество составляет 3,3 млн т; из них растворенного вещества около 2,8, а взвешенного — 0,5 млн т [Дацко, 1959]. Состав фитопланктона Азовского моря насчитывает 258 видов и разновидностей водорослей. В прибрежной части моря и лиманах обнаружено 174 вида микроводорослей. Биомасса фитопланктона в Азовском море составляет в среднем 3635 мг/м³ [Зенкевич, 1963]. В Азовском море среди организмов фитопланктона преобладают диатомеи (55% от всего количества), перидинеи (41,2%) и синезеленые водоросли (4,2%) [Закономерности..., 2006]. Обилию фитопланктона способствует вынос питательных солей фосфора, азота, кремнекислоты Доном и Кубанью как во взвешенной, так и в растворенной форме. В стоке Кубани взвешенного вещества больше (60%), чем в стоке Дона (40%). Благоприятна для фитопланктона также мелководность моря, способствующая не только его прогреваемости и освещенности воды (несмотря на невысокую прозрачность), но и возврату биогенных веществ из осадка обратно в водную толщу в результате перемешивания. Кроме того, полузамкнутый характер водоема способствует тому, что питательные вещества не выносятся на большую глубину, а накапливаются в море, отрицательно воздействуют и кислородные заморы, возникающие при отсутствии перемешивания и возникновении устойчивой стратификации.

Вследствие низкой солености в Азовском море распространены такие пресноводные синезеленые водоросли, как афанизоменон и анабена. Наряду с ними в большом количестве присутствуют чисто морские перидинеи (экзубиелла, пророцентрум, гленодиниум) и диатомовые (скелетонема, косцинодискус, ризосоления и хетоцерас). В течение года планктон испытывает два пика численности — в начале лета и в августе—сентябре. Во время весеннего цветения количество диатомовых достигает 7 г/м^3 , а во время осеннего количество перидиней доходит до 2 г/м^3 [Зенкевич, 1963].

Органическое вещество во взвеси. Литологический и химический облик осадков Азовского моря определяется не только механическим разделением взвеси в водной толще, но и очень большим участием морских организмов в седиментогенезе. Их роль состоит в продуцировании биогенной составляющей отложений, во фракционировании взвесей различной природы, фильтрации и адсорбировании организмами планктона и зообентоса пелагической и придонной взвеси [Хрусталева, 1999]. Истирание раковин моллюсков на пляжах служит одним из источников пелитоморфного кальцита. При этом отмечается невысокое (<10%) содержание CaCO_3 в глинистых илах. Продукты жизнедеятельности фитопланктона — ОВ и скелетные остатки преимущественно диатомовых, размерность которых не превышает $0,01 \text{ мм}$, — составная часть илистого осадка. По генетическому признаку во взвешенном ОВ выделяются целые створки и обломки морских планктонных водорослей, аллохтонный детрит, остатки зоопланктона, бактерий и органоминеральные сгустки, состоящие из глинистых минералов и продуктов распада водорослей [Хрусталева и др., 1982]. Характерно, что в отличие от терригенного материала, претерпевающего механическую дифференциацию, остатки фитопланктона присутствуют повсеместно независимо от глубины и удаленности от берега. Вместе с тем в процессе осаднения происходит их трансформация — механическое разрушение, растворение, минерализация; часть дошедшей до дна органики потребляется детритофагами и илоедами. В результате в ходе осаднения взвешенное ОВ испытывает глубокие биогеохимические превращения, приводящие к уменьшению крупности фракций [там же].

Органическое вещество в донных осадках. В минералогическом отношении пелитовая фракция донных осадков состоит из гидрослюды, монтмориллонита, каолинита, хлорита, встречаются также смектит, тонкодисперсный кварц, углефицированная органика. Алевритовая фракция состоит из угловатых зерен кварца, полевого шпата, чешуек хлорита и мусковита. Аутигенные минералы представлены гидротроилитом, пиритом, пелитоморфным кальцитом, аморфным кремнеземом [Геология..., 1974; Польшин, 2009].

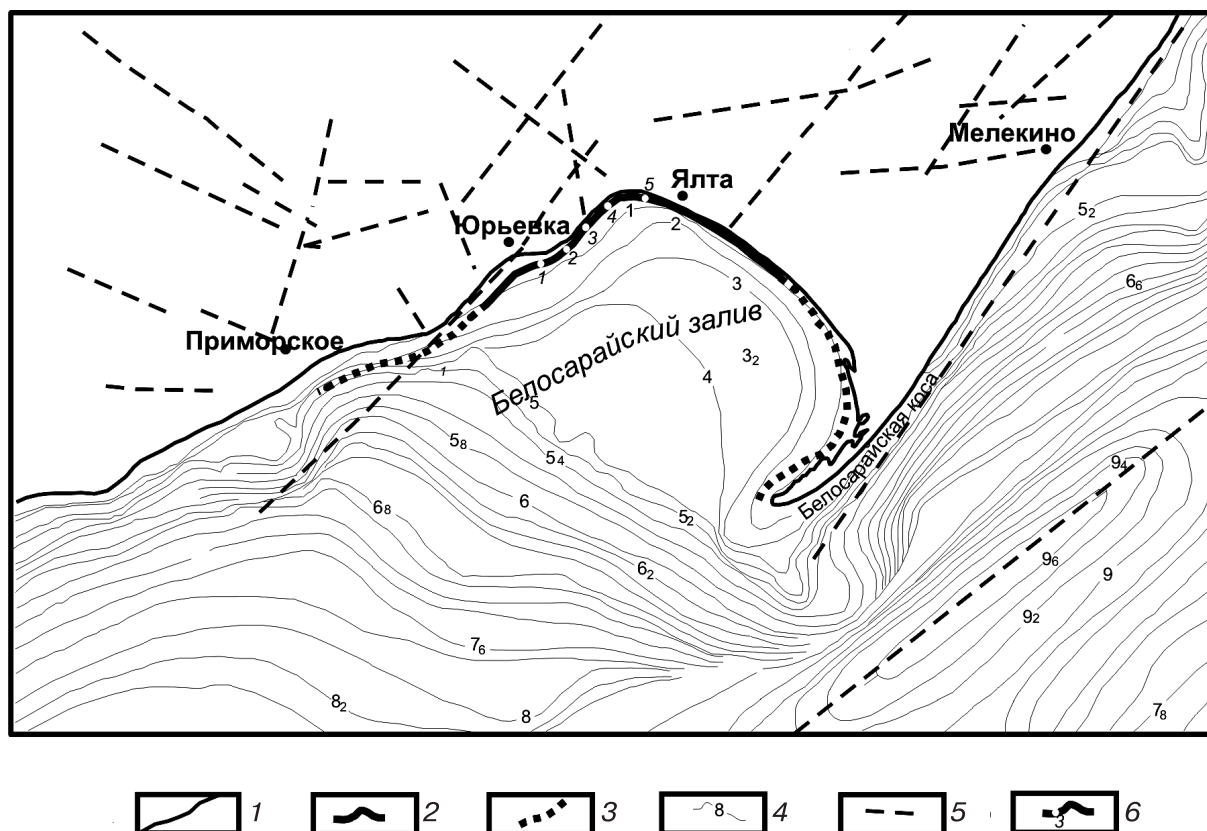
В цепочке планктон — взвесь — осадок происходят сложные изменения органического вещества. В частности, в процессе разложения оно обогащается органическим углеродом ($\text{C}_{\text{орг}}$) относительно азота и фосфора, в связи с чем ОВ поверхностного слоя донных осадков обеднено этими веществами. Концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках Азовского моря изменяется в пределах $0,23\text{--}3,63\%$, а органического вещества — от $0,39$ до $6,24\%$ [Дацко, 1959].

Большую часть органического вещества составляют битумоиды и гуминовые кислоты. Битумоиды — высокомолекулярные органические соединения, рассеянные в донных отложениях; их содержание варьирует от $0,15$ до $1,09\%$. Гуминовые кислоты — также высокомолекулярные органические соединения, образующиеся в осадках в результате химического и биохимического преобразования органического вещества животного и растительного происхождения, их содержание достигает в центральной части моря и в заливах $0,2\%$, а в устьях Дона и Кубани $0,5\%$ [там же].

Мощность отложений и скорость осадконакопления. Максимальных значений мощность наиболее молодых новоазовских отложений достигает в Таганрогском заливе — до $10\text{--}11 \text{ м}$, а также в зоне Индоло-Кубанского прогиба, в южной части моря, где она составляет $2\text{--}7 \text{ м}$. На большей части акватории мощность новоазовских отложений составляет $1\text{--}2 \text{ м}$. Скорость накопления осадков в районе Белосарайской косы варьирует от $0,82$ до $0,91 \text{ мм/год}$ [Геология..., 1974].

Рис.

Краткая характеристика Белосарайского залива. Залив представляет собой полузамкнутую акваторию с максимальной глубиной $4\text{--}5 \text{ м}$, отделенную от открытой части моря одноименной косой, входящей в систему так называемых кос азовского типа (рисунок). Северное побережье Азовского моря приурочено к южному ограничению Азовского блока Украинского щита и Северо-Азовскому прогибу. Кристаллические породы фундамента залегают здесь на небольшой глубине — в районе Белосарайской косы на 100 м ниже уровня моря [Геология..., 1974]. Фундамент разбит на блоки, разделяющие их разломы субширотного и северо-восточного направления контролируют не только долины рек, овраги, простирающиеся речных и морских террас, но и современные очертания берега [Солнечная..., 1979]. В частности, анализ картографического материала показывает, что побережье Белосарайского залива приурочено к крупному нарушению северо-восточного направления, поэтому не исключено поступление природного газа в ходе глубинной дегазации. Однако состав газов из меловых, юрских и палеозойских отложений, по данным изучения глубоких скважин, в зоне Ново-Украинского разлома имеет следующий состав (%): CO_2 $1\text{--}30$, N_2 $25\text{--}98$, H_2 $14\text{--}7$, CH_4 $1\text{--}40$ [Альбов, 1972], что сильно отличается от состава биогаза и требует дальнейшего изучения.



Картосхема Белосарайского залива: 1 — береговая линия; 2 — граница илов четкая; 3 — граница илов нечеткая; 4 — изобаты; 5 — тектонические нарушения; 6 — точки отбора проб донного ила. Изобаты проведены через 0,2 м, в пределах залива — через 1 м

Большую роль играют квазициклические процессы развития берегов Азовского моря. На фоне продолжающегося эвстатического подъема уровня моря отмечается чередование аккумуляции и размыва кос, баров в дельтах рек (например, Кубани), пляжей и других аккумулятивных форм. Цикличность процессов происходит с разной периодичностью; один из проявляющихся циклов составляет 30–35 лет. Однако в целом эти колебания имеют более сложный характер и состоят из ряда гармоник. Это определяет развитие берегов с переменным режимом. Можно предполагать, что такой же характер имеют процессы накопления ила и генерации биогаза.

Результаты исследований и их обсуждение. Вследствие чрезвычайной мелководности и низкой солености (в среднем около 11,5‰) на Азовском море ежегодно наблюдается бурное размножение фитопланктона (цветение воды), основного поставщика органического вещества в донные осадки. В отдельные годы вся вода в мелководных и хорошо прогретых заливах представляет собой сплошную зеленую киселеобразную массу. На процессе захоронения ОВ (прежде всего планктонного) сказываются мелководность, интенсивное перемешивание вод, особый кислородный режим, хорошая прогреваемость вод, большая масса терригенного материала. Все это приводит к быстрому разложению в первую очередь планктонного органического вещества. Поэтому, несмотря на чрезвычайную

биопродуктивность (одна из самых высоких в мировых водоемах на единицу площади), лишь небольшая часть ОВ долговременно захоранивается в осадках.

В летнее время воды Азовского моря прогреваются у берегов до 30–31 °С, а в средней части моря — до 25–26 °С [Зенкевич, 1963], зимой же температура опускается ниже нуля. Вследствие мелководности воды Азовского моря хорошо перемешиваются, соленость и температура не изменяются от поверхности до дна, поэтому кислород присутствует в достаточном количестве во всей толще воды. Но если перемешивание затормаживается, что бывает летом в жаркую и безветренную погоду, может происходить катастрофический замор из-за того, что верхний сильно прогретый и несколько опресненный слой становится легче лежащих глубже слоев, а волнение и ветер, которые перемешивают воду, отсутствуют.

Дно Азовского моря плотно заселено организмами, а грунты содержат очень большое количество ОВ. При отсутствии перемешивания и поступления кислорода в придонные слои имеющийся там кислород быстро исчезает, процессы разложения обильного органического вещества обуславливают образование сероводорода, тем более что в грунтах повсеместно присутствует *Microspira aestuarii*, восстанавливающая сульфаты и способствующая образованию H_2S . В результате граница восстановительной зоны поднимается над грунтом, придонные

слои воды лишаются кислорода, заражаются сероводородом, и донная фауна иногда на большом пространстве нацело погибает, что увеличивает сероводородное брожение. Первый же ветер, а тем более шторм перемешивает воду и ликвидирует явление замора.

В Азовском море илистые осадки занимают не только центральную его часть, но и береговую зону с глубиной 2–3 м, хотя волновое движения у дна там достаточно интенсивное. Смещение границы илов с больших глубин непосредственно в прибреговую зону, по-видимому, является результатом изменившихся гидродинамических условий. Мощность современных илистых отложений в акватории Белосарайского залива в некоторых местах превышает 5–6 м (в среднем ~4,5 м). Анализ образцов ила показал, что основную долю составляют алюмосиликаты. Среди элементов преобладают кремний, алюминий, железо, кальций и калий.

Химический состав вырабатываемого биогаза до его подъема на поверхность представлен в табл. 1. Обращает на себя внимание высокое содержание углекислого газа и присутствие сероводорода. Анализ проб газа, взятых с поверхности воды, показал, что газ бесцветный, прозрачный, без запаха, горючий; результаты ИК–Фурье-спектроскопии показывают отсутствие сероводорода. По результатам хроматографического анализа установлено, что метана в образцах биогаза содержится от 80 до 93%, что значительно выше, чем в обычных образцах биогаза из метантенков. Содержание углекислого газа (~7%) указывает на значительное его растворение в морской воде даже на небольшой глубине.

Таблица 1

Химический состав газа, отобранного у дна

Состав первичного донного газа	%
CH ₄	63
CO ₂	33
H ₂ S	2
NH ₃	1
H ₂	1

Слой морской воды толщиной >1 м практически полностью очищает биогаз от сероводорода и значительно снижает концентрацию углекислого газа в нем. Полученные результаты дают возможность сделать вывод о том, что выделяемый в атмосферу биогаз из донных илов Азовского моря по химическому составу идентичен повсеместно используемому очищенному природному газу. Этот факт позволяет сделать вывод о возможности и целесообразности использования биогаза Азовского моря в качестве частичной альтернативы природному газу.

Интенсивность выделения биогаза и его химический состав, в частности количество CH₄, напрямую зависят от исходного сырья, т.е. донного

ила, а точнее от его органической составляющей. С целью определения количества органического вещества были взяты 5 проб донного ила, результаты анализа которых приведены в табл. 2. Как видно из полученных данных, наличие органического остатка в прибрежном иле весьма высоко — 7–14%, что в несколько раз выше, чем содержание органического остатка в отдаленных от берега участках моря (2–3%). Такая разница объясняется небольшой глубиной у берега, а также присутствием планктона и других органических веществ, приносимых волнами. Полученные данные позволяют сделать предположение, что биогаз в прибрежной зоне выделяется интенсивнее, чем в отдаленных участках акватории.

Таблица 2

Содержание органического вещества в прибрежном иле Азовского моря

Номер пробы	Пункт отбора	Координаты		Зольность, %	Органи-ка, %
		с.ш.	в.д.		
1	Юрьевка	46°56,549'	37°13,171'	85,71	14
2	Н. Ялта	46°57,046'	37°14,501'	93,23	7
3	Н. Ялта	46°56,900'	37°15,159'	93,00	7
4	Ялта	46°56,617'	37°16,041'	89,70	10
5	Ялта	46°56,401'	37°16,589'	90,17	10

Выводы:

— под воздействием анаэробных бактерий (археев) происходит процесс биологического разложения органических илов, что сопровождается среди прочего выделением биогаза. Установлено, что донные иловые отложения выделяют в атмосферу биогаз со средним содержанием метана 90%. По предварительным оценкам, вся акватория Азовского моря может выделять около 100 млрд м³ метана в год;

— показано, что природные условия мелководных заливов Азовского моря способствуют образованию биогаза. Содержание органического вещества в прибрежном иле достигает 7–14% по сравнению с 2–3% вдали от берега;

— выявлено высокое содержание метана (> 90%), низкое углекислого газа (<10%), практически полное отсутствие сероводорода при отборе газа с поверхности воды при глубине >1 м. Таким образом, происходит естественная очистка и концентрирование биометана (за счет более высокой растворимости H₂S, NH₃, CO₂, чем CH₄) при прохождении через морскую воду;

— подпитка газом глубинного происхождения маловероятна, о чем свидетельствует сравнение данных о химическом составе глубинного и поверхностного газа. Биогаз из илистых отложений Азовского моря может быть включен в альтернативный энергобаланс. Результаты исследований могут представлять интерес для предприятий топливно-энергетического комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Альбов С.В.* О гидрогеохимии Сиваша и Перекопских озер // Литология и полезные ископаемые. 1972. № 1. С. 83–87.
- Albov S.V. O gidrogeohimii Sivasha i Perekopskih ozer [About hydrogeochemistry Sivash and lakes of Perekop region], Lithologiya i poleznyie iskopaemye, 1972, no 1, pp. 83–87 (in Russian).
- Баадер В., Доне Е., Бренндерфер М.* Биогаз: теория и практика. М.: Колос, 1982. 148 с.
- Baader V., Done E., Brennderfer M. Biogaz: teoriya i praktika [Biogas: Theory and Practice], M.: Kolos, 1982, 148 p.
- Волошин В.С., Мнацаканян В.Г., Рязанцев Г.Б., Федосов А.В., Хасков М.А.* Исследование биогазовой продуктивности донного ила Азовского моря. Мариуполь: Вестн. ПГТУ. Сер. Тех. науки. 2011. С. 261–265.
- Voloshin V.S., Mnatsakanyan V.G., Ryazantsev G.B., Fedosov A.V., Haskov M.A. Issledovanie biogazovoy produktivnosti donnogo ila Azovskogo moray [Research biogas productivity bottom silt of the Azov Sea], Mariupol, Vestnik PGTU, Ser. Teh. Nauki, 2011, pp. 261–265 (in Russian).
- Геология Азовского моря / Отв. ред. Е.Ф. Шнюкова.* Киев: Наукова думка, 1974. 248 с.
- Geologiya Azovskogo moray, Otv. red. E.F. Shnyukova [Geology of the Sea of Azov, Ed. by E.F. Shnyukova], Kiev, Naukova Dumka, 1974, 248 p. (in Russian).
- Дацко В.Г.* Органическое вещество в водах южных морей СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 212 с.
- Datsko V.G. Organicheskoe veshchestvo v vodah yuzhnyih morey SSSR [Organic matter in the waters of the southern seas of the USSR], Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1959, 212 p. (in Russian).
- Закономерности экосистемных процессов в Азовском море.* М.: Наука, 2006. 304 с.
- Zakonomernosti ekosistemnykh protsessov v Azovskom more [Patterns of ecosystem processes in the Azov Sea], Moscow: Nauka, 2006, 304 p. (in Russian).
- Зенкевич Л.А.* Биология морей СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 740 с.
- Zenkevich L.A. Biologiya morey SSSR [Biology of the USSR seas], Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1963, 740 p. (in Russian).
- Мамыкина В.А., Хрусталева Ю.П.* Береговая зона Азовского моря. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1980. 176 с.
- Mamykina V.A., Hrustalev Yu.P. Beregovaya zona Azovskogo moray [The coastal zone of the Azov Sea], Rostov n/D: Izdatel'stvo Rostovskogo Universiteta, 1980, 176 p. (in Russian).
- Матишов Г.Г.* Карта донных отложений Азовского моря. Ростов-н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2007. М-б 1:500 000.
- Matishov G.G. Karta donnykh otlozheniy Azovskogo moray [Map of sediments of the Azov Sea], Rostov n/D: Izdatel'stvo YuNTs RAN, 2007, Scale 1:500 000 (in Russian).
- Польшин В.В.* Донные отложения позднего голоцена Азовского моря // Геология, география и экология океана. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. С. 269–272.
- Polshin V.V. Donnyie otlozheniya pozdnego golotsena Azovskogo morya, Geologiya, geografiya i ekologiya okeana [The sediments of the Late Holocene Sea of Azov, Geology, geography and ecology of the ocean], Rostov n/D: Izdatel'stvo YuNTs RAN, 2009, pp. 269–272 (in Russian).
- Собакарь Г.Т.* Разломная тектоника и магматизм Северного Приазовья // Геофизический журн. 1981. Т. 3, № 1. С. 70–73.
- Sobakar' G.T. Razlomnaya tektonika i magmatizm Severnogo Priazovya [Fault tectonics and magmatism of the Northern Azov region], Geofizicheskiy Journal, 1981, V. 3, no 1, pp. 70–73 (in Russian).
- Солнечная энергетика:* М.: Мир, 1979. 390 с.
- Solnechnaya energetika [Solar energetics], Moscow: Mir, 1979, 390 p. (in Russian).
- Сорокина В.В.* Особенности терригенного осадконакопления в Азовском море во второй половине XX века: Автореф. канд. дисс. Ростов н/Д, 2006. 23 с.
- Sorokina V.V. Osobennosti terrigennoy osadkonakopleniya v Azovskom more vo vtoroy polovine XX veka [Features terrigenous sedimentation in the Azov Sea in the second half of the XX century], PhD autoreferat, Rostov n/D: Rostov University, 2006, 23 p. (in Russian).
- Хрусталева Ю.П., Клунникова Л.З., Мирзоян И.Я.* Количественное распределение и основные типы взвеси Азовского моря // Лавинная седиментация в океане. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1982. С. 95–118.
- Hrustalev Yu.P., Klunnikova L.Z., Mirzoyan I.Ya. Kolichestvennoye raspredelenie i os-novnyie tipyi vzvesi Azovskogo moray, Lavinnaya sedimentatsiya v okeane [Quantitative distribution of the main types of suspension at the Sea of Azov, Avalanche sedimentation in the ocean], Rostov n/D, Izdatel'stvo Rostovskogo Universiteta, 1982, pp. 95–118 (in Russian).
- Хрусталева Ю.П., Щербakov Ф.А.* Позднечетвертичные отложения Азовского моря и условия их накопления. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1974. 152 с.
- Hrustalev Yu.P., Scherbakov F.A. Pozdnechetvertichnyie otlozheniya Azovskogo morya i usloviya ih nakopleniya [Late Quaternary sediments of the Azov Sea and the conditions of their accumulation], Rostov n/D: Izdatel'stvo Rostovskogo Universiteta, 1974, 152 p. (in Russian).
- Хрусталева Ю.П.* Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. 286 с.
- Hrustalev Yu.P. Osnovnyie problemy geohimii sedimentogeneza v Azovskom more [The main problems of geochemistry of sedimentation in the Azov Sea], Apatity, KNTs RAN, 1999, 286 p. (in Russian).

G.B. Ryazantsev, V.G. Mnatsakanyan, V.I. Myslivets, L.M. Shipilova

**BACKGROUND OF GAS FORMATION IN THE BOTTOM MUD
OF THE AZOV SEA**

Input of organic matter into the Azov Sea and its accumulation in suspended matter and bottom sediments are discussed. The anaerobic bacteria (Archaea) decompose the organic mud and the biogas is emitted. If the depth exceeds 1 m gas samples from water surface have high concentration of methane (more than 90%), low concentration of carbon dioxide (below 10%) and practically no sulphurated hydrogen. Thus the natural purification and concentration of bio-methane take place while it passes through the sea water (due to higher dissolution of H_2S , NH_3 and CO_2 as compared with CH_4). Total output of methane from the Azov Sea surface is preliminary estimated at about 100 billion m^3 per year. Natural conditions of shallow bays of the sea are favorable for biogas production. The coastal mud has 7 to 14% of organic matter, while in the open sea its concentration is 2 to 3%. Inflow of gas from the deep layers is hardly possible, because chemical parameters of the surface and deep-earth gas are different. The biogas from the mud sediments of the Azov Sea could become a part of the alternative energy balance.

Key words: organic matter, suspended matter, bottom sediments, biogas, the Azov Sea.