



УДК: 550.42

**В. Н. Егоров**<sup>1</sup>, акад. НАНУ, д. б. н., гл. н. с., **Н. В. Пименов**<sup>2</sup>, д. б. н., зам. дир.,  
**Т. В. Малахова**<sup>1</sup>, м.н.с., **Т. А. Канапацкий**<sup>2</sup>, м.н.с., **Ю. Г. Артёмов**<sup>1</sup>, м.н.с.,  
**Л. В. Малахова**<sup>1</sup>, к. б. н., с.н.с.

<sup>1</sup> Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского Национальной академии наук Украины, Севастополь, Украина

<sup>2</sup> Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского Российской академии наук, Москва, Россия

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАНА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ В МЕСТАХ СТРУЙНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ В АКВАТОРИИ СЕВАСТОПОЛЬСКИХ БУХТ

Измерено содержание метана и интенсивности микробных процессов круговорота углерода метана и серы в осадках акватории Севастополя. На площадке холодных сипов в Севастопольской бухте газовыделения обусловлены поступлением пузырькового метана в поверхностные горизонты илов из глубинных слоев осадочной толщи. Концентрация растворённого метана в придонной и поровой воде в этом районе, а также интенсивность метаноокисления в донных отложениях была выше, чем на фоновой станции. В Стрелецкой бухте высокое содержание растворённого метана в поверхностных илах обусловлено процессами метаногенеза в подстилающих глубинных слоях донных осадков, содержащих большое количество антропогенной неокисленной органики, что подтверждается высоким вкладом в продукцию метана ацетокластических метаногенов. В акватории Севастополя в поверхностных слоях донных отложений скорости процессов метаноокисления превышают интенсивность бактериального метаногенеза. Наибольшие скорости сульфатредукции выявлены в поверхностном окисленном слое осадков севастопольской акватории.

**Ключевые слова:** Чёрное море, гидроакустические наблюдения, метановые сипы, метанобразование, анаэробное окисление метана, сульфатредукция

Основными источниками поступления метана в водную среду являются газовые гидраты [8, 23], холодные сипы [6, 16], грязевые вулканы [9], бактериальный метаногенез [11, 17], а также залповые выбросы  $\text{CH}_4$  при геологических катаклизмах [20]. Расходная часть баланса метана в водной среде обеспечивается его поступлением в атмосферу [1, 21, 30] и окислением сообществом метанотрофных бактерий [4, 10, 25].

Чёрное море, по современным оценкам, является крупнейшим на земле метановым водоёмом [12]. Изучению биогеохимического цикла метана уделяется повышенное внимание в связи с тем, что по прогнозным оценкам в чёрноморской впадине сосредоточены большие ресурсы нефти и газа [12, 14, 19], его поступление в атмосферу оказывает в 20 раз большее воздействие на глобальный парниковый эффект чем  $\text{CO}_2$  [31], включение углерода метана в органическое вещество при метаноокислении

увеличивает трофность вод [12], а показатели генезиса метана могут использоваться в качестве поисковых признаков на морские углеводородные месторождения [17, 18, 27]. Дополнительная актуальность изучения метановой проблемы обусловлена необходимостью экологического сопровождения разрабатываемых проектов добычи углеводородов со дна Чёрного моря.

Впервые струйные газовыделения, классифицируемые как холодные метановые сипы, в акватории Севастополя были обнаружены в 2005 г. [5]. В последующих исследованиях география локализации холодных сипов была расширена, сделаны оценки химического состава газов, определен генезис метана, получены характеристики его вертикального распределения в толще донных осадков, а также определены сезонные тренды изменения концентрации метана в водной среде и приводном слое атмосферы [7, 28]. В связи с расположением в непосредственной близости площадок струйных газовой-

делений и районов с разной интенсивностью бактериальных метанотрофных процессов Севастопольская морская акватория оказалась наиболее удобной для изучения биогеохимических характеристик распределения метана в воде и донных осадках.

Целью настоящей работы было определение содержания метана в воде и толще донных отложений на площадках локализации холодных сипов и в смежных районах акватории Севастополя, а также количественная оценка роли метанотрофных

микроорганизмов в процессах его трансформации.

**Материал и методы.** Полевые исследования проводились 7 октября 2011 г. с катера «Антарес», оборудованного мобильным акустическим комплексом в составе эхолота SeaChirter 480 DF с приёмником GPS, гидроакустической антенны и универсального устройства крепления антенны на борту судна. На первом этапе работ была выполнена гидроакустическая съёмка акватории (рис. 1).

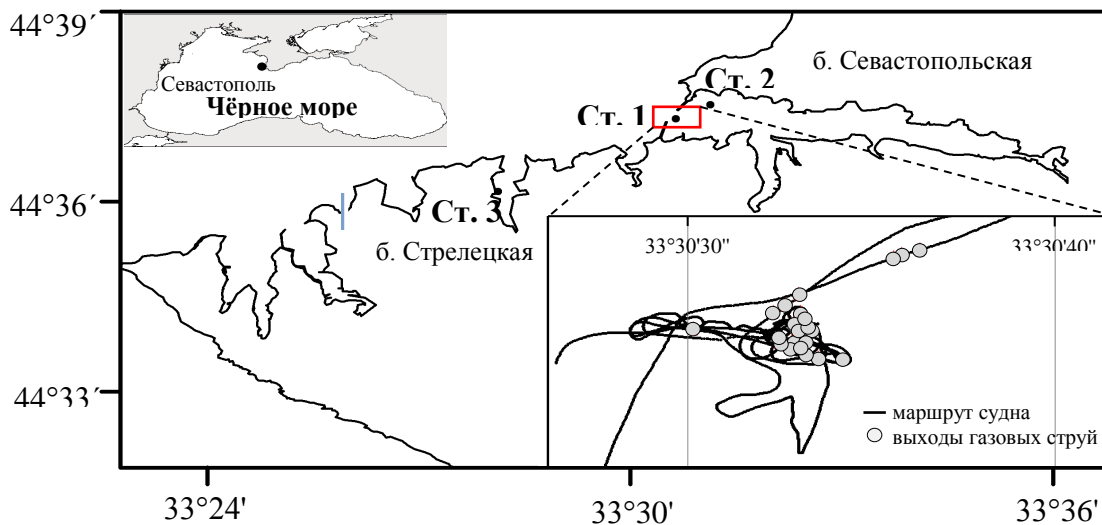


Рис. 1 Схема района работ и станции отбора проб. На масштабированной вставке отмечен трек следования судна, обнаруженные газовые сипы на ст.1 и фоновая ст. 2

Fig. 1 Schematic map showing the position of the study areas and investigated stations. The detailed map shows track of the vessel, as well as gas seepages at st. 1 and the location of st. 2 (background)

Выходные данные эхолота (полные профили уровня обратного рассеяния на частоте 200 кГц, а также показания GPS) регистрировались в двоично-цифровом виде на флеш-карту и обрабатывались с использованием программы визуализации эхограмм SonarViewer V2.1.2 и пакета анализа акустической информации WaveLens [22]. Выходы струйного газа детектировались по наличию на эхограммах характерных участков повышенного уровня звукорассеяния, которые принято называть «газовыми факелами». По результатам эхолотного зондирования были выбраны три станции для отбора проб придонной воды и осадков: ст. 1 (рис. 1) – в зоне выявленных газовых факелов; ст. 2 (44°37.530 с.ш.; 33°31.137 в.д.) – на расстоянии около 770 м от ст. 1 (выбрана как фоновая, поскольку газовых факелов здесь не обнаружено); ст. 3 (44°36.166 с.ш.; 33°28.120 в.д.) – в Стрелецкой бухте, подверженной повышенному антропогенному воздействию. Отбор

проб воды и поверхностных донных осадков вблизи метановых сипов на ст. 1 проводился водолазом, на ст. 2 и ст. 3 – геологическим пробоотборником, позволяющим отбирать поверхностный слой донных осадков (до 50 см) без нарушения структуры и придонную воду. Для оценки гидрологических характеристик водной среды измеряли температуру, плотность и солёность *in situ* морской воды с использованием CTD-зонда SD204 (SAIV A / S, Norway). Содержание метана в придонной воде и донных отложениях измеряли методом фазово-равновесной дегазации [2], известным как "headspace analysis". Содержание метана в газовой фазе определяли на газовом хроматографе Кристалл 2000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Погрешность метода не превышала 5 %.

Иловые воды получали центрифугированием осадков при 8000 об/мин в течение 10 мин на центрифуге ЦУМ-1 (Россия). Величину общей щёлочности поровых вод определяли титрованием с использованием стандартного набора реактивов "Merck" (Германия). Содержание сульфат-иона в поровых водах осадков измеряли на ионном хроматографе «Стайер» (Россия), содержание  $C_{орг}$  в осадках – на анализаторе TOC-Vcph фирмы «Shimadzu» (Япония) с приставкой SSM-5000A.

Скорости микробных процессов определяли радиоизотопным методом с использованием  $^{14}C$  и  $^{35}S$  субстратов. 3 мл осадка из соответствующего горизонта помещали в пластиковые шприцы объёмом 5 мл с обрезанным концом, который затем закрывали пробкой из газонепроницаемой бутиловой резины. Через пробку в пробу вносили 0.2 мл радиоактивно меченого субстрата и инкубировали в холодильнике при температуре 10 – 12°C в течение 1 – 2 сут. Затем пробы фиксировали 0.5 мл двумолярного раствора КОН и транспортировали в стационарную лабораторию. Дальнейшую обработку

проб проводили по [25, 26]. При определении скорости метаноокисления (МО) использовали  $^{14}C$  метан, растворённый в дегазированной дистиллированной воде. В пробу осадка вносили 1 мкКи  $^{14}C$ -метана. Скорость сульфатредукции (СР) определяли с использованием  $^{35}S$ -сульфата (10 мкКи на пробу). Контролем служили пробы, фиксированные щёлочью и выдержанные в холодильнике в течение 6 ч до внесения меченого субстрата.

**Результаты.** При хождении судна галсами (рис. 1) в районе ст. 1 выходы струйного газа детектировали по наличию на эхограммах характерных участков повышенного уровня звукорассеяния. На ходу судна газовые факелы имели вид, показанный на рис. 2 слева, а в дрейфе отдельные всплывающие пузырьки регистрировались в виде наклонных линий (рис. 2, справа). Всего в ходе эхо-съёмки Севастопольской бухты в районе ст. 1 на площади около 500 м<sup>2</sup> выявлено 23 газовых факела (табл. 1)

Табл. 1 Локализация метановых сипов в районе станции 1  
Table 1 Location of methane seeps at station 1

Номер п/п	Время местное	Широта сев.	Долгота вост.	Глубина, м
1	9-54	44°37.315	33°30.629	18.0
2	9-57	44°37.331	33°30.514	18.1
3	10-04	44°37.318	33°30.636	17.7
4	10-04	44°37.316	33°30.648	17.6
5	10-04	44°37.316	33°30.652	17.7
6	10-05	44°37.314	33°30.658	17.5
7	10-07	44°37.311	33°30.645	17.7
8	10-12	44°37.314	33°30.655	17.6
9	10-15	44°37.321	33°30.662	17.7
10	10-18	44°37.301	33°30.669	17.6
11	10-18	44°37.331	33°30.673	17.8
12	10-18	44°37.335	33°30.666	17.8
13	10-18	44°37.334	33°30.653	17.9
14	10-23	44°37.350	33°30.661	18.1
15	10-23	44°37.343	33°30.653	18.1
16	10-31	44°37.322	33°30.656	18.0
17	11-23	44°37.296	33°30.684	17.3
18	12-21	44°37.350	33°30.624	17.9
19	12-21	44°37.358	33°30.637	17.8
20	12-21	44°37.370	33°30.657	18.0
21	13-11	44°37.423	33°30.822	16.7
22	13-11	44°37.417	33°30.798	17.0
23	13-11	44°37.414	33°30.787	17.1

Анализ трендов от всплытия газовых пузырьков на эхограмме (рис. 2, справа) показал, что у подавляющего большинства траекторий угол наклона линий на начальном участке

зал, что у подавляющего большинства траекторий угол наклона линий на начальном участке

(у дна) был выше, чем на конечном (у поверхности воды). Данные исследования газообмена метановых пузырьков с применением методов математического моделирования [22] свидетельствовали, что подобный характер траекторий свойственен содержащим летучий газ мелким пузырькам, которые быстро растворяются.

По мере движения к поверхности моря пузырьки уменьшались в объеме вплоть до полного исчезновения, однако часть из них достигала атмосферы. По начальным участкам траекторий на эхограммах были оценены скорости подъема пузырьков (табл. 2), использованные для определения их размеров.

Табл. 2 Оценки скорости всплытия пузырьков газа по результатам гидроакустического сканирования  
Table 2 Estimation of the gas bubbles ascent rate from acoustic echosounding data

Начальная глубина интервала сканирования, м	Конечная глубина интервала сканирования, м	Интервал времени сканирования, мс	Скорость всплытия пузырьков, см/с
17.8	16.0	6195	29.1
17.2	14.4	11805	23.7
17.0	15.4	7605	20.4
17.4	16.4	3795	28.5
16.3	15.5	2995	26.0

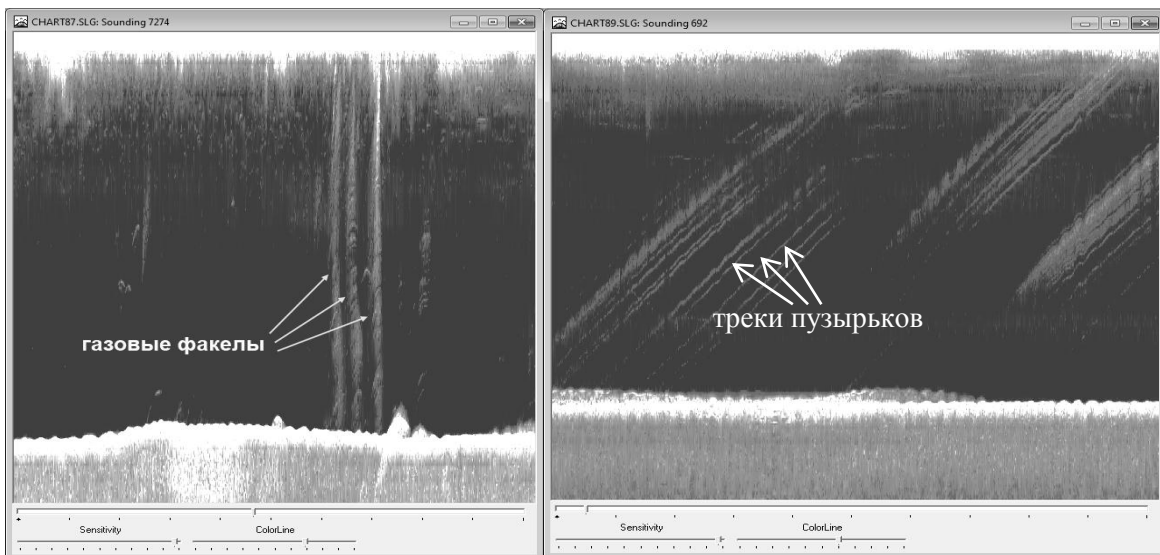


Рис. 2 Газовые факелы на эхограмме, полученной гидроакустическим комплексом SeaCharter 480 DF на ходу (слева) и в дрейфе судна (справа)

Fig. 2 Echograms of the gas flares from seep site, obtained using SeaCharter 480 DF: in motion (left) and in drift (right)

Результаты гидроакустических наблюдений последних лет [22, 29] показали, что скорость всплытия пузырьков зависит от их чистоты. При подъёме с больших глубин пузырьки сорбируют на своей поверхности частицы взвесей и поэтому скорость их всплытия замедляется. При всплытии с глубин до 20 м время контакта пузырьков с водной фазой не превышало одной минуты, в течение которой сорбцией взвесей на их поверхности можно

было пренебречь. Поэтому нами применена гистограмма скоростей всплытия чистых пузырьков в зависимости от диаметра [29]. Её использование показало, что в акватории ст. 1 газовая разгрузка дна обеспечивалась пузырьками диаметром 1.1 – 1.3 мм. Из-за малых размеров пузырьков на фоне малой прозрачности вод струи газа от дна к поверхности водолазом визуально не регистрировались. Поэтому отбор проб донных отложений на сипах корректиро-

вался для водолазных работ по результатам гидроакустических наблюдений.

Гидроакустическая съёмка показала, что в районе ст. 2 (см. рис. 1) а также на ст. 3, расположенной в акватории Стрелецкой бухты, пузырьковой газовой разгрузки дна не наблюдалось.

На ст. 1 и ст. 2 профили вертикального распределения температуры, солёности и условной плотности воды в интервале глубин от поверхности до 11 м глубины отличались от гидрохимической структуры воды на ст. 3 (рис. 3). Профили температуры вод на ст. 1 и 2 прак-

тически совпадали, а различие солёности и условной плотности воды на этих двух станциях отражало степень отклонения мест их локализации от струи опреснённых вод, впадающих в Севастопольскую бухту из реки Чёрная. В целом, термохалинная обстановка в придонных слоях воды на всех трёх станциях практически не отличалась. Однако в придонной воде на ст. 1 концентрация метана составляла 1.65, на ст. 2 – 0.9, а на ст. 3 – 2.4 мкл л<sup>-1</sup>, что свидетельствовало о различии метановой разгрузки дна в этих районах.

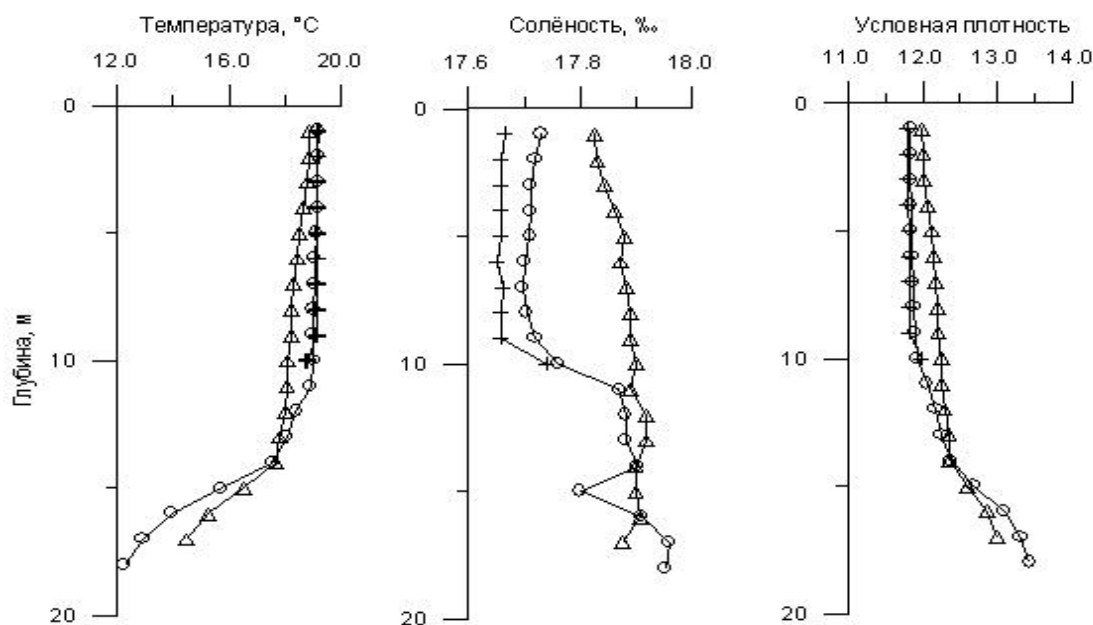


Рис. 3 Профили вертикального распределения температуры, солёности и условной плотности ( $\sigma_t$ ) воды на ст. 1 (○), ст. 2 (+) и ст. 3 (Δ)

Fig. 3 Vertical profiles of temperature, salinity, and relative density ( $\sigma_t$ ) distribution in the water column at st. 1 (○), st. 2 (+) and st. 3 (Δ)

Осадки на ст. 1 и ст. 2 по всей длине отобранных колонок были представлены глинистыми алевритами со значительной примесью песчаных зёрен. Верхний окисленный желтовато-коричневатый наилкок составлял не более 0.5 – 1 см, ниже (1 – 6 см) располагались серовато-жёлтые слабоокисленные осадки (Eh 25 – 70 мВ), глубже 6 см плавно переходившие в серые восстановленные илы с характерными чёрными стяжениями аморфных сульфидов железа (гидротролеит). Биогеохимические ха-

рактеристики донных осадков (табл. 3) показали, что общая щёлочность, концентрация сульфат-ионов и содержание  $C_{org}$  на ст. 1 и ст. 2 практически не отличались. Содержание сульфатов в поровых водах этих осадков закономерно уменьшалось при углублении в толщу осадка от 1.6 г·л<sup>-1</sup> на поверхности до 1.3 г·л<sup>-1</sup> на горизонте 11 – 20 см. На фоне некоторого уменьшения содержания сульфатов с глубиной колонки наблюдалось слабое увеличение общей щёлочности иловых вод (от 4 до 6 мМ). На

ст. 1 зафиксирован явный максимум содержания метана в подповерхностном горизонте (1 – 3 см), который более чем в 4 раза превышал

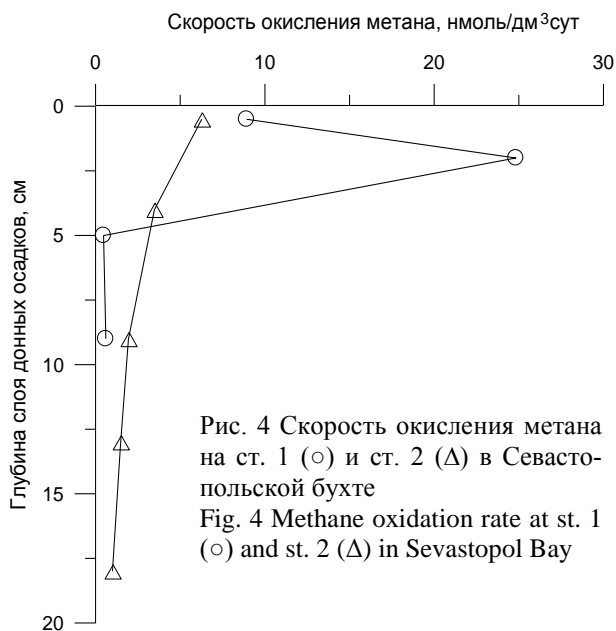
наибольшую концентрацию  $\text{CH}_4$ , измеренную в осадках ст. 2 (табл. 3).

Табл. 3 Химические характеристики донных осадков на исследуемых станциях 1 – 3  
Table 3 Chemical characteristics of bottom sediments at the investigated stations 1 – 3

Номер станции	Горизонт, см	Eh, мВ	$\text{CH}_4$ , мкмоль/дм <sup>3</sup> сырого ила	Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ , %	Содержание в иловых водах	
					Общая щёлочность (Alk), мМ	$\text{SO}_4^{2-}$ , мМ
Ст. 1	0-1	+110	0.66	1.76	4.5	17.28
	1-3	+70	3.11	1.48	5.5	16.54
	3-7	+15	0.86	0.87	6.5	15.35
	7-11	-30	1.28	1.52	5.3	14.44
Ст. 2	0-1	+100	0.47	1.31	4.3	17.00
	3-7	+25	0.53	—*	5.0	14.50
	7-11	-15	0.59	2.45	5.5	16.06
	11-15	-60	0.66	1.71	5.8	14.80
	15-21	-50	0.92	—	6.0	14.26
Ст. 3	0-1	+40	2.71	4.56	8.3	12.64
	1-3	-110	18.3	3.46	12.0	9.98
	3-7	-130	514	4.19	23.5	4.41
	7-11	-120	783	4.08	32.5	0.99
	11-17	-120	903	3.94	37.5	0.13

\* - измерения не проводили

Профили скоростей МО в осадках ст. 1 и 2 представлены на рис. 4.



В отличие от ст. 2, где скорость МО закономерно снижалась при углублении в осадочную толщу, в подповерхностных осадках района метановых сипов наблюдалась максимальная скорость этого процесса. Интенсивно-

сти микробного образования метана или метаногенерации (МГ) в исследованных илах Севастопольской бухты имели достаточно низкие значения и варьировали от 0.15 до 0.97 нмоль/(дм<sup>3</sup> сут) (табл. 4).

Наряду с измерениями скоростей МО и МГ в поверхностных осадках Севастопольской бухты нами определены также интенсивности СР – процесса, который в осадочных отложениях морских водоёмов играет ключевую роль в терминальных фазах разложения органического вещества (табл. 4). Разброс значений скоростей СР в осадках ст. 1 составил 17 – 38, в илах ст. 2 – 8.6 – 20 мкмоль/(дм<sup>3</sup> сут).

Донные осадки на ст. 3, расположенной в сильно загрязнённой Стрелецкой бухте [13], заметно отличались от ст. 1 и 2. Верхний окисленный слой, представленный оранжево-коричневыми алевро-пелитовыми илами, здесь составлял не более 0.5 – 0.7 см. Окисленные осадки подстилали сильно восстановленные темно-серые и чёрные алевро-пелитовые и пелитовые илы. Запах сероводорода отмечался по всей длине колонки глубже 5 см.

Табл. 4 Интенсивности микробиологических процессов в донных осадках исследуемых районов  
Table 4 Rates of microbiological processes (methane oxidation rate, microbial methane genesis, methane sulfate reduction)

Номер станции	Горизонт, см	Интенсивность микробиологических процессов		
		МО нмоль/(дм <sup>3</sup> сут)	МГ* нмоль/(дм <sup>3</sup> сут)	СР мкмоль/(дм <sup>3</sup> сут)
Ст. 1	0-1	8.93	0**	38.8
	1-3	24.8	0.187(22)	17.1
	3-7	0.47	0.297(6)	33.8
	7-11	0.60	0.150(8)	24.9
Ст. 2	0-2	6.27	0	21.1
	3-7	3.47	0.730(12)	13.3
	7-11	1.94	0.920(15)	20.0
	11-15	1.48	0.375(20)	11.8
	15-21	1.00	0.870(8)	8.63
Ст. 3	0-1	44.2	0	92.5
	1-3	337	56(83)	53.4
	3-7	14118	132(55)	66.0
	7-11	2035	578(60)	26.9
	11-17	1706	1234(62)	12.8

\* приведена сумма скоростей гидрогенотрофного и ацетокластического метаногенеза, в скобках дан процент ацетокластического метаногенеза от суммарного; \*\* 0 – скорость процесса достоверно не определена (<0.1 нмоль/(дм<sup>3</sup> сут)

Значения общей щёлочности иловых вод и содержание  $C_{орг}$  осадков этой станции были значительно выше, а концентрация сульфат-ионов в поровых водах имела намного больший градиент по глубине, чем на ст. 1 и 2 (табл. 3).

Резкое снижение содержания сульфатов при углублении в толщу осадка сопровождалось заметным увеличением содержания метана, которое на глубине 15 – 17 см достигало величины 0.9 ммоль дм<sup>-3</sup> (рис. 5).

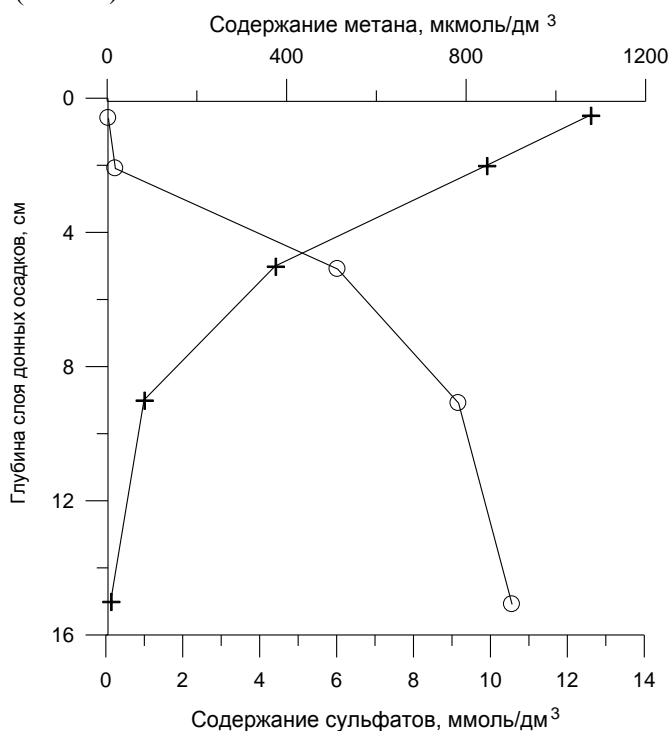


Рис. 5 Содержание метана (○) и сульфат иона (+) в донных осадках на станции 3 (Стрелецкая бухта)  
Fig. 5 Methane (○) and sulfate ion (+) content in the sediments at station 3 (Streletskaia Bay)

По сравнению с осадками станций Севастопольской бухты содержание метана в илах ст. 3 было почти на 2 порядка величин выше.

Профиль распределения скоростей процесса СР в осадках Стрелецкой бухты (рис. 6) с максимумом в верхних 3 см осадка типичен для обогащённых органическим веществом прибрежных илов с малым водообменом, где за счёт высоких интенсивностей деструкционных процессов окисленный слой отсутствует или составляет несколько мм.

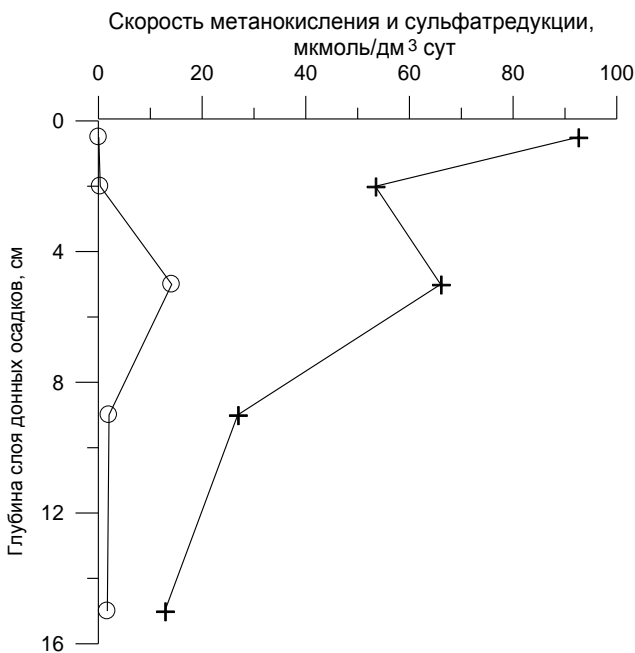


Рис. 6 Профили распределения скоростей метаноокисления (○) и сульфатредукции (+) в донных осадках станции 3 (Стрелецкая бухта)  
 Fig. 6 Profiles of methane oxidation (○) and sulfat reduction (+) rates in the sediments at station 3 (Streletskaya Bay)

Высокая скорость СР и, как следствие этого, быстрое истощение сульфатов в поровых водах способствует тому, что так называемая зона перехода от сульфатных к метановым илам («methane sulfate transition zone» - SMTZ) в осадках ст. 3 располагалась достаточно близко к поверхности, на глубине 4.0 – 4.5 см (рис. 5).

В поверхностном окисленном слое осадков ст. 3 скорость МО оказалась существенно ниже, чем в восстановленной зоне (рис. 6), где максимальная интенсивность процесса анаэробного окисления метана (АОМ) на горизонте 3 – 7 см составила 14 мкмоль/(дм<sup>3</sup> сут). Согласно современным представлениям, АОМ осуществляется консорциумом метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий в соответствии с реакцией  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$  [24], причём активность этого процесса обычно максимальна вблизи SMTZ, что и наблюдается в илах на ст. 3.

Интенсивность процесса микробного образования метана в осадках ст. 3 имела выраженную тенденцию увеличения с глубиной колонки (рис. 7). Следует также отметить, что по сравнению с осадками Севастопольской бухты в илах ст. 3 заметный вклад в продукцию метана вносят ацетокластические метаногены (от 60 до 83 %, табл. 4).

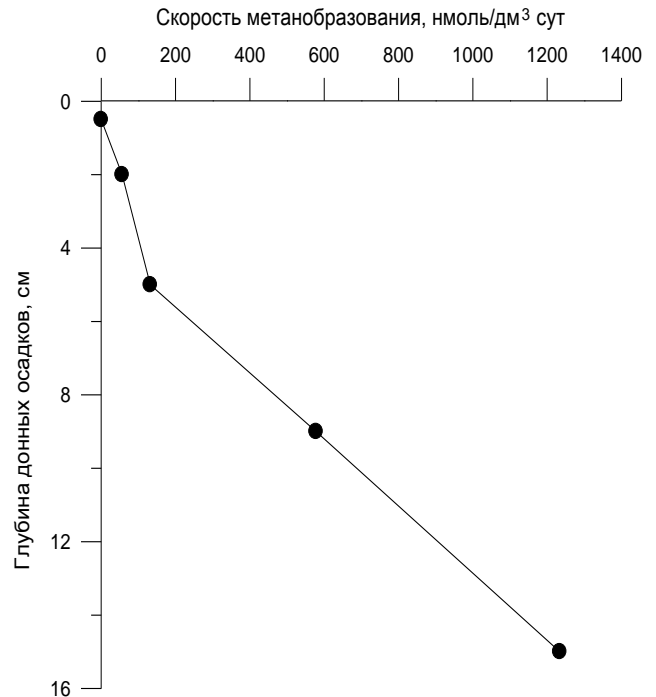


Рис. 7 Профиль распределения скорости метанообразования в донных осадках станции 3 (Стрелецкая бухта)  
 Fig. 7 Profile of methanogenesis rates in sediments at station 3 (Streletskaya Bay)

**Обсуждение.** Биогеохимические исследования мелководных осадков в прибрежных водах Севастополя показали, что содержание метана в придонной воде и в поверхностном слое осадочных отложений в сочетании с распределением активности метанотрофных микроорганизмов может быть хорошим индикатором выхода метановых сипов. Так, осадки ст. 1, расположенной в непосредственной близости от метанового сипа, практически не отличались по величинам общей щёлочности, Eh, содержанию сульфатов, интенсивностям МГ от



фоновой станции, находящейся от неё на расстоянии менее 1 км. Однако содержание метана в придонной воде и поверхностном слое осадочных отложений, а также интенсивность микробного МО здесь были существенно выше (табл. 3, рис. 4). Подобный профиль метана с максимумом в поверхностных горизонтах ранее уже отмечался при исследовании метановых сипов на шельфе Чёрного моря [25].

Расчёты суммарной интенсивности микробных процессов в верхнем 15-сантиметровом слое исследованных илов представлены в табл. 5. Более высокая суммарная интенсивность МО, обнаруженная на ст. 1,

подтверждает предположение об активизации сообщества метанотрофных микроорганизмов в районе выхода струйных газовыделений. Более высокая интегральная скорость МО по сравнению с МГ, наблюдаемая на ст. 1 и 2, указывает на то, что метан в поверхностные горизонты илов поступает из глубинных слоёв осадочной толщи. Не вызывает сомнения также и то, что наблюдаемый нами максимум концентрации  $\text{CH}_4$  в подповерхностных осадках ст. 1 является результатом проникновения метана, поступающего в составе струйных газовыделений, а не образуется на этих горизонтах сообществом метаногенных архей.

Табл. 5 Интегральная интенсивность микробиологических процессов, рассчитанная для верхних 15 см прибрежных осадков акватории г. Севастополя

Table 5 Integrated rates of microbiological processes, calculated for the upper 15 cm bottom sediments of Sevastopol coastal area

Номер станции	$\text{CH}_4$ -окисление, мкмоль/( $\text{m}^2$ сут)	$\text{CH}_4$ -образование, мкмоль/( $\text{m}^2$ сут)	Сульфатредукция, мкмоль S/( $\text{m}^2$ сут)
Ст. 1	0.65	0.03	4074
Ст. 2	0.45	0.08	2400
Ст. 3	721	78.9	6220

В расчёте на верхние 15 см интегральная скорость СР на ст. 1 и 2 составила соответственно 4.1 и 2.4 ммоль/( $\text{m}^2$  сут) (табл. 5). Превышение интенсивности СР в поверхностных осадках района сипов можно было бы объяснить дополнительным образованием органического вещества (ОВ) в процессе окисления метана. Однако при интенсивности МО 0.65 мкмоль/( $\text{m}^2$  сут) продукция ОВ метанотрофами окажет незначительное влияние (менее 1 мкгС/( $\text{m}^2$  сут) дополнительного ОВ) на общий пул ОВ в осадках. Поэтому более высокая скорость СР на ст. 1 по сравнению со ст. 2, на наш взгляд, связана с особенностями осадконакопления в этих зонах.

Известно, что большинство сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) – анаэробы, поэтому обращает на себя внимание тот факт, что на ст. 1 и 2 наибольшие скорости СР выявлены в поверхностном окисленном слое осадков. В последние годы появились неоспоримые

доказательства того, что распространение СРБ в морских водоёмах не ограничивается только анаэробной зоной, как это считалось ранее [3]. По всей видимости, жизнеспособность СРБ в присутствии кислорода обусловлена наличием в их клетках высокоэффективных ферментативных механизмов антиокислительной защиты (что показано исследованиями последних лет на представителях родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*), а также присутствием в осадках относительно крупных частичек ОВ, в которых могут формироваться анаэробные микрозоны.

Физико-химические параметры и интенсивности биогеохимических процессов, измеренные на ст. 3, типичны для осадков морских водоёмов высокопродуктивных зон, а также районов, подверженных сильному антропогенному воздействию. Высокие интенсивности процесса сульфатредукции приводят к резкому исчерпанию сульфатов в поровых

водах и смещению зоны SMTZ к поверхности осадочной толщи.

Расчёты суммарной интенсивности СР и АОМ в верхних 15 см осадочной толщи ст. 3 с учётом стехиометрии реакции АОМ показывают, что суточная продукция восстановленной серы в процессе АОМ ( $0.72 \text{ ммоль/м}^2 \text{ сут}$ ) составляет около 11.5 % от суммарной продукции  $\text{HS}^-$  ( $6.22 \text{ ммоль/м}^2 \text{ сут}$ ) сульфатредуцирующими бактериями. Подобные интегральные величины этих процессов, а также соотношение АОМ и СР получены для мелководных газонасыщенных осадков Вы-боргского залива Балтийского моря, исследованных в летний период [15]. Следует также отметить то, что в отличие от осадков ст. 1 и 2, в илах Стрелецкой бухты наблюдалась выраженная тенденция увеличения метаногенеза с углублением в осадочную толщу (табл. 4, рис. 7). В анаэробных зонах осадочных отложений наряду с сульфатредуцирующими бактериями метаногенные археи играют ключевую роль в процессах терминальных стадий разложения ОВ. Поскольку процесс СР энергетически более выгодный по сравнению с МГ, снижение содержания сульфатов в поровых водах становится определяющим фактором, приводящим к уменьшению активности СРБ и активации метаногенов. Поэтому, несмотря на то, что и в верхних 15 см осадочной толщи интегральная скорость процесса МО оказалась значительно выше скорости МГ, не вызывает сомнения, что высокое содержание метана, наблюдаемое в осадках Стрелецкой бухты, определяется активностью современных процессов метаногенеза, происходящих в верхнем 1 – 2-метровом слое илов. Обычно в осадках морских водоёмов, в том числе и в Чёрном море [25], доминирует гидрогенотрофный метаногенез ( $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

1. Артёмов Ю. Г., Егоров В. Н., Поликарпов Г. Г. и др. Эмиссия метана в гидро - и атмосферу струйными газовыделениями в районе палео-дельты р. Днепр в Чёрном море // Доклады НАН Украины. – 2007. – № 5. – С. 110 – 116.

Исключением следует считать осадки сильно загрязнённых районов, где при разложении ОВ первичными деструкторами в поровых водах накапливается значительное количество ацетата. По нашим данным, в поверхностных осадках б. Стрелецкая от 55 до 82 % метана образовывалось из ацетата ацетокластическими метаногенами (табл. 4), в то время как на ст. 1 и 2 вклад ацетокластического метаногенеза в суммарную продукцию метана составлял не более 22 %.

**Выводы.** В Севастопольской бухте струйные газовыделения обусловлены поступлением пузырькового метана в поверхностные горизонты илов из глубинных слоёв осадочной толщи. В районе газовых сипов концентрация растворённого метана в придонной и в поровой воде, а также интенсивность метаноокисления в донных отложениях была выше, чем на фоновой станции. Высокое содержание растворённого метана в донных осадках Стрелецкой бухты определяется интенсивностью процессов метаногенеза в подстилающих слоях илов, содержащих большое количество антропогенной неокисленной органики, что подтверждается высоким вкладом в продукцию метана ацетокластических метаногенов. В Севастопольской бухте сульфатредукция связана с окисленным слоем донных осадков, что объясняется наличием в клетках анаэробных бактерий высокоэффективных ферментативных механизмов антиокислительной защиты. В поверхностных слоях донных отложений всех исследованных районов Севастопольской бухты скорости процессов метаноокисления превышают скорости образования метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов ДФФД Ф40/144-2011 и РФФИ 11-04-90402-Укр\_ф\_а.

2. Большаков А. М., Егоров А. В. Об использовании методики фазоворавновесной дегазации при газометрических исследованиях // Океанология. – 1987. – 27(5). – С. 861 – 862.

3. Брюханов А. Л., Корнеева В. А., Канапацкий Т. А. и др. Изучение состава сообществ сульфатредуцирующих бактерий в аэробных водах и зоне хемоклина Чёрного моря с использованием метода FISH // Микробиология. – 2011. – **80**(1). – С. 112 – 120.
4. Гальченко В. Ф. Метанотрофные бактерии. – М.: ГЕОС, 2001. – 500 с.
5. Егоров В. Н., Артёмов Ю. Г., Гулин С. Б. Метановые сипы в Чёрном море; средообразующая и экологическая роль / Под ред. Г.Г. Поликарпова. – Севастополь: НПЦ ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – 405 с.
6. Егоров В. Н., Гулин С. Б., Гулин М. Б. и др. Струйные газовыделения в акватории внешнего рейда г. Севастополя // Научные записки Тернопольского НПУ. Серия: Биология. Специальный выпуск “Гидроэкология”. – 2005. – № 4 (27). – С. 80 – 82.
7. Єремєєв В. М., Єгоров В. М., Полікарпов Г. Г. и др. Нові струминні метанові газові виділення із дна моря в акваторії Севастополя // Вісник НАН України. – 2007. – № 4. – С. 47 – 50.
8. Ефремова А. Г., Жижченко В. Р. Обнаружение кристаллогидратов в осадках современных акваторий // Докл. АН СССР. – 1974. – **214** (5). – С. 1179 – 1181.
9. Иванов М. В., Поликарпов Г. Г., Леин А. Ю. и др. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Чёрного моря // Доклады АН СССР. – 1991. – **3**, № 5. – С. 1235 – 1240.
10. Иванов М. К., Конохов А. И., Кульницкий Л. М. и др. Грязевые вулканы в глубоководной части Чёрного моря // Вест. Моск. Ун-та. – Сер. 4. – Геология. – 1989. – № 3. – С. 48 – 54.
11. Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Пименов Н. В. и др. Роль процессов бактериального хемосинтеза и метанотрофии и биогеохимии океана // Геохимия. – 1993. – №2. – С. 252 - 261.
12. Леин А. Ю., Иванов М. В. Крупнейший на Земле метановый водоём // Природа. – 2005. – №2 – С. 18 – 26.
13. Овсяный Е. И., Романов А. С., Миньковская Р. Я. и др. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. науч. тр. МГИ НАН Украины – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001. – С. 138 - 152.
14. Перерва В. М., Лялько В. И., Шпак В. Ф. Флюїдопровідні структури й нафтогазоносність Азово-Чорноморського регіону // Доповіді НАН України. – 1997. – № 4. – С. 136 – 139.
15. Пименов Н. В., Канапацкий Т. А., Сигалевич П. А. и др. Сульфатредукция, образование и окисление метана в голоценовых осадках Выборгского залива Балтийского моря // Микробиология. – 2012. – в печати.
16. Полікарпов Г. Г., Егоров В. М. Виявлено активні газовиділення з дна Чорного моря // Вісн. АН УРСР. – 1989. – № 10. – С. 108 – 111.
17. Русанов И. И., Юсупов С. К., Саввичев А. С. и др. Микробное образование метана в аэробной водной толще Чёрного моря // Доклады Академии наук РАН. – 2004. – **399**, № 4. – С. 571 – 573.
18. Шнюков Е. Ф. Газогидраты метана в Чёрном море // Геология и полезные ископаемые океана. – 2005. – № 2. – С. 41 – 52.
19. Шнюков Е. Ф., Созанский В. И. Значення виходив метану на дни Чорного моря в пошуках родовищ нафти і газу // Геологія і корисні копалини Чорного моря. – Відділення морської геології і осадового рудоутворення НАНУ. – К.: «Карбон ЛТД», 1999. – С. 102 – 106.
20. Шнюков Е. Ф., Созанский В. И., Муравейник Ю. А. О газонефтеносности Чёрного моря // Геологические проблемы Чёрного моря. – К. – 2001. – С. 23 – 34.
21. Amouroux D., Roberts G., Rapsomanikis S. et al. Biogenic gas (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. – 2002. – **54**. – P. 575 – 587.
22. Artemov Yu. G. Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method // Marine Ecol. J. – 2006. – **5**, no. 1. – P. 57 – 71.
23. Ginsburg G. D., Soloviev V. A. Submarine gas hydrates. – St.-Petersburg, VNI Okeangeologia, 1998. – 216 p.
24. Hoehler T. M., Alperin M. J., Albert D. B. et al. Field and laboratory studies of methane oxidation in anoxic marine sediments: evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium // Global Biogeochem Cycles – 1994. – **8**. – P. 451 – 463.
25. Ivanov M. V., Pimenov N. V., Rusanov I. I. et al. Microbial processes of the methane cycle at the north-western shelf of the Black Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. – 2002. – **54**. – P. 589 – 599.
26. Lein A., Pimenov N., Guillou C. et al. Seasonal dynamics of the sulphate reduction rate on the north-western Black Sea shelf // Estuar., Coast. Shelf Sci. – 2002. – **54**. – P. 385 – 401.
27. Lein A. Yu., Pimenov N. V., Ivanov M. V. The isotopic composition of methane and products of its anaerobic microbial oxidation in the Black sea // Past and present water column Anoxia. Proc. NATO ARW 4-8 October 2003, Sevastopol. – 2003. – P. 53 – 54.
28. Malakhova L. V., Egorov V. N., Malakhova T. V. et al. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea

- // *Geo-Marine Letters*. – 2010. – **30**. – № 3 – 4. – P. 391 – 398.
29. *Patro R., Leifer I., Bowyer P.* Better bubble process modeling: Improved bubble hydrodynamics parameterization // In: *Gas Transfer and Water Surfaces*, Eds. M. Donelan, W. Drennan, E.S. Salzman, and R. Wanninkhof, AGU Monograph. – 2001. – **127**. – P. 315 – 320.
30. *Schmale O., Greinert J., Rehder G.* Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 2005. – **32**, no. L07609. – P. 1 – 4.
31. *Solomon S., Qin M., Manning, Z. et al.* Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2007. – 996 p.

Поступила 21 марта 2012 г.

**Біогеохімічні характеристики розподілу метану у воді і донних осадах в місцях струминних газовиділень в акваторії Севастопольських бухт.** В. М. Єгоров, М. В. Піменов, Т. В. Малахова, Т. А. Канапацкий, Ю. Г. Артемов, Л. В. Малахова. Виміряне вміст метану та інтенсивності мікробних процесів кругообігу вуглецю метану і сірки в донних осадах акваторії Севастополя. На майданчику холодних сипів в Севастопольській бухті газовиділення обумовлені надходженням бульбашкового метану в поверхневі горизонти мулів з глибинних шарів осадової товщі. Концентрація метану в придонній і поровій воді в цьому районі, а також інтенсивність метаноокислення в донних відкладеннях були вищими, ніж на фоновій станції. В Стрелецької бухті високий вміст розчиненого метану в поверхневих мулах обумовлен процесами метаногенеза в підстилаючих глибинних шарах донних осадів, що містять велику кількість антропогенної неокисленої органіки, що підтверджується високим внеском в продукцію метану ацетокластических метаногенів. В акваторії Севастополя в поверхневих шарах донних відкладень швидкості процесів метаноокислення перевищують швидкості утворення метану. Найбільші швидкості сульфатредукції виявлені в поверхневому окисленому шарі осадів Севастопольської акваторії.

**Ключові слова:** Чорне море, гідроакустичні спостереження, метанові сипи, метаноутворення, анаеробне окислення метану, сульфатредукція

**Biogeochemical characteristics of methane distribution in sediment and water at the gas seepage site of Sevastopol bays.** V. N. Egorov, N. V. Pimenov, T. V. Malakhova, Yu. G. Artemov, T. A. Kanapatsky, L. V. Malakhova. CH<sub>4</sub> concentration data and rates of microbial processes of carbon and sulfur assimilation occurring in bottom sediments samples from Sevastopol coastal area (Black Sea) are presented. Cold gas seepages in the Sevastopol Bay caused by penetration of the methane bubbles from the deep sedimentary layers into the subsurface horizons. Concentration of methane dissolved in near-bottom and pore waters at this station as well as CH<sub>4</sub> oxidation rates in bottom sediments were statistically higher than at the background areas. It was showed that methanogenesis processes occurring in the underlying organic-rich sediments were account for high content of dissolved methane in subsurface sediments at Streletskaaya Bay, that evidenced by a high contribution to the methane production from acetoclastic methanogens. In all investigated sediment columns methane oxidation rates exceed intensity of bacterial methanogenesis. The highest sulfate reduction rates detected in the oxidized subsurface sediment layers of Sevastopol coastal area.

**Keywords:** Black Sea, hydroacoustic data, methane seeps, methanogenesis, anaerobic methane oxidation, sulfate reduction