



УДК 551.464:547.211(262.5)

**M. B. Gulin**, Dr., Senior Sc., **N. A. Stokozov**, Dr., Head of Lab.

A. O. Kovalevsky's Institute of Biology of the Southern Seas, National Academy of Sciences Ukraine, Sevastopol, Ukraine

## VARIABILITY OF OXIC/ANOXIC CONDITIONS OVER THE FIELDS OF METHANE SEEPS AT THE NW BLACK SEA SHELF SLOPE

CTD data, H<sub>2</sub>S water column samples and detailed bathymetric survey of the underwater Dnieper paleo-delta were analyzed to study of temporal and spatial fluctuations of oxic/anoxic interface over the gas seepage area, where methane-related microbial mats and carbonate reefs are highly developed. Time-series CTD measurements have allowed to estimate temporal variability of the isopycnal surfaces with sigma-theta ( $\sigma_\theta$ ) values 15.4 (oxycline encased with the permanent pycnocline) and 16.2 (oxic/anoxic interface). In the investigated region quasi-periodical vertical fluctuations of the H<sub>2</sub>S-waters upper boundary ( $\sigma_\theta = 16.2$ ) between 130 and 165 m depths, i.e. up to 35 meters, have been observed. At the area of massive microbial reefs within this depths range a seabed slope angles have been changed from 1.5° to 13.0°. Accordingly, a specific belt-like zone of periodic near-bottom water redox-changes could to cover a great distance across the shelf slope – up to 1100 m. In view of fact that microbial control of methane oxidation and control of CH<sub>4</sub>-fluxes it can be both aerobic or anaerobic process, it should to influence on the type, pathways and activity of microbial oxidation of methane within the gas seep fields.

**Keywords:** The Black Sea, oxic/anoxic interface, temporal and spatial variability, gas seep microbial mats and reefs, control of oxidation of methane.

The purpose of presented work was an assessment of a temporary and spatial variability of oxic/anoxic interface over the NW Black Sea shelf slope in the methane seeps areas where methane-controlling microbial reefs are highly developed.

As it is known, in the deep-water part of the Black Sea a density structure is supported with low-saline waters (~18 ‰) within thin (0 – 50/70 m) surface layer and more saline remaining water column (~22 ‰). These layers are divided by the halocline (permanent pycnocline) with significant density gradients situated at the depths 50 – 150 m. Such sharp stratification inhibits vertical water mixing and is the main reason of the anoxic conditions below 100 – 150 m. [1, 9].

The general circulation of the Black Sea consists of a basin-scale cyclonic boundary current – Rim Current, with smaller scale circulations structure inshore of the main current and also an intense anticyclonic gyre in the easternmost corner

of the basin (Batumi Gyre). Interconnecting series of cyclonic eddies and sub-basin scale gyres form the interior circulation. All investigators indicate that the circulation is more clearly defined and intense during winter than in summer. In summer, eddy activity is more pronounced at different scales, which range from quasi-stationary gyres to small and shallow eddies. Some of these eddies are associated with the meandering Rim Current, while others are produced by atmospheric forcing and buoyancy fluxes either over a short-time period or on a seasonal basis. The strong Rim Current limits water and material transfer across the current zone while jet-like instabilities, mesoscale eddies, filaments, mushroom-like structures and similar phenomena play important roles in shelf-deep water interactions. Spatial (10 – 100 km) and temporal (1 – 10 days) scales of these phenomena are synoptical or quasi-synoptical [1, 3, 10, 13].

Besides the seasonal variability, strong inter-seasonal changes of the Black Sea circulation structures (and current speed) are observed sometimes. These processes predominantly are driven by wind activity. Their indicator is variability (or fluctuations) of the isopycnal surfaces depth. The fluctuations can be non-periodical or periodical short-period internal waves, inertial and topographic oscillations, Kelvin and Rossby's waves [13].

It is widely accepted [12] that in the Black Sea the depth of oxic/anoxic interface is closely correlated with sigma-theta ( $\sigma_\theta$ ) value 16.20 $\pm$ 0.05 and situated below high-stratificated part of permanent pycnocline. Due to general cyclonic Black Sea circulation, isopycnal surfaces have dome-like shape and isopycnal surface 16.2 situated at the depths approximately 100 m in the Central Black Sea Basin and approximately 150 m in the Rim Current area.

Earlier, we had investigated distribution and the temporal dynamics both pycnocline and chemocline (oxic/anoxic interface) at near to the Dnieper underwater paleo-delta transects. The chemocline rise effect, from approximately 170 m to 130 m at the upper continental slope has been discovered [7].

Within and in the vicinity of Dnieper paleo-delta a massive carbonate reefs with a thick microbial mats were detected in the areas of methane seeps in anoxic waters. Reefs consist of up to 4 m high and 1 m wide coral-like build-ups. Mats are located mainly on the upper parts of carbonate structures. Biomass of living matter, concentrations of organic carbon, which are produced by methane-oxidizing bacteria, was a very high [8, 11].

Microbial control of oxidation of methane, the control of CH<sub>4</sub>-fluxes, it can be aerobic process or another way, anaerobic process [2, 4, 14]. In contrast to the sulphate-methane transition zone (SMTZ) in marine sediments [5], it is important to know hydrochemical water conditions in the near-bottom layer which surround microbial reefs.

**Materials and methods.** Bathymetric, hydroacoustic and CTD data were collected over the NW Black Sea shelf and slope during cruises of RVs «Prof. Vodyanitskiy» (October 1993, June 1994 and December 2000), «Prof. Logachev» (July 2001) and «Poseidon» (October 2004). The following ship-board scientific equipment were used for the researches: GPS-navigators (all ships), CTD Katran and Mark-3 (Vodyanitskiy), CTD SBE (Logachev), 38/120-kHz scientific echo-sounder SIMRAD-EK500 (Vodyanitskiy), 12-kHz deep-sea echo-sounder (Poseidon). Hydrogen sulphide determinations were performed with using the iodine-titrometric standard method. Water samples have been collected by a rosette with twelve Niskin bottles. Final stage of the explorations was carried out during the METROL cruise aboard RV "Poseidon" in October 2004. Multibeam echo-sounder and motion sensor were used for detailed sea floor observations. The high-resolution bathymetrical maps were developed by Jens Greinert. On the basis of these data, calculations of slope angles and sea floor extension were performed with the help FUGAWI navigation software.

**Results and discussion.** Time-series CTD-profiles which were obtained in summer 2001 are shown in Fig. 1a. In summer the Black Sea hydrological structure of water column consists of thin surface mixed layer situated at the depths approximately 0 – 10 m, the seasonal thermocline with significant density gradients situated at the depths approximately 10 – 40 m and the halocline (permanent pycnocline) with significant density gradients situated at the depths 50 – 150 m. So, the main contribution in the density stratification introduces a salinity, exception is the upper layer ~ 50 m during the warm season of the year, where density is determined primarily by temperature.

The profiles had allowed estimate a temporal variability of isopycnal surfaces 15.4 and 16.2 depths (Fig. 1b). Examination of the time-series profiles had shown that during observation period depth of  $\sigma_\theta = 16.2$  changed from 147 m to 164 m, i.e. the amplitude reached a value of 17 m.

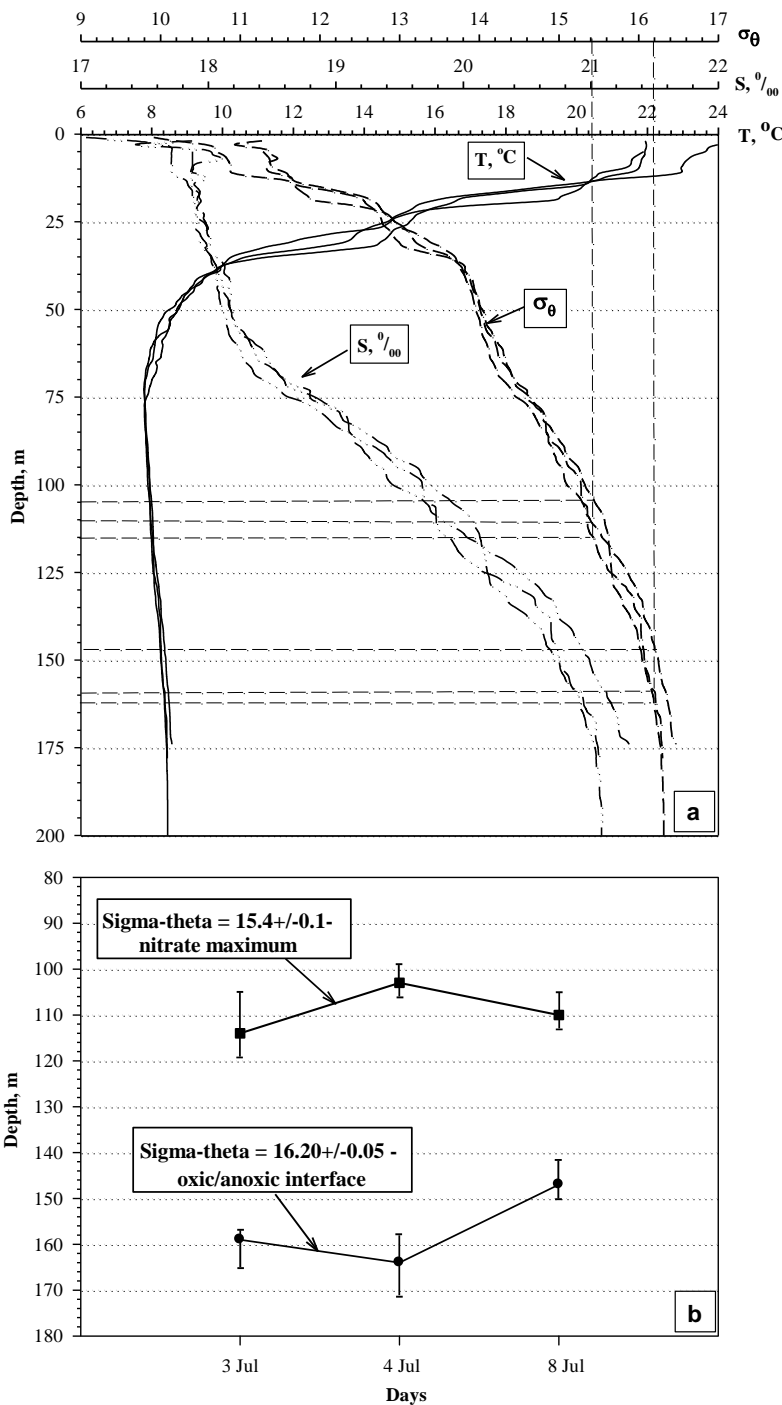


Fig. 1 Temporal variability of vertical hydrological structure over the NW Black Sea shelf slope (a) and depths of the sigma-theta values ( $\sigma_\theta$ ) 15.4 and 16.2 vs time (b) (03 – 08 Jul 2001, bottom depth 187 – 226 m,  $\varphi \sim 44^\circ 47' N$ ,  $\lambda \sim 31^\circ 59' E$ )

Рис. 1 Временная изменчивость вертикальной гидрологической структуры над континентальным склоном северо-западной части Чёрного моря (a) и глубины залегания  $\sigma_\theta$  15.4 и 16.2 в зависимости от времени наблюдений (b) (03 – 08 июля 2001 г., глубина дна 187 – 226 м,  $\varphi \sim 44^\circ 47' N$ ,  $\lambda \sim 31^\circ 59' E$ )

Also, CTD data were collected in summer 1994 at the many-days station with time interval between CTD-casts from 19 to 25 hrs [7]. During observation period a depth of isopycnal surface 16.2 changed from 132 m to 167 m, i.e. the amplitude reached a value of 35 m (Fig. 2). These fluctuations were more considerable in comparison with 2001 observations. Moreover, fluctuations of isopycnal surface 16.2 had quasi-periodical character. The obtained results had allowed assuming that fluctuation period constitutes approximately 5 days. This period is very close to a period of so-called inertial oscillations, which have in the summer Black Sea water column period 4 – 6 days and caused by wind activity changes and large-scale currents instability [1].

Besides observed fluctuations of the isopycnal surfaces,  $H_2S$  determinations at the shelf slope transect (Fig. 3) have shown rise of the Black Sea chemocline to shallower stations in comparison with deep-water station. So, to station with bottom depth 550 m  $H_2S$  not detected at sampling depths less than 145 m, to following stations the depth of the  $H_2S$ -waters upper boundary sequentially

decreased – up to 125 m at 170 m bottom depth station. Also, to sampling depths 170 – 175 m  $H_2S$  concentrations sequentially decreased:  $37.0 \rightarrow 28.6 \rightarrow 27.2 \rightarrow 12.0 \mu M$  (Fig. 3). Indicated patterns testified about active water dynamics to shallow station and as well as about anticyclonic vorticity of general water mass circulation to deep-water stations.

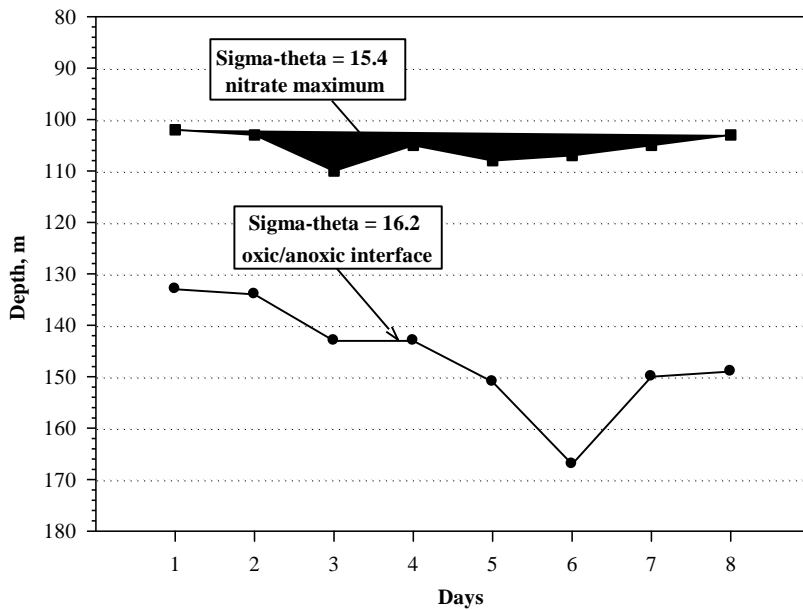


Fig. 2 Depths of the sigma-theta values ( $\sigma_{\theta}$ ) 15.4 and 16.2 vs time over the NW Black Sea shelf slope [7] (19 – 25 June 1994, bottom depth 320 m,  $\varphi = 44^{\circ}53' N$ ,  $\lambda = 32^{\circ}19'$ )

Рис. 2 Глубины залегания  $\sigma_{\theta}$  15,4 и 16,2 в зависимости от времени наблюдений над континентальным склоном северо-западной части Чёрного моря [7] (19 – 25 июня 1994 г., глубина дна 320 м,  $\varphi = 44^{\circ}53' N$ ,  $\lambda = 32^{\circ}19' E$ )

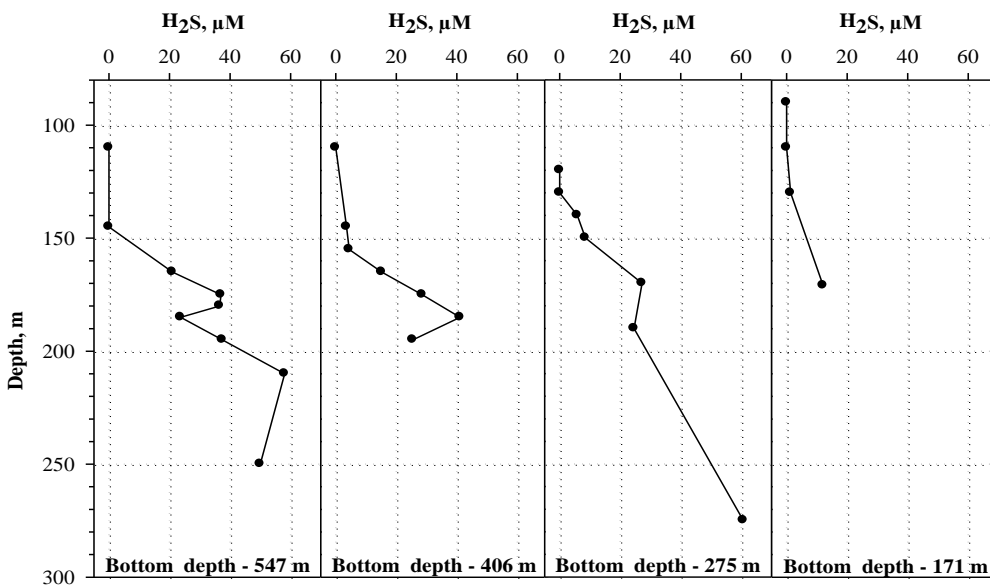


Fig. 3 H<sub>2</sub>S vertical profiles at the sea floor slope transect in the investigated region of the NW Black Sea in June 1994 [7]

Рис. 3 Вертикальное распределение сероводорода на разрезе над континентальным склоном в исследованном районе северо-западной части Чёрного моря в июне 1994 г. [7]

The detailed bathymetric survey of the Dnieper paleo-delta (Fig. 4) at the region of a reef consisting of up to 4 m high and 1 m wide microbial structures [8] has allowed correctly to estimate the slope angles and sea floor extension within 130 – 165 m depths. At this area two types of shelf slope have been observed: "steep" shelf slope with slope angles  $8^{\circ} - 13^{\circ}$  and "gentle" shelf slope with slope angles  $2^{\circ} - 3^{\circ}$ . Thus, sea floor extensions within 130 – 165 m depths have been varied from approximately 150 – 250 m up to 600 – 1100 m (Fig. 4).

Consequently, within indicated spatial scales of the Black Sea shelf slope which represented as belt-like zone, 150 – 1100 m in width, the high-variability of oxic/anoxic conditions took place in the near-bottom layer. As the main result, in the near-bottom waters it can exert influence on  $O_2/H_2S$ ,  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ ,  $NO_3^-/NH_4^+$  correlations [7] and on another chemical parameters. Within the gas seeps fields it should influence on the type and activity of microbial oxidation of methane.

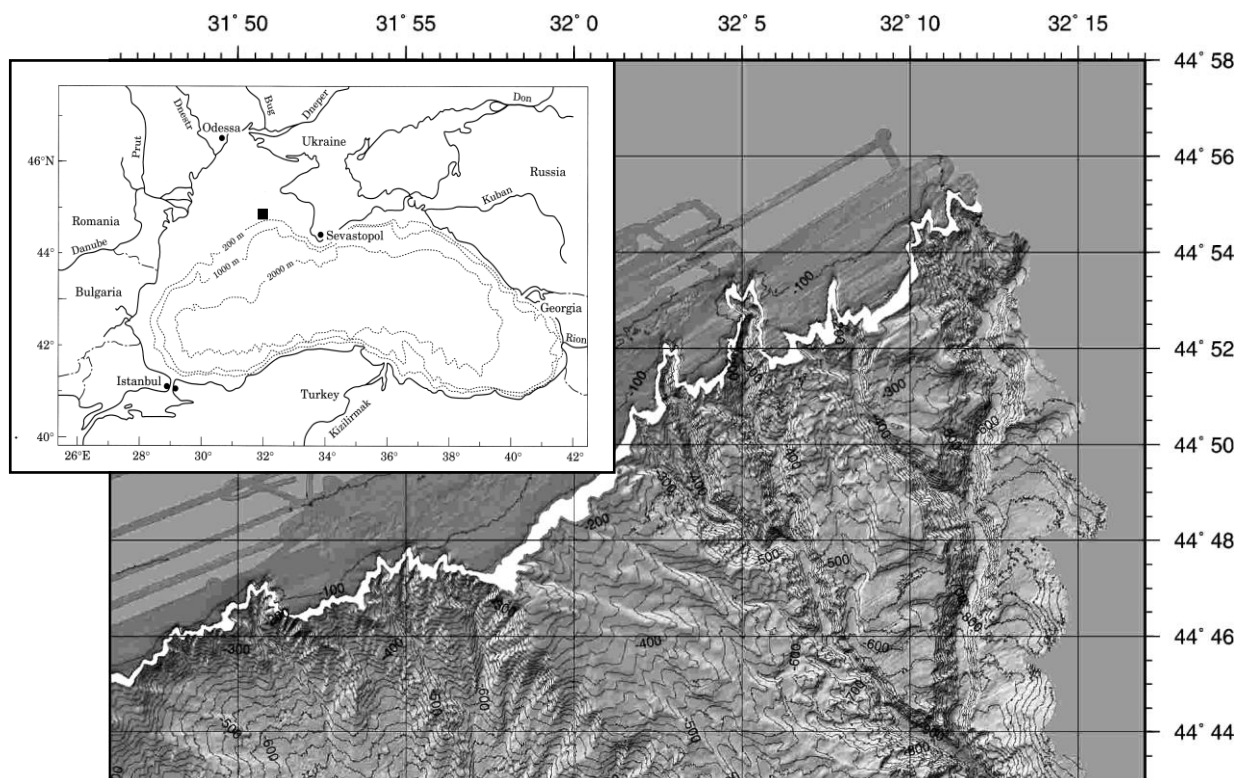


Fig. 4 Bathymetric map of the Dnieper paleo-canyon region, NW Black Sea. White belt indicates sea floor extension within 130–165 m isobaths – zone of near-bottom variability of the oxic/suboxic/anoxic conditions (OSA-Z)

Рис. 4 Батиметрическая карта Днепровского палеоканьона, северо-западная часть Чёрного моря. Белый полосой показан участок морского дна в пределах изобат 130 – 165 м – зона изменчивости окислительно-восстановительных условий (OSA-Z) в придонном слое

**Conclusions.** Vertical fluctuations of the upper border of deep  $H_2S$ -waters ( $\sigma_\theta = 16.2$ ) between 130 and 165 m depths, i.e. up to 35 m were detected. Also, periodical synoptic temporal fluctuations of the chemocline have been observed. Within indicated depths range the periodical changes of oxic/anoxic conditions took place in the near-bottom layer of the Black Sea shelf slope and could to cover a distance from 150 m up to 1100 m of the sea floor. At the fields of the gas seeps, this is a specific belt-like zone,

where can be alternated oxic, anoxic as well as suboxic methane control by the microbial mats of the carbonate reefs.

**Acknowledgements.** This works were funded by VW-Stiftung (Germany), BMBF (Germany) and by the European Union under research grant METROL. The data were obtained with a great help of crews of the RVs "Prof. Vodyanitskiy", "Prof. Logachev" and "Poseidon". Contributions by Ulf Luth, Sergei Schurov, Richard Seifert and Jens Greinert are gratefully acknowledged by the authors.

1. Blatov A. S., Bulgakov N. P., Ivanov V. A., Kosarev A. N., Tushiltin V. S. Variability of hydrophysical fields of the Black Sea. – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1984. – 240 p. (in Russian).
2. Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D. et al. Microscopic identification of a microbial consortium apparently mediating anaerobic methane oxidation above marine gas hydrate // Nature. – 2000. – **407**. – P. 623 – 626.
3. Hydrometeorology and hydrochemistry of the Soviet Union Seas. The Black Sea / Simonov A. I., Altman E. N. – Leningrad: Hydrometeorology, 1991. – **4**, 1. – 428 p. (in Russian).
4. Iversen N., Jørgensen B. B. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate–methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark) // Limnol. Oceanogr. – 1985. – **30**. – P. 944 – 955.

5. *Jørgensen B. B., Weber A., Zophi J.* Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments // *Deep-Sea Research.* – 2001. – **48.** – P. 2097 – 2120.
6. *King G. M.* Ecological aspects of methane oxidation, a key determinant of global methane dynamics // *Adv. Microbiol. Ecol.* – 1992. – **12.** – P. 431 – 468.
7. *Luth U., Luth C., Stokozov N. A., Gulin M. B.* The chemocline rise effect on the north-western slope of the Black Sea / *Luth U., Luth C., Thiel H.* MEGASEEBS Methane gas seeps explorations in the Black Sea. – Hamburg: Berichte aus dem Zentrum fuer Meeres- und Klimaforsch, 1998. – **14,** E. – P. 59 – 77.
8. *Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., Treude T.* et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane // *Science.* – 2002. – **297,** 5583. – P. 1013 – 1015.
9. *Murray J. W., Top Z., Özsoy E.* Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // *Deep-Sea Research.* – 1991. – **38,** 2. – P. 663 – 689.
10. *Özsoy E., Ünlüata U.* Oceanography of the Black Sea: a review of some recent results // *Earth-Sciences Review.* – 1997. – **42.** – P. 231 – 272.
11. *Polikarpov G. G., Egorov V. N., Gulin M. B., Gulin S. B.* Gas Seeps in the Black Sea // *Nauka i Zhizn ('Science and Life')*. – 1991. – **9.** – P. 28 – 31 (In Russian).
12. *Saydam C., Tugrul S., Basturk O., Oguz T.* Identification of oxic/anoxic interface by isopycnal surfaces in the Black Sea // *Deep-Sea Research.* – 1993. – **40,** 7. – P. 1405 – 1412.
13. *Stanev E. V., Beckers J. M., Lancelot C., Staneva J. V.* et al. Coastal-open Ocean Exchange in the Black Sea: Observation and Modelling // *Estuar. Coast. and Shelf Sc.* – 2002. – **54.** – P. 601 – 620.
14. *Zender A. J. B., Brock T. D.* Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1980. – **30,** 1. – P. 194 – 204.

*Поступила 06 сентября 2009 г.  
После доработки 25 марта 2010 г.*

**Изменчивость окислительно-восстановительных условий в придонном слое над полями метановых сипов на континентальном склоне северо-западной части Чёрного моря. М. Б. Гулин, Н. А. Стокозов.**

В статье проанализированы гидрологические данные, результаты определения концентрации сероводорода и данные подробной батиметрической съемки подводной палеодельты Днепра для изучения временной и пространственной изменчивости поверхности раздела между кислородными и сероводородными водами над полями газовых сипов, где развиты макроколонии метанооксиляющих бактерий и карбонатные кораллоподобные постройки. Многосуточные измерения гидрологических параметров позволили оценить временную изменчивость изопикнических поверхностей со значениями сигма-тэта ( $\sigma_\theta$ ) 15.4 (оксиклин в пределах постоянного пикноклина) и 16.2 (поверхность раздела между кислородными и сероводородными водами). В исследованном районе наблюдались квазипериодические колебания верхней границы сероводородного слоя ( $\sigma_\theta = 16.2$ ) в диапазоне глубин от 130 до 165 м, т. е. до 35 м. В пределах этого диапазона глубин в области массивных бактериальных построек углы наклона морского дна изменялись от  $1.5^\circ$  до  $13.0^\circ$ . Соответственно, полосовая зона периодических изменений окислительно-восстановительных условий в придонном слое способна покрывать значительные расстояния континентального склона – до 1100 м. Это должно влиять на тип, направленность и активность процессов бактериального метаноокисления в пределах полей газовых сипов, принимая во внимание, что микробиологический контроль окисления  $\text{CH}_4$  и его потоков может иметь как аэробный, так и или анаэробный характер.

**Ключевые слова:** Чёрное море, поверхность раздела между кислородными и сероводородными водами, пространственная и временная изменчивость, бактериальные обрастания вблизи газовых сипов, контроль окисления метана.

**Мінливість киснево-безкисневих умов у придонному шарі над ділянками метанових сипів на континентальному схилі північно-західної частини Чорного моря. М. Б. Гулін, М. О. Стокозов.**

У статті проаналізовані гідрологічні дані, результати вимірювань концентрації сірководню й дані ретельної батиметричної зйомки підводного палеодельти Дніпра для вивчення часової й просторової мінливості поверхні поділу між кисневими й сірководневими водами над ділянками газових сипів, де розвинені метаногенні бактеріальні мати й карбонатні кораловидні споруди. Багатодобові виміри гідрологічних параметрів дозволили оцінити часову мінливість ізопікнічних поверхонь зі значеннями сігма-тэта ( $\sigma_\theta$ ) 15.4 (оксиклин у постійному пікнокліні) і 16.2 (поверхня поділу між кисневими й сірководневими водами). У дослідженому районі спостерігалися квазиперіодичні коливання верхньої границі сірководневого шару ( $\sigma_\theta = 16.2$ ) у діапазоні глибин від 130 до 165 м, тобто до 35 м. У межах цього діапазону глибин в області масивних бактеріальних споруд кути нахилу морського дна змінювалися від  $1.5^\circ$  до  $13.0^\circ$ . Відповідно, смугова зона

періодичних змін киснево-безкисневих умов у придонному шарі покривала значні відстані впоперек континентального схилу – до 1100 м. Це повинне впливати на тип та активність бактеріального окислювання метану, беручи до уваги, що в межах полів газових сипів бактеріальний контроль окислювання метану і його потоків може бути аеробним або анаеробним.

**Ключові слова:** Чорне море, поверхня поділу між кисневими й сірководневими водами, часова й просторова мінливість, бактеріальні спороди на газових сипах, контроль окислювання метану.

### ЗАМЕТКА

---

---

**Бычок лысун Бата *Pomatoschistus bathi* (Perciformes, Gobiidae) – новый вид для ихтиофауны крымского побережья Чёрного моря [Бичок лисун Бата *Pomatoschistus bathi* (Perciformes, Gobiidae) – новый вид для крымского побережья Чёрного моря; Bath's goby *Pomatoschistus bathi* (Perciformes, Gobiidae) is a new species for the ichthyofauna of the Crimean coast of the Black Sea].** Регулярные находки бычка лысуна Бата *Pomatoschistus bathi* Miller, 1982 в узко-прибрежной зоне юго-западного Крыма от м. Сарыч до м. Толстый, а также в бухтах Севастополя регистрируются нами с начала 2000-х годов. В коллекционном фонде ИнБИОМ НАН Украины находятся 5 экз. вида (№ АВ-0161 – АВ-0163), выловленных в Казачьей бухте в августе 2008 и июле 2009 гг. и в Стрелецкой бухте в мае 2009 г. Исследованные особи имели следующие морфометрические характеристики: D<sub>1</sub> VI; D<sub>2</sub> I (II) 7 – 9; A I (II) 8 – 9; P 15 – 17; число поперечных рядов чешуй 34 – 35. При этом наличие двух неразветвлённых лучей в анальном и втором спинном плавниках, имеющих у трёх особей, для этого вида не отмечено и, возможно, является аномалией развития. Длина выловленных бычков: TL 21.5 – 33.1, SL 18.2 – 28.1 мм. Тело невысокое, покрыто крупной ктеноидной чешуёй, затылок, передняя часть спины и грудь голые. Под глазом имеется продольный ряд мелких генипор, от него отходит лишь один короткий поперечный ряд у заднего края орбиты. Тело светлое, выше середины бока жёлто-коричневое со слабым сетчатым чёрным рисунком, ниже – желтовато-белое. Вдоль спины пять светлых пятен, вдоль середины бока до пяти треугольных чёрных, ещё одно – на конце хвостового стебля, расширяется у основания лучей хвостового плавника. Плавники прозрачные, на спинных диагональные полосы тёмных пятнышек, на хвостовом – вертикальные линии из коричневых. На жаберных крышках γ-образный красно-коричневый рисунок. Достигает максимальной стандартной длины 32 мм и является самым мелким представителем семейства Gobiidae в Чёрном море. Нативный ареал вида включает Средиземное, Эгейское и Мраморное моря. В Чёрном море единичные находки отмечены в 2003 г. возле побережья Кавказа в районе Гагры, Пицунды и м. Утриш (Васильева, 2007; Васильева, Богородский, 2004). Вероятно, вид вселился в Чёрное море в результате проникновения через пролив Босфор с последующим расширением ареала вдоль берегов Кавказа и юго-западного Крыма (естественный процесс медитерранизации). Судя по относительно высокой частоте встречаемости разноразмерных группировок лысуна Бата, в прибрежной зоне Крыма сформировалась самовоспроизводящаяся популяция этого вида. Особенности биологии мало изучены. Обитает группами на песчаном и ракушечном дне, в основном поблизости от камней и скал на глубине до 10 – 12 м. В случае опасности поднимается на 30 – 50 см над дном и долгое время рывками «парит» на одном месте, не опускаясь на дно. Перемещается также резкими рывками. Известно, что вид переносит некоторое опреснение и заходит в солоноватую воду; нами также наблюдался в опреснённых районах при солёности 15.5 ‰. **А. Р. Болтачѐв**, канд. биол. наук, зам. дир., **Е. П. Карпова**, вед. инж. (Институт биологии южных морей НАН Украины, Севастополь).