

Т.В.Малахова*, В.Н.Егоров*, Л.В.Малахова*, Н.В.Пименов**

*Институт биологии южных морей НАН Украины, г.Севастополь

**Институт микробиологии им.С.Н.Виноградского РАН, г.Москва

ЭЛЕМЕНТЫ БАЛАНСА МЕТАНА В ДОННЫХ ОСАДКАХ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ АКВАТОРИИ

Рассматривается содержание, распределение и происхождение метана в толще донных осадков Севастопольской акватории. Концентрация метана в верхних 50 см донных отложений внутренней части б.Севастопольской достигала $5,9 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, что на три порядка превышало значения в аналогичных слоях открытых районов Севастопольской морской акватории. Максимальные концентрации метана в центральной и кутовой частях бухты превышали его растворимость в поровой воде, свидетельствуя, что в этих районах в поверхностном слое осадков метан находился не только в растворённом, но и в газообразном состоянии. Выявлена положительная корреляция уровней концентрации метана со средним содержанием органического углерода в профиле донных отложений. Изотопный состав углерода метана на глубине около 10 см ниже поверхности дна, изменяющийся от -85 до -75 ‰, свидетельствует о его биогенной природе. Вертикальные профили распределения $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ показали относительное обеднение метана изотопом ^{12}C в верхних слоях осадков. Это указывает на то, что градиент концентрации метана в этих слоях обусловлен его микробным потреблением.

Диффузионные потоки метана Севастопольской бухты были направлены из донных отложений в воду. Для открытых районов потоки не превышали $1,5 \text{ мкмоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$, для внутренней части бухты величины потока изменялись от $10,1$ до $544,5 \text{ мкмоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$.

Эмиссия растворённого метана с поверхности акватории б.Севастопольской составила $2,9\cdot 10^3 \text{ моль}\cdot\text{сут}^{-1}$. Значение эмиссии метана в атмосферу находилось внутри диапазона значений диффузионного потока метана со дна Севастопольской бухты, равного $0,1 - 3,9\cdot 10^3 \text{ моль}\cdot\text{сут}^{-1}$. Резидентное время растворённого метана в Севастопольской бухте без учета выноса запасов метана за счёт ветровых течений составляло от 9 ч до 1,5 сут.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *Севастопольская бухта, донные отложения, метан, изотопия метана, диффузионные потоки, эмиссия.*

Одной из наиболее актуальных проблем последних десятилетий стал вопрос о природе глобального потепления. В 2006 г. межправительственная группа экспертов по изменению климата опубликовала официальный доклад, в котором сделала вывод об антропогенной природе потепления, вызванного увеличением выбросов парниковых газов в атмосферу [1]. Метан является одним из наиболее важных парниковых газов, теплоёмкость которого в 20 раз превышает теплоёмкость CO_2 . За последние 200 лет атмосферная концентрация метана возросла более чем в 2 раза, что составляет на данный момент $1,75 \text{ ppmv}$, и продолжает увеличиваться со скоростью $0,01 \text{ ppmv}\cdot\text{год}^{-1}$ [2]. Специалистами также высказывается мнение, что потепление может быть связано и с естественными температурными циклами. В пользу этой версии говорит существование многолетних циклов солнечной активности [3] или

© Т.В.Малахова, В.Н.Егоров, Л.В.Малахова, Н.В.Пименов, 2012

новая, так называемая гипотеза метангидратного ружья («*Clathrate gun hypothesis*») [4]. Согласно этой гипотезе предполагается, что диссоциация газгидратов из морских донных отложений и поступление больших объёмов метана в атмосферу спровоцировало эпизоды резкого потепления климата в различные моменты геологического прошлого [5]. До сих пор оценка вклада океанов и других неантропогенных источников в общий бюджет парниковых газов и, в частности метана, остаётся весьма неточной [1].

Баланс метана в экосистеме Севастопольской морской акватории бухт является суммой процессов его поступления за счет микробного образования и последующей элиминации. Биогенный метан является продуктом жизнедеятельности метаногенных архей – группы облигатно анаэробных микроорганизмов, образующих метан из широкого спектра низкомолекулярных органических соединений. Наибольшее количество морского метана образуется метаногенами в толще донных осадков высоко продуктивных прибрежных районов [6]. Затем часть окисляется метанотрофными бактериями, а часть выделяется в атмосферу в результате эмиссии и пузырькового транспорта. Хотя шельф и эстуарии представляют собой лишь малую часть от площади мирового океана, их вклад в бюджет атмосферного метана составляет более 75 % от глобального океанического потока CH_4 [7].

С 1989 г. в Севастопольской бухте и на её рейде зафиксировано 18 площадок периодически действующих струйных газовыделений [8]. В 2007 – 2010 гг. определено содержание и распределение растворённого метана в воде и в поверхностном слое донных отложений [9]. Однако до настоящего времени не было проведено исследований происхождения, биогеохимической трансформации метана и расчета потоков метана в Севастопольской акватории, что и определило цель данной работы.

Материалы и методы. Отбор проб донных отложений проводили в 2010 – 2011 гг. Всего было отобрано 20 колонок донных отложений в Севастопольской и Стрелецкой бухтах. Схема станций отбора проб представлена на рис.1.

Отбор донных осадков проводили колоночным пробоотборником, позволяющим отбирать придонную воду и донные осадки до 50 см без нарушения стратификации. После отбора колонки донные отложения разрезали по всей глубине на поперечные слои толщиной от 10 до 20 мм. В каждом слое измеряли концентрацию метана, органического углерода и соотношение стабильных изотопов углерода CH_4 ($\delta^{13}C-CH_4$).



Р и с . 1 . Схема станций отбора колонок донных отложений в 2010 – 2011 гг.

Метан измеряли «хедспейс»-методом фазово-равновесной дегазации по способу, описанному в [10]. Определение концентрации органического углерода выполняли спектрометрическим методом согласно [11].

Методика отбора проб донных отложений и газохроматографического измерения метана на приборе *Hewlett Packard 5890* с ПИД ранее описана в [9]. Часть проб была проанализирована на хроматографе *Hewlett Packard 6890* с ПИД и капиллярной колонкой *OPTIMA-5* в лаборатории общей и морской геологии в исследовательском центре *MARUM* в Бремене (Германия). Калибровку приборов, проверку их точности и воспроизводимости проводили ежедневно с использованием стандартов метана и газовых поверочных смесей *Air Liquide* (Германия) и ЦСМ (Украина). Ошибка измерений не превышала 5 %. Углеводороды C_2-C_6 в пробах не идентифицировались количественно.

В придонной воде *in situ* CTD-зондом *SD204 (SAIV A/S, Norway)* измеряли такие стандартные гидрологические показатели, как температура и солёность.

Изотопный анализ углерода метана в пробах донных осадков проводили в лаборатории органической геохимии исследовательского центра *MARUM* на газовом хроматографе *Finnigan Ultra* с изотопным масс-спектрометром *DELTA plus XP* и капиллярной колонкой *CarboxenTM 1006 PLOT (Supelco, США, 30 × 0,32 × 15 мкм)*. В хроматографической системе были установлены следующие условия: температура инжектора составляла 200 °С; деление потока газа-носителя изменяли от 1:2 до 1:5 в зависимости от количества метана в пробе; термостат колонки был установлен на работу в изотермическом режиме при 40 °С; поток газа носителя гелия составлял 5 мл·мин⁻¹. Для каждой пробы проводили не менее 2-х измерений, стандартное отклонение не превышало 1 %.

Измеренные концентрации метана в придонной воде и донных отложениях Севастопольской морской акватории были использованы для расчётов скорости потоков метана из поверхности донных отложений в воду. Для этого использовалась программная *REC-model (Rate Estimation from Concentrations)*, доступная по ссылке [12]. Поток растворённого метана J_{total} через границу донных отложений и воды представляет собой сумму диффузионного и адвекционного потоков:

$$J_{total} = -\phi D \frac{dC}{dz} + \phi \omega C, \quad (1)$$

где C – концентрация растворённого в донных осадках метана, мкмоль·л⁻¹; ϕ – пористость донных отложений (отношение поровой воды к общему объёму осадка), %; ω – сумма процессов вертикальной адвекции поровой воды и скорости седиментации, см·с⁻¹; D – коэффициент диффузии метана в поровой воде донных отложений, см²·с⁻¹.

Расчёт диффузионного потока (первое слагаемое уравнения (1)) был основан на первом законе Фика для донных отложений [13]. Пористость осадка изменялась с глубиной от 40 % у поверхности до 15 % на глубине 50 см. В связи с высокой уплотнённостью осадков, скорость вертикальной адвекции принималась равной нулю. Согласно [14], константа скорости осадко-накопления в Севастопольской бухте составляет 0,24 см·год⁻¹ и 0,35 см·год⁻¹ в Стрелецкой бухте [15]. Коэффициенты диффузии метана в донных осадках были рассчитаны из эмпирического уравнения $D = D_0 / (1 + 3(1 - \phi))$, где

D_0 – коэффициент диффузии в морской воде. Для метана этот коэффициент равен $D_0 = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [16]. Пограничные условия принимались равными значениям концентрации метана в верхних и нижних слоях.

Растворимость метана в поровых водах оценивали из расчёта коэффициента растворимости Бунзена [17], который зависит от температуры и солёности окружающей среды (2):

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \frac{T}{100} + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где β – коэффициент Бунзена, мл·мл⁻¹; T – температура воды, К; S – солёность воды, ‰.

В расчёт растворимости метана также была введена поправка на давление *in situ* в соответствии с первым законом Генри [18]. Солёность и температура поровой воды на всей глубине исследованных колонок принимали равной значениям для придонной воды на соответствующих станциях (табл.1).

Результаты. В июне 2011 г. данные CTD-зондирования показали наличие слоя температурного скачка в воде Севастопольской бухты. Температура придонной воды была не выше 11 °С, тогда как в июле вода по всей толще прогрелась до 22 °С (табл.1). Исследование кислородного режима в воде Севастопольской бухты в июне 2011 г. показало, что, если в поверхностной воде процент насыщения составил на всех станциях > 100 % (112,2 – 118,4 %), то в придонных горизонтах он не превышал 94,7 % (табл.1). Такой неравномерный характер вертикального распределения кислорода был характерен для исследуемого сезона и определялся наличием как слоя температурного скачка, наблюдаемого на глубине 5 – 7 м с градиентом температуры 2,5 °С·м⁻¹, так и плотностной стратификацией воды.

Донные отложения, отобранные в 2011 гг. в Севастопольской и Стрелецкой бухтах, представляли собой алеврито-пелитовые илы, на внешнем рейде – песчанистые илы. Окисленный слой осадков в бухтах не превышал 1 см, на внешнем рейде он достигал 5 см.

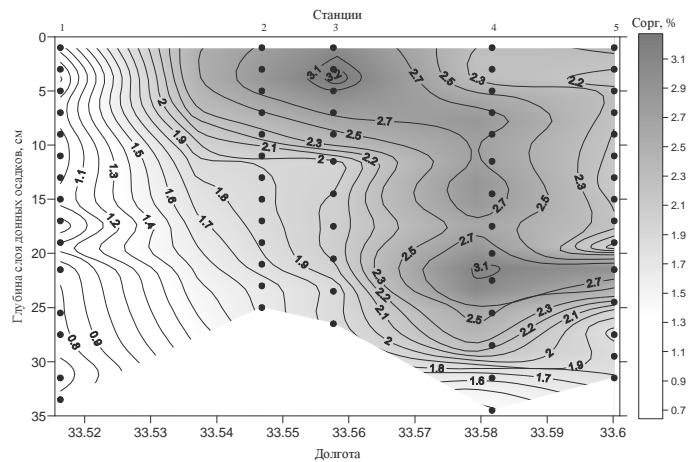
Концентрация метана в донных осадках на всех станциях изменялась от 0,02 до 5,9 ммоль·дм⁻³. Максимальные значения были измерены в б.Южной, подверженной высокому антропогенному воздействию [19, 20]. На ст.Равелин и на внешнем рейде определены минимальные концентрации метана, которые были в среднем ниже максимальных значений на три порядка (табл.1). По сравнению с другими исследованными станциями в Южной бухте были также зафиксированы максимальные значения $C_{\text{орг}}$ в донных осадках – 5,7 %. Полученные профили распределения $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях (рис.2) свидетельствуют о неравномерном характере накопления органического вещества в донных осадках в первую очередь таких районов, как ст.3 – 5. Коэффициент корреляции, рассчитанный для средних значений концентраций метана и содержания $C_{\text{орг}}$ в профилях донных отложений пяти станций Севастопольской бухты, составил 0,9.

На рис.3 показаны вертикальные профили концентрации метана и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ значений. Для всех станций был обнаружен резкий градиент в приповерхностных осадках, где концентрация метана значительно увеличивалась с глубиной.

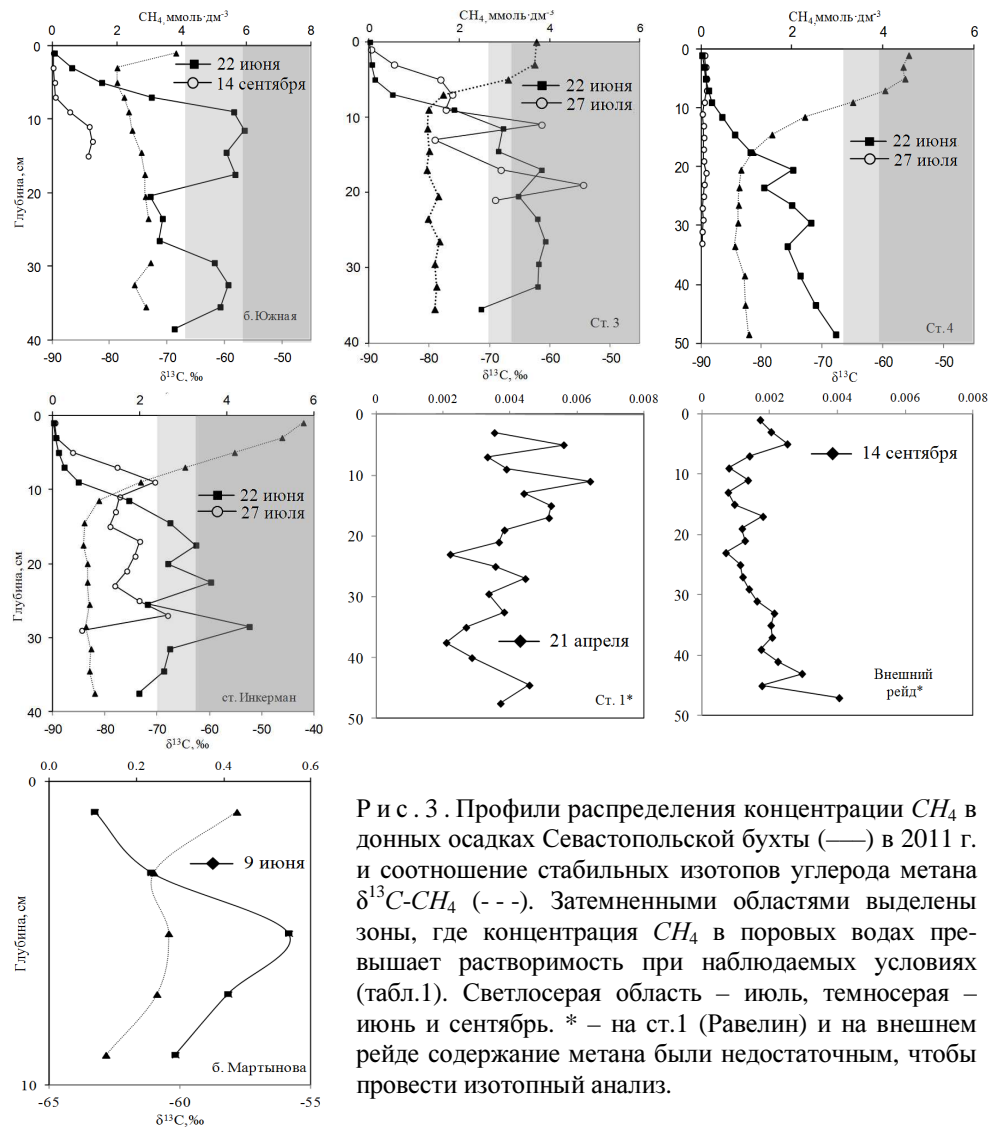
Таблица 1. Дата и расположение станций отбора проб донных отложений (ДО) в 2011 г., глубина станций (H), гидрологические параметры придонной воды, $C_{\text{орг}}$, растворимость (β), концентрация метана и рассчитанные потоки метана из донных отложений.

место	дата	координаты		H , м	S , ‰	T , °C	O_2 , % 0 м – дно	$C_{\text{орг}}$ в ДО, %, диапазон (среднее)	βCH_4^* , ммоль· дм ⁻³	диапазон CH_4 , ммоль·дм ⁻³	поток CH_4 , мкмоль· м ⁻² сут ⁻¹
		с.ш.	в.д.								
ст.1 – Равелин	21.04	44°37.530'	33°31.137'	16	17,0	8,0	–	0,6 – 1,1 (0,9)	4,8	2·10 ⁻³ – 63·10 ⁻³	1,2
ст.2 – б.Южная	22.06	44°36.834'	33°31.882'	15	17,9	10,1	118,4 – 94,7	3,8 – 5,7 (4,6)	4,4	0,07 – 5,94	519,8
	14.09				17,9	22,0	–**	–	3,4	0,04 – 1,25	–
ст.3	22.06	44°37.170'	33°33.600'	9	17,8	11,8	116,6 – 78,3	1,6 – 3,3 (2,3)	3,2	0,02 – 3,91	10,1
	27.07				17,7	21,4	–	–	2,7	0,05 – 4,75	544,5
ст.4	22.06	44°36.894'	33°34.938'	13	17,9	10,2	112,2 – 85,1	1,3 – 3,4 (2,4)	3,9	0,03 – 2,96	48,6
	27.07				17,7	20,75	–	–	3,3	0,09 – 0,13	13,7
ст.5 – б.Инкерманс кая	22.06	44°36.710'	33°35.926'	9	17,8	11,8	116,6 – 78,3	1,7 – 3,1 (2,2)	3,2	0,02 – 4,51	10,2
	27.07				16,9	22,3	–	–	2,4	0,05 – 2,63	174,4
ст.6 –б.Мар- тынова	09.06	44°36.944'	33°30.180'	5	16,9	16,3	–	0,8 – 1,0 (0,9)	2,3	0,10 – 0,55	90,3
ст.7 – внеш- ний рейд	21.04	44°37.13'	33°28.89'	18	18,0	8,0	–	–	5,1	2·10 ⁻³ – 3·10 ⁻³	1,5
	14.09				18,0	22,0	–	–	3,4	0,7·10 ⁻³ – 40·10 ⁻³	0,2
стр.221 из 15. 8 – б.Стрелецка я	13.01	44°36.166'	33°28.120'	17	17,7	8,0	–	–	4,9	0,04 – 1,14	68,1
	16.05				17,7	11,5	–	–	4,5	0,11 – 4,55	60,1
	07.10				17,8	14,5	–	–	4,2	0,02 – 1,79	10,6

Примечание: * – растворимость рассчитана с учетом закона Генри; ** – нет данных.



Р и с . 2 . Концентрация органического углерода в донных отложениях, %, по разрезу вдоль Севастопольской бухты от ст.Равелин до б.Инкерманской: ● – точки отбора проб; станции: 1 – ст.Равелин; 2 – траверз б.Инженерной, 3 – ст.3; 4 – ст.4; 5 – б.Инкерманская.



Р и с . 3 . Профили распределения концентрации CH_4 в донных осадках Севастопольской бухты (—) в 2011 г. и соотношение стабильных изотопов углерода метана $\delta^{13}C-CH_4$ (- -). Затемненными областями выделены зоны, где концентрация CH_4 в поровых водах превышает растворимость при наблюдаемых условиях (табл.1). Светлосерая область – июль, темносерая – июнь и сентябрь. * – на ст.1 (Равелин) и на внешнем рейде содержание метана были недостаточным, чтобы провести изотопный анализ.

Для каждой исследованной станции были рассчитаны значения растворимости метана при условиях *in situ* (табл.1). Из рис.3 видно, что в б.Южной, на ст.3 и в б.Инкерманской измеренные концентрации CH_4 превышают величину растворимости. Это означает, по-видимому, что в этих районах в поверхностном слое осадков метан находится не только в растворённом, но также и в газообразном состоянии, в форме микропузырьков.

Рассчитанная скорость диффузионного потока CH_4 из донных осадков в воду в 2011 г. широко варьировала: от $0,2 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ на внешнем рейде до $544 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ в центральной части бухты (табл.1).

Обсуждение. Эстуарии способны аккумулировать и затем преобразовывать большое количество органического углерода. В результате биогеохимических процессов в восстановленных осадочных отложениях и анаэробных микронишах водной толщи аллохтонный углерод трансформируется в CH_4 и поступает в воду и в атмосферу [21]. Известно, что в морских водоемах образование метана в осадочных отложениях происходит, главным образом, под зоной сульфатредукции при исчерпании сульфатов в поровых водах. Этим объясняется то, что концентрация метана в верхних слоях донных осадков, где происходит сульфатредукция, обычно не высокая и резко повышается в подповерхностных слоях осадочной толщи, где концентрация сульфатов снижается почти до нуля. Это так называемая «methane sulfate transition zone» – SMTZ зона [22]. Анализ профилей распределения метана и $\delta^{13}C-CH_4$ позволяет нам предполагать нахождение SMTZ в осадках Севастопольской бухты на глубине 2; 8; 15 и 20 см для б.Южная, ст.3, б.Инкерманской и ст.4 соответственно. Для б.Стрелецкой зона перехода от сульфатных к метановым осадкам находится на глубине около 8 см.

Приповерхностные слои донных отложений во всех исследованных районах были значительно обеднены метаном (рис.3, 4). Это может быть результатом как диффузии растворённого газа в придонную воду, которая содержала существенно меньше метана по сравнению с донными осадками, так и следствием как аэробного, так и анаэробного сульфат-обусловленного окисления метана [23]. На это также указывает тенденция обогащения углерода метана тяжелым изотопом ^{13}C (рис.3, 4), выявленная на всех станциях Севастопольской бухты в верхних 10 см осадочной толщи. Изотопный состав метана донных осадков в более глубоких слоях был стабильным и изменялся в пределах от -85 до -75 ‰ для разных станций. Такие значения изотопного

состава указывают на биогенную природу [24] метана донных отложений Севастопольской морской акватории.

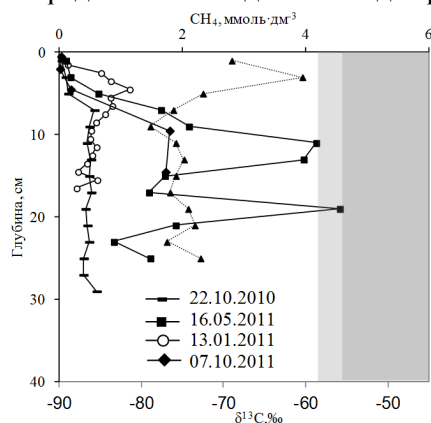


Рис. 4. Профили распределения концентрации CH_4 (—) в донных осадках б.Стрелецкой в 2011 г. и отношение стабильных изотопов углерода метана $\delta^{13}C-CH_4$ (- - -). Затемненными областями выделены зоны, где концентрация CH_4 в поровых водах превышает растворимость при наблюдаемых условиях (табл.1). Светлосерая область – октябрь, темносерая – январь.

Известно, что в воде опреснённой и морской частях эстуариев концентрация сульфат ионов лежит в пределах от нескольких до ~ 28 ммоль·л⁻¹ соответственно [21]. Вследствие этого глубина истощения сульфатов в донных отложениях и сопутствующий этому рост концентрации CH_4 обычно увеличивается в направлении от устья реки к морю. Нами было замечено незначительное распреснение вод только на ст. Инкерман, где солёность была ниже на 2 ‰, чем солёность по бухте в целом и на внешнем рейде. Тем не менее, концентрация метана в поверхностном слое донных осадков центральной и кутовой части Севастопольской бухты была на 3 порядка выше значений, измеренных для внешнего рейда, а также для ст. Равелин, которая находится на выходе из бухты (рис.3). Очевидно, что солёность, и, как следствие, наличие сульфат ионов не единственный фактор, контролирующий глубину залегания зоны *SMTZ*. Скорость седиментации органического материала и наличие других акцепторов электронов, отличных от сульфатов, также играют важную роль в процессе формирования профилей метана в донных отложениях.

Пространственная модель распределения метана в приповерхностных донных осадках эстуариев, рассматриваемая в [13], основывается на факте уменьшения концентрации метана в поровой воде в морском направлении. Тем не менее, есть несколько исключений, и в том числе для высоко эвтрофированных прибрежных бухт с достаточно высокой солёностью и экстремально высокими скоростями седиментации органического материала. Например, в бухтах Эккернфёрде (*Eckernförde*) в Германии и мыса Лукаут (*Cape Lookout*) в Северной Каролине такие условия приводят к истощению сульфатов в верхних слоях донных осадков и концентрация метана достигает нескольких ммоль·дм⁻³ на глубине меньше 1 м под уровнем дна [25]. Образование пузырькового метана в этих районах возможно уже на глубине нескольких десятков сантиметров, где концентрация метана становится выше значения растворимости газа в поровой воде [26]. В опреснённых водоемах эстуарного типа, таких как эстуарий реки Уайт-Ок (*White Oak*), которая богата органикой за счёт примыкающей зоны приливного болота, метановые пузырьки часто образуются уже на глубине не более 10 – 20 см [25]. Напротив, в морских районах эстуариев, как, например, на Амазонском шельфе, органического вещества намного меньше, оно разлагается в основном за счёт процессов SO_4^- и Fe_2O_3 редукции, концентрация метана достигает нескольких сотен мкмоль л⁻¹ только на глубине 5 м ниже уровня дна. Сопоставляя уровни концентрации метана в Севастопольской бухте со значениями растворимости (рис.3), видно, что на ст.3, б.Южной и на ст. Инкерман метан находится не только в растворённом, но и в газообразном состоянии. Подток грунтовых пресных вод, обеднённых сульфатами, также способствует метаногенезу и образованию пузырьков в донных осадках прибрежных морских акваторий.

На рис.5 изображена зависимость растворимости метана от глубины при разных температурах. Солёность в Севастопольской бухте изменялась незначительно (табл.1) и в среднем была равна 17,5 ‰. Зависимость растворимости метана от температуры нелинейная (1), на больших глубинах её влияние значительно больше (рис.5). На глубине 20 м, максимальной для Севастополь-

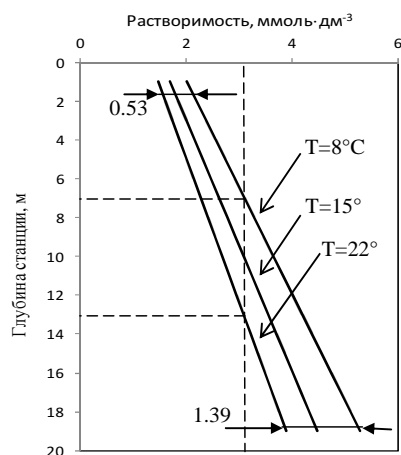


Рис. 5. Зависимость растворимости метана в поровой воде поверхностных донных осадков Севастопольской акватории от глубины станции при разных температурах придонной воды.

ской бухты [28], разность значений растворимости при крайних температурных режимах составляет $1,39 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$, тогда как у поверхности $0,53 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Для всех станций Севастопольской бухты, за исключением ст.Равелин, концентрация метана в донных осадках на глубине $\sim 15 \text{ см}$ под поверхностью дна выравнивается и флуктуирует вокруг определенной

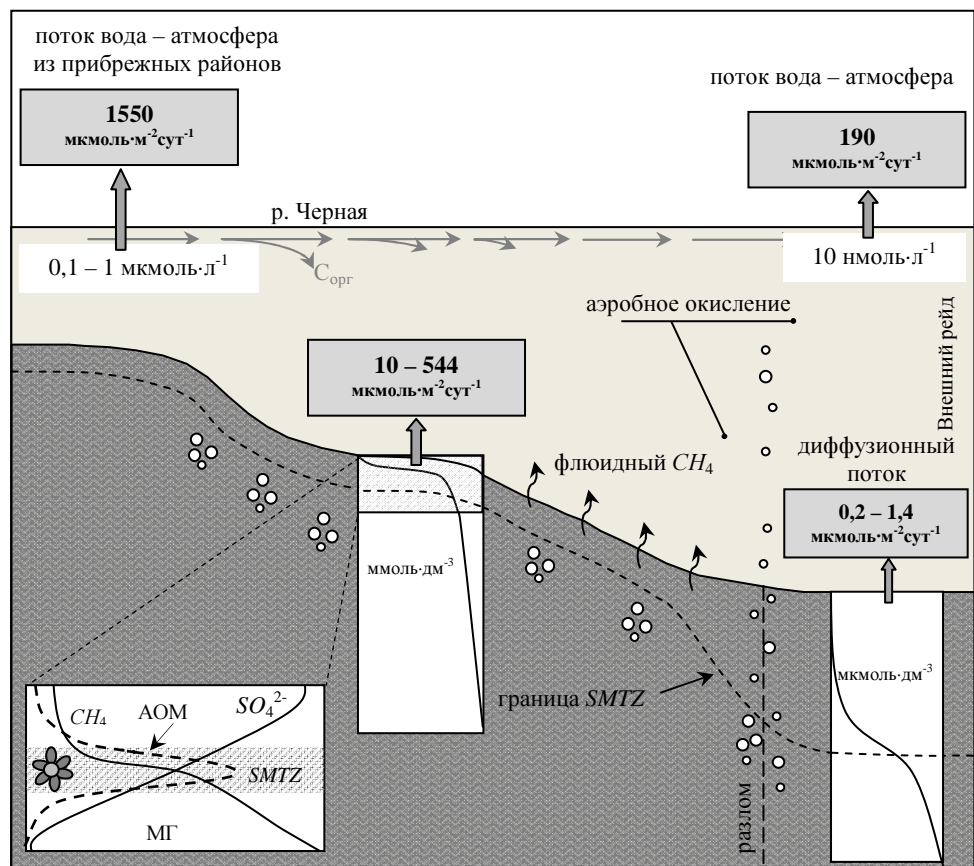
величины. Средняя концентрация в подповерхностном слое донных осадков Севастопольской бухты, лежащем ниже уровня *SMTZ*, составила $3,2 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$. Для каждой станции этот уровень определялся отдельно по нижней границе градиента профилей $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$.

Летом при максимальных температурах придонной воды значение растворимости метана будет превышать измеренную среднюю концентрацию на глубинах свыше 13 м , для зимних – свыше 7 м (рис.5). Согласно морфологической модели, 60% бухты занимают глубины более 10 м , около 35% – свыше 15 м [28]. Это означает, что в летний сезон 65% поверхностных донных осадков Севастопольской бухты (верхние 50 см) могут содержать газообразный метан, и только около 40% – в зимний.

На рис.6 изображена схема основных процессов баланса цикла метана в Севастопольской бухте и прилегающей к ней части внешнего рейда, которая включает в себя скорости диффузионного потока CH_4 из донных осадков в толщу воды и из воды в атмосферу, а также порядок концентрации CH_4 в донных осадках и воде.

Исследования, проведенные в марте – октябре 2008 г., показывают, что поверхностная вода Севастопольской прибрежной зоны была перенасыщена метаном относительно приводного воздуха. Концентрации растворённого CH_4 достигали аномально высоких уровней (до $2153 \text{ нмоль}\cdot\text{л}^{-1}$) в мелководных районах, подверженных значительному антропогенному воздействию. Рассчитанные потоки CH_4 составляли в среднем $190 \text{ мкмоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ для района с глубиной более 5 м и $1550 \text{ мкмоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ – для мелководной акватории [9]. Данные 2008 г. демонстрируют значительно больший вклад мелководных районов в поток метана из воды в атмосферу. Очевидно, что на более глубоких станциях толща воды является буфером для поступающего из донных осадков метана, где он диффузионно распределяется и потребляется метанооксиляющими бактериями.

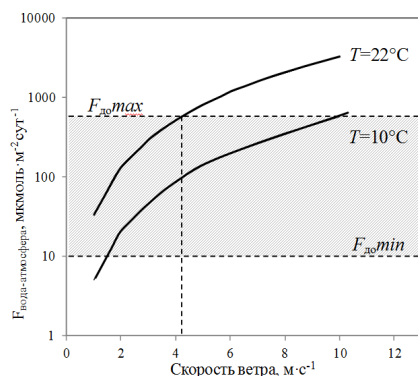
На ст.Инкерман, ст.3 – 4 были отобраны 2 колонки с промежутком в один месяц 22 июня и 27 июля 2011 г. Для ст.3 и ст.Инкерман в июле, когда температура придонной воды была в два раза выше, чем в июне, наблюдался более резкий градиент концентрации метана (рис.3), что может быть связано с более интенсивными процессами сульфатредукции, быстрым истощением сульфатов в поровых водах и, как следствие, к смещению зоны *SMTZ*



Р и с . 6 . Схема основных процессов баланса цикла метана в Севастопольской акватории. Приведен размах значений диффузионного потока CH_4 из донных осадков в толщу воды и из воды в атмосферу [9], а также порядок концентрации CH_4 в донных осадках и воде внутренней части бухты и внешнего рейда. На схеме вертикальной пунктирной линией изображен разлом, расположенный в меридиональном направлении на выходе из бухты, к которому приурочены газовые сипы [29].

к поверхности осадочной толщи. Таким образом, характер концентрационных профилей влияет на величину потока метана из донных отложений в воду (рис.3). В то время как средние значения концентрации метана в профиле изменились не значительно, поток увеличился на порядок для обеих станций (табл.1). В целом на всех станциях диффузионные потоки метана были направлены из донных отложений в воду. Но если для внешнего рейда размах значений составил менее 1,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$, то для внутренней части бухты на ст.3 величины потока лежали в пределах от 10,1 до 544 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ в июне и июле соответственно.

Ранее было отмечено, что суммарное значение эмиссии растворённого метана с поверхности акватории б.Севастопольской составлял $3\cdot 10^3$ $\text{mol}\cdot\text{day}^{-1}$ [9], при этом поток из прибрежного слоя 0 – 5 м в 1,5 раза превышал поток с остальной части бухты (табл.2). Нами было рассчитано, что среднее значение эмиссии метана в атмосферу с зеркала бухты находится внутри диапазона диффузионного потока метана со дна Севастопольской бухты, равного



Р и с . 7 . Зависимость интенсивности эмиссии метана от скорости ветра при разных атмосферных температурах. Штрихованной областью обозначен рассчитанный диапазон значений диффузионного потока метана из донных осадков.

0,07 – 3,9·10³ моль·сут⁻¹ (табл.2). Показано, что при некоторых значениях скорости ветра и температуры, значение эмиссии может превысить величины диффузионного потока метана из донных осадков

(рис.7). Метан будет выноситься из объема бухты до тех пор, пока не установится равновесное состояние, и эмиссия в атмосферу не будет обеспечиваться потоком диффузионного метана из донных отложений. Запас растворённого CH₄ в толще воды Севастопольской бухты при условии, что вертикальный градиент концентрации отсутствует, лежит в пределах от 1,1·10³ до 4,4·10³ моль (табл.2). Резидентное время растворённого метана в Севастопольской бухте без учета выноса запасов метана за счёт ветровых течений составляет от 9 ч до 1,5 сут.

Выводы. Содержание метана в верхних 50 см донных отложений внутренней части б.Севастопольской и б.Стрелецкой достигало нескольких ммоль·л⁻¹ и на три порядка превышало концентрацию метана в открытых районах Севастопольской морской акватории. Максимальные концентрации метана в центральной и кутовой частях бухты превышали его растворимость в поровой воде. Это означает, что в этих районах в поверхностном слое осадков метан находился как в растворённом, так и в газообразном состоянии. Изотопный состав углерода метана в донных осадках ниже 10 см, изменяющийся от – 85 до – 75 ‰, свидетельствует о биогенной природе метана. Вертикальные профили значений δ¹³C-CH₄ показали относительное обеднение метана изотопом ¹²C в верхних слоях осадков, что объясняет низкие концентрации метана в верхних слоях донных отложений как результат процесса его микробного потребления. На всех станциях диффузионные потоки метана были направлены из донных отложений в воду. Для от-

Т а б л и ц а 2 . Морфологические параметры и балансовые характеристики метана мелководной и основной частей Севастопольской бухты.

характеристики	слой, м		Σ по бухте
	0 – 5	5 – 20	
площадь верхней границы слоя, ограниченного изобатой 5 м, м ²	1202160	5976650	7178810
поток с поверхности слоя в атмосферу, 10 ³ моль·сут ⁻¹	1,9	1,1	3,0
площадь дна в пределах слоя, м ²	1204740	5992880	7197620
поток из донных осадков, 10 ³ моль·сут ⁻¹			0,07 – 3,9
объем воды, огран. изобатой 5 м, м ³	3673910	77656630	81330540
содержание в слое, 10 ³ моль	0,4 – 3,7	0,7	1,1 – 4,4

крытых районов потоки не превышали $1,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, для внутренней части бухты величины потока изменялись от $10,1$ до $544,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}$.

Эмиссия растворённого метана с поверхности акватории б.Севастопольской составила $2,99 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{сут}^{-1}$. Запас растворённого CH_4 в толще воды Севастопольской бухты при условии, что вертикальный градиент концентрации отсутствует, лежит в пределах от $1,1 \cdot 10^3$ до $4,47 \cdot 10^3 \text{ моль}$. Резидентное время растворённого метана в Севастопольской бухте без учета выноса запасов метана за счёт ветровых течений составляет от 9 ч до 1,5 сут.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов ДФФД Ф40.6/006 и РФФИ 11-04-90402-Укр_ф_а, а также во время учебной программы *Summer Student Fellowship 2011 (MARUM – Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen)*.

Благодарность. Мы благодарим Т. Mörz, G. Bohrmann, Т. Pape, К.-U. Hinrichs за предоставленную возможность участия в летней школе *Summer Student Fellowship 2011* на базе океанологического исследовательского центра *MARUM* в Бремене (Германия), во время которой была выполнена большая часть представленной работы. Также мы выражаем особую благодарность Dr. Enno Schefuß и X. Prieto Mollar за техническую поддержку во время работы на изотопном масс-спектрометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon S., Manning D., Chen Z. et al. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.– Cambridge University Press, 2007.– 996 p.
2. Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A. et al. Climate Change 1995: The Science of Climate Change.– Cambridge University Press, 1996.– 12.– 572 p.
3. Bond G., Kromer B., Beer J. et al. Persistent Solar Influence on North Atlantic Climate During the Holocene // *Science*.– 2001.– № 294.– P.2130-2136.
4. Kennett J.P., Cannariato K.G., Hendy I.L., Behl R.J. Methane hydrates in quaternary climate change – The Clathrate Gun hypothesis // *American Geophysical Union*, 2003.– 216 p.
5. By Lai, Chung-Chieng A., Dietrich, David E., Bowman, Malcolm J. Global warming and the mining of oceanic methane hydrate // *Topics in Catalysis*.– 2005.– 32.– P.95-99.
6. Scranton M.I., McShane K. Methane fluxes in the southern North Sea: the role of European rivers // *Continental Shelf Research*.– 1991.– 11.– P.37-52.
7. Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andreae M.O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane // *Global Biogeochemical Cycles*.– 1994.– 8.– P.465-480.
8. 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.
9. Malakhova L.V., Egorov V.N., Malakhova T.V., Gulin S.B., Artemov Yu.G. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea // *Geo-Marine Letters*.– 2010.– v.30, № 3-4.– P.391-398.
10. Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*.– 1987.– 7.– .861-862.
11. *Методы исследования органического вещества в океане*.– М.: Наука, 1980.– С.304-309.

12. http://www.physoz.icbm.de/download/karsten/erfc_model/REC_v3_manual.pdf
13. Kelley C.A., Martens C.S., Chanton J.P. Variations in sedimentary carbon remineralization rates in the White Oak River estuary, North Carolina // *Limn. and Oceanogr.*– 1990.– 35.– P.372-383.
14. Жерко Н.В., Егоров В.Н., Гулин С.Б., Малахова Л.В. Полихлорбифенилы в компонентах экосистемы Севастопольской бухты // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.*– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001.– вып.2.– С.153-158.
15. Мирзоева Н.Ю. Динамика содержания и перераспределения ⁹⁰Sr в донных отложениях водоёмов Украины после аварии на ЧАЭС // *Системы контроля окружающей среды Системы контроля окружающей среды (Средства, информ. технологии и мониторинг).*– Севастополь, 2010.– № 14.– С.168-172.
16. Iversen N., Jorgensen B.B. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: influence of porosity // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*– 1993.– 57.– P.571-578.
17. Yamamoto S., Alcauskas J., Crozier Th. Solubility of methane in distilled water and seawater // *J. Chem. and Engin. Data.*– 1976.– 21.– P.78-80.
18. Abegg F., Anderson A. The acoustic turbid layer in muddy sediments of Eckernförde Bay, Western Baltic: methane concentrations, saturation and bubble characteristics // *Marine Geology.*– 1997.– 137.– P.137-147.
19. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Алемов С.В. Санитарно-биологические аспекты экологии Севастопольских бухт в XX веке.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003.– 185 с.
20. 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.*– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001.– С.138-152.
21. Borges A.V., Abril G. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries // *Treatise on Estuarine and Coastal Science.*– 2011.– 5.– P.119-161.
22. 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.– 81, № 1.– С.1-12.
23. Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anaerobic marine sediments // *Geology.*– 1976.– 4.– P.297-300.
24. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chemical Geology.*– 1999.– 161(1-3).– P.291-314.
25. Albert D.B., Martens C.S., Alperin M.J. Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments. Part 2. Groundwater flow control of acoustic turbidity in Eckernförde Bay sediments // *Contin. Shelf Res.*– 1998.– 18.– P.1771-1793.
26. Wever Th.F., Abegg F., Fiedler H.M. et al. Shallow gas in the muddy sediments of Eckernförde Bay, Germany // *Contin. Shelf Res.*– 1998.– 18.– P.1715-1739.
27. Chanton J.P., Martens C.S., Kelley C.A. Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments // *Limn. and Oceanogr.*– 1989.– 34.– P.807-819.
28. Стокозов Н.А. Морфометрические характеристики Севастопольской и Балаклавской бухт // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010.– вып.23.– С.198-208.
29. Егоров В.Н., Пименов Н.В., Малахова Т.В. и др. Биогеохимические характери-

стики распределения метана в воде и донных осадках в местах струйных газо-выделений и в смежных районах акватории Севастопольских бухт // Морской экологический журнал.– 2012.– т. XI, № 3.– С.41-52.

30. Riedinger N., Brunner B., Lin Y.-S. et al. Methane at the sediment-water transition in Black Sea sediments // Chemical Geology.– 2010.– 274(1-2).– P.29-37.

Матеріал поступив в редакцію 11.10.2012 г.
После доработки 28.11.2012 г.

АНОТАЦІЯ Розглядається зміст, розподіл і походження метану в товщі донних осадів Севастопольської акваторії. Концентрація метану в верхніх 50 см донних відкладень внутрішньої частини б. Севастопольської досягала $5,9 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, що на три порядки перевищувало значення в аналогічних шарах відкритих районів Севастопольської морської акваторії. Максимальні концентрації метану в центральній і кутовій частинах бухти перевищували його розчинність в порової воді, засвідчуючи, що в цих районах в поверхневому шарі осадів метан знаходився не тільки в розчиненому, але і в газоподібному стані. Виявлена позитивна кореляція рівнів концентрації метану з середнім вмістом органічного вуглецю в профілі донних відкладень. Ізотопний склад вуглецю метану на глибині близько 10 см нижче поверхні дна, що змінювався від -85 до -75 ‰ , свідчить про його біогенну природу. Вертикальні профілі розподілу $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ показали відносно збіднення метану ізотопом ^{12}C у верхніх шарах осадів. Це вказує на те, що градієнт концентрації метану в цих шарах обумовлений його мікробним споживанням.

Дифузійні потоки метану Севастопольської бухти були направлені з донних відкладень у воду. Для відкритих районів потоки не перевищували $1,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, для внутрішньої частини бухти величини потоку змінювалися від $10,1$ до $544,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$. Емісія розчиненого метану з поверхні акваторії б. Севастопольської складала $2,9 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{добу}^{-1}$. Значення емісії метану в атмосферу знаходилося всередині діапазону значень дифузійного потоку метану з дна Севастопольської бухти, рівного $0,1 - 3,9 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{добу}^{-1}$. Резидентний час розчиненого метану в Севастопольській бухті без урахування виносу запасів метану за рахунок вітрових течій становив від 9 годин до 1,5 діб.

ABSTRACT This paper considers the abundance, distribution and origin of methane in the sediments of Sevastopol coastal area. Methane concentrations in pore waters of uppermost sediments (50 cmbsf) in the inner part of the Sevastopol Bay reached 5.9 mM, which is three orders of magnitude higher than those in similar depth in of open coastal areas. Maximal CH_4 concentrations in central and apex parts of the Bay exceeded its aqueous solubility indicating the co-occurrence of methane in the gas phase and in the dissolved phase already at shallow depth at these study sites. A strong positive correlation between methane and organic carbon concentration was revealed. Considering stable carbon isotope ratios ranging from -85 to -75 ‰ V-PDB methane in the deeper subsurface is predominantly of microbial origin. Considerable depletions of methane in ^{12}C in the uppermost sediments demonstrate that substantial portions of upward migrating methane are removed by microbial consumption.

At all sites investigated methane migrates from the sediment into the water column. For the open coastal areas this upward flux did not exceed $1.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ while for station in the inner part of the bay fluxes were much higher ranging between 10 and 544 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$.

Water-air emission of methane from the surface of Sevastopol Bay was estimated to be $2.9 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{day}^{-1}$. This value is in principle in the same range as the diffusive sediment-water flux of methane from the bay bottom ranging from 0,1 - $3,9 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{day}^{-1}$. The residence time of the dissolved methane in the Sevastopol Bay relative to water-air emission as a methane sink ranged from 9 hours to 1.5 days.