

## Особенности распределения метана в эвфотическом слое северной части Черного моря в летний сезон 2018 года (по данным 102-го рейса НИС «Профессор Водяницкий»)

Т. В. Малахова<sup>1,\*</sup>, И. М. Мансурова<sup>1</sup>, Л. В. Малахова<sup>1</sup>,  
Н. В. Минина<sup>1</sup>, А. Д. Заговенкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г., после доработки 30.10.2019 г.

*Цель.* Основная цель работы состояла в оценке горизонтальной и вертикальной структуры распределения метана (CH<sub>4</sub>), его эмиссии в атмосферу в эвфотической зоне северной части Черного моря летом 2018 г., а также в установлении его связи с концентрацией хлорофилла *a*.

*Методы и результаты.* Концентрацию CH<sub>4</sub> в поверхностном слое воды определяли газохроматографическим методом на 104 станциях, на 45 из которых также были выполнены вертикальные профили содержания CH<sub>4</sub> в слое 0–50 м. Для определения концентрации хлорофилла *a* использовали флуориметрический метод. Распределение CH<sub>4</sub> в этом регионе показало выраженную пространственную неоднородность. Концентрация растворенного в поверхностной воде CH<sub>4</sub> для всех станций изменялась в диапазоне 0–39,2 нмоль/л. Среднее значение рассчитанной величины потока CH<sub>4</sub> из воды в атмосферу составило 2,3 мкмоль/м<sup>2</sup>/сут, среднее насыщение метаном поверхностной воды – 460%. Большая часть исследованной акватории моря являлась источником поступления метана в приводные слои атмосферы, за исключением 15 станций, где концентрация CH<sub>4</sub> в поверхностном слое была ниже равновесных значений. Рассчитанный интегральный поток CH<sub>4</sub> с исследованной акватории, площадь которой равна 88·10<sup>3</sup> км<sup>2</sup>, составил 3,2 т CH<sub>4</sub> в сутки. Вертикальное распределение CH<sub>4</sub> в верхнем 50-метровом слое оказалось различным для прибрежных и глубоководных районов. В глубоководных районах отмечаются максимумы в подповерхностных слоях, а на вдольбереговом разрезе, где станции были расположены не глубже 100 м, высокие концентрации CH<sub>4</sub>, достигающие 86 нмоль/л, наблюдались в основном в придонных горизонтах.

*Выводы.* Средняя концентрация метана в глубоководных профилях была в 2 раза ниже по сравнению с мелководными. Расположение подповерхностных концентрационных максимумов CH<sub>4</sub> и максимумов содержания хлорофилла *a* в целом совпадало. Также установлено, что повышенному содержанию хлорофилла *a* (0,58 мг/м<sup>3</sup>) в поверхностном слое Феодосийского залива соответствовала максимальная концентрация CH<sub>4</sub>. Аномально высокая концентрация метана, составляющая в придонном горизонте 269 нмоль/л и на порядок превышающая среднее содержание метана в прилегающих районах, обнаружена на станции в районе палеорула Днепра. Вероятно, такое повышение связано с поступлением метана из газовых сипов, широко распространенных в этом районе.

**Ключевые слова:** метан, эмиссия, хлорофилл *a*, эвфотический слой, Черное море.

**Благодарности:** авторы благодарят экипаж НИС «Профессор Водяницкий» за помощь в проведении заборных работ во время 102-го рейса, И. Г. Сидорова, В. Ю. Проскурнина – за помощь в отборе и анализе проб, сотрудников Морского гидрофизического института РАН – за предоставление гидрологических данных, а также рецензента – за конструктивные замечания. Работа подготовлена по темам государственного задания ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (номер государственной регистрации АААА-А18-118020890090-2) и «Функциональные, метаболические и токсикологические аспекты существования гидробионтов и их популяций в биотопах с различным физико-химическим режимом» (номер государственной регистрации АААА-А18-118021490093-4).

Для цитирования: Особенности распределения метана в эвфотическом слое северной части Черного моря в летний сезон 2018 года (по данным 102-го рейса НИС «Профессор Водяницкий») / Т. В. Малахова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2020. Т. 36, № 2. С. 186–201. doi:10.22449/0233-7584-2020-2-186-201

## Features of Methane Distribution in the Euphotic Layer of the Northern Black Sea in Summer, 2018 (Based on the Data of the 102<sup>nd</sup> Cruise of R/V "Professor Vodyanitsky")

T. V. Malakhova<sup>1\*</sup>, I. M. Mansurova<sup>1</sup>, L. V. Malakhova<sup>1</sup>,  
N. V. Minina<sup>1</sup>, A. D. Zagovenkova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia

<sup>2</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

*Purpose.* The main goal of the work was to assess the horizontal and vertical structure of the methane (CH<sub>4</sub>) distribution, its emission to the atmosphere in the euphotic zone of the northern part of the Black Sea in summer, 2018 as well as to reveal its relationship with the chlorophyll *a* concentration.

*Methods and Results.* The CH<sub>4</sub> concentration in the surface layer was determined by the gas chromatographic method at 104 stations, including 45 stations at which the vertical profiles of the CH<sub>4</sub> content in the upper 0–50 m layer were done. The chlorophyll *a* concentration was defined by the fluorometric method. The CH<sub>4</sub> distribution in this region showed distinct spatial heterogeneity. The concentration of the dissolved in the surface water CH<sub>4</sub> varied within 0–39.2 nmol/l at all the stations. The average calculated value of the CH<sub>4</sub> seawater-air flux was 2.3 μmol/m<sup>2</sup>/day, and the average CH<sub>4</sub> saturation of surface water – 460%. The major part of the sea area under study represented a source of methane emission to the atmosphere near-water layers, except for 15 stations where the CH<sub>4</sub> concentration in the surface layer was smaller than its equilibrium values. The calculated integral value of the CH<sub>4</sub> flux from the whole region under study (its area is equal to 88·10<sup>3</sup> km<sup>2</sup>) constituted 3.2 tons of CH<sub>4</sub> per day. Vertical distribution of CH<sub>4</sub> in the upper 50 m layer was different in the coastal and deep-sea areas. At the deep-sea stations, the maximum values were revealed in the sub-surface layers, whereas at the coastal stations (not deeper than 100 m), the highest CH<sub>4</sub> concentrations, up to 86 nmol/l, were observed mainly at the near-bottom horizons.

*Conclusions.* The average concentration of CH<sub>4</sub> in the deep-sea profiles was 2 times lower than that in the coastal ones. Sub-surface maximums of the CH<sub>4</sub> concentration coincided in general with the maximums of the chlorophyll *a* concentration. It was also found that the CH<sub>4</sub> highest concentration corresponded to the increased chlorophyll *a* content (0.58 mg/m<sup>3</sup>) in the Feodosiyskiy Bay surface water. The abnormally high concentration of CH<sub>4</sub> (269 nmol/l) at the bottom horizon, by an order of magnitude exceeding the average methane content in the adjacent areas, was revealed at the station near the Dnieper paleo-channel. Such an increased concentration is assumed to be caused by the methane emission from the gas seeps densely located in this region.

**Keywords:** methane, emission, chlorophyll *a*, euphotic layer, Black Sea.

**Acknowledgements:** The authors are thankful to the crew of the R/V «Professor Vodyanitsky» for their assistance in conducting the outboard works during the 102<sup>nd</sup> cruise, to I.G. Sidorov and V.Yu. Proskurmin for their help in sampling and analysis, to the staff of Marine Hydrophysical Institute for providing hydrological data, as well as to the reviewer for his constructive comments. The investigation was carried out within the framework of the state task on the themes “Molismological and biogeochemical fundamentals of homeostasis of marine ecosystems” No AAAA-A18-118020890090-2 and “Functional, metabolic and toxicological aspects of existence of hydrobionts and their populations in biotopes with different physicochemical conditions” No AAAA-A18-118021490093-4.

**For citation:** Malakhova T.V., Mansurova I.M., Malakhova L.V., Minina N.V., Zagovenkova A.D., 2020. Features of Methane Distribution in the Euphotic Layer of the Northern Black Sea in Summer, 2018 (Based on the Data of the 102<sup>nd</sup> Cruise of R/V "Professor Vodyanitsky"). *Physical Oceanography*, [e-journal] 27(2), pp. 171-185. doi:10.22449/1573-160X-2020-2-171-185

## Введение

Концентрация  $\text{CH}_4$  в насыщенных кислородом верхних слоях Мирового океана часто превышает равновесные с атмосферой значения. Однако считается, что образование метана в воде в процессе микробного метаногенеза требует исключительно анаэробных условий. Этот феномен принято называть «метановым парадоксом», и он указывает на то, что Мировой океан является источником  $\text{CH}_4$  для атмосферы.

По имеющимся оценкам, океан вносит относительно небольшой вклад в бюджет атмосферного метана по сравнению с антропогенными источниками. Эмиссия  $\text{CH}_4$  в атмосферу из всех морских источников, включая открытый океан, континентальный шельф, лиманы и сипы континентальных окраин, оценивается в 8,3–45,9 Тг  $\text{CH}_4$  в год [1]. Среди внутренних морей Черное море является одним из самых мощных метановых резервуаров, изучению биогеохимии метанового цикла в его акватории посвящено множество работ [4]. Источниками метана в Черном море являются микробная продукция в донных осадках и водной толще, а также струйные метановые газовыделения, широко распространенные вдоль всего черноморского шельфа. Наличие в Черном море мощной аноксической зоны обусловило высокие скорости микробной продукции в толще воды ниже редоксзоны [5]. При этом было показано, что метан анаэробной зоны практически не проникает в содержащую кислород водную толщу, поскольку скорости его анаэробного окисления выше скорости продукции. Также на это указывает изотопный состав углерода метана аэробной толщи  $\delta^{13}\text{C}$  (–40,0 ... –66,6‰), который в среднем на 20‰ отличается от значений, полученных в зоне хемоклина (–19,0 ... –48,5‰) [3]. С другой стороны, в исследованных районах верхней, средней и нижней части континентального склона и глубинной котловины в аэробной толще наблюдается положительный баланс в микробном цикле метана. В связи с этим рядом исследователей был сделан вывод, что именно процессы образования метана в аэробной водной толще определяют поток метана в атмосферу из глубоководной акватории Черного моря.

Одни из первых детальных исследований профилей содержания метана в аэробных водах шельфа Черного моря получены в ходе работ по международному проекту *EROS-21* в августе 1995 г. и в мае 1997 г. на северо-западном шельфе [5, 6]. Позднее более детальные исследования были проведены в 2002 г. в северо-восточной части моря [7]. Было показано наличие концентрационного максимума в подповерхностном слое, соответствующем слою условной плотности  $14 \text{ кг/м}^3$ , ниже которого располагался минимум содержания  $\text{CH}_4$ , разделяющий метан аэробной и анаэробной толщи. Авторы отмечают, что концентрации  $\text{CH}_4$  в слое максимума в среднем в 1,5 раза превышают значения поверхностных концентраций, однако причины такого распределения не обсуждаются.

Похожее распределение метана в фотическом слое Мирового океана неоднократно отмечалось разными исследователями [8–11]. В 1998 г. в пробах аэробной воды методом *in situ* гибридизации было обнаружено присутствие архей на разных горизонтах [12]. Полученные значения метаногенеза в аэробных водах Черного моря и других меромиктических водоемах были достаточно высокими, иногда они превышали скорости метаногенеза в анаэ-

робной зоне [6]. Сопоставление этих данных с распределением метана по горизонтам указывало на то, что в аэробной водной толще должны существовать зоны, благоприятные для протекания анаэробного процесса микробного метаногенеза.

Долгое время считалось, что генерация метана происходит в анаэробных микрониах – конгломератах органических частиц и кишечниках зоопланктона [13]. В прямых радиоизотопных экспериментах с зоопланктоном было показано, что интенсивность метаногенеза была пропорциональна количеству копепод. Однако стоит отметить, что в естественных условиях многие виды зоопланктона в течение суток активно мигрируют в толще воды, что должно осложнять образование устойчивых концентрационных максимумов.

Исследования последних лет показали, что появление метана в воде может быть связано с деструкцией различных метилированных молекул, содержащихся в растворенном органическом веществе, а также продуктах метаболизма нескольких видов фитопланктона [14]. Механизм образования  $\text{CH}_4$  из метилированных веществ до сих пор до конца не изучен. Предполагается два типа его образования: абиогенный [15] и биогенный, обусловленный метаболизмом бактерий [16] или фитопланктона [17]. Показано, что в пресноводных водоемах концентрации  $\text{CH}_4$  коррелируют с биомассой фитопланктона и величиной первичной продукции [18], и это объясняется метаногенезом архей, закрепленных в анаэробных нишах на поверхности клеток фитопланктона. Независимо от того, какие механизмы отвечают за морской «метановый парадокс», показано, что продукция  $\text{CH}_4$  в окисленных поверхностных водах некоторым образом связана с первичной продукцией [19].

Цель работы состоит в оценке горизонтальной и вертикальной структуры распределения метана и его связи с концентрацией хлорофилла *a* как количественной характеристики фитопланктонного сообщества в эвфотической зоне северной части Черного моря.

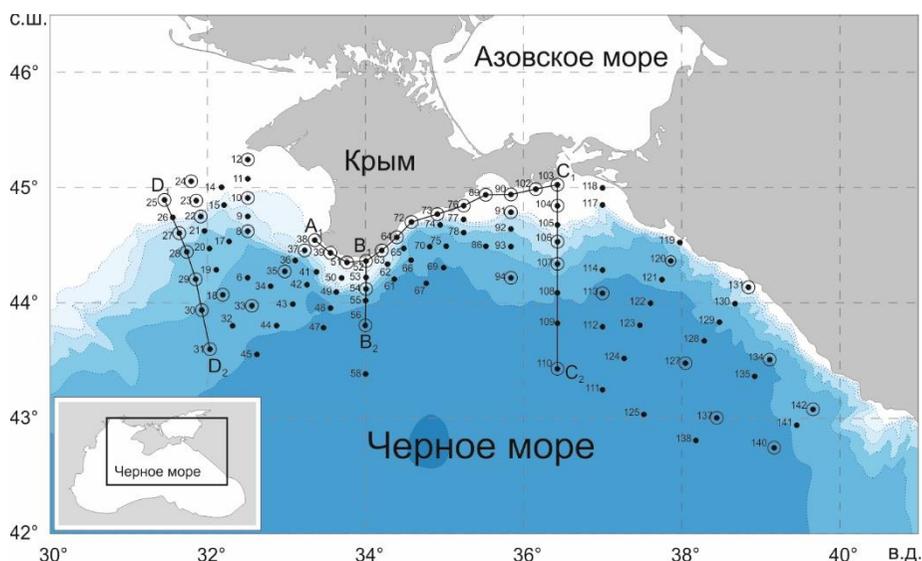
### Материалы и методы

Исследования проводились в 102-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» в июне – июле 2018 г. в северной части Черного моря (рис. 1). Были отобраны пробы воды с поверхностного слоя и в толще воды до глубины 50 м. Нижнюю границу эвфотической зоны определяли как глубину видимости диска Секки, умноженную на 3.

Концентрацию  $\text{CH}_4$  в поверхностном слое воды измеряли на 104 станциях, на 45 из которых также были определены вертикальные профили распределения  $\text{CH}_4$  до глубины 50 м (рис. 1). Пробы воды с горизонтов 10, 15, 20, 30, 40, 50 м были отобраны с использованием 10-литровых батометров *Niskin* зондирующего комплекса типа *Rosette*, оснащенного гидрофизическим зондом фирмы *Sea-Bird Electronics, Inc.* (США) с датчиками температуры, солености и давления.

Содержание  $\text{CH}_4$  измеряли методом фазово-равновесной дегазации [20] на хроматографе *HP 5890* с набивной колонкой и пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях: газ-носитель – азот, объемная скорость – 30 мл/мин, температура детектора – 225°C, инжектора – 120°C, колонка стальная набивная, длина колонки – 1 м, внутренний диаметр – 2 мм,

сорбент – *Porapak Q* 80/100 меш. (*Serva*). Пробы поверхностной воды на каждой станции отбирали в двух повторностях. Ошибка определения метана не превышала 7%.



**Рис. 1.** Карта станций, выполненных в 102-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий». Кружками отмечены станции, расположенные на вертикальных профилях глубиной 0–50 м, точками – станции, где отобраны пробы воды с поверхности. Сплошными линиями обозначены широтные разрезы  $D_1D_2$ ,  $B_1B_2$ ,  $C_1C_2$  и вдольбереговой разрез  $A_1C_1$

**Fig. 1.** Scheme of the stations in the 102<sup>nd</sup> cruise of the R/V “Professor Vodyanitsky”. Circles denote the stations where the 0–50 m vertical profiles were done, black dots – the stations of surface water samples, solid lines – the latitudinal sections  $D_1D_2$ ,  $B_1B_2$ ,  $C_1C_2$  and the along-coast section  $A_1C_1$

Расчет эмиссии метана из воды в атмосферу  $F$  проводили по описанной методике [21] согласно уравнению

$$F = k(C_{\text{CH}_4} - C_{\text{eq}}), \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент скорости обмена;  $C_{\text{CH}_4}$  – наблюдаемые концентрации растворенного метана в поверхностной воде (нмоль/л);  $C_{\text{eq}}$  – равновесная концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностном слое морской воды с атмосферным воздухом (нмоль/л).

Для расчетов равновесной концентрации метана в воде использовалось уравнение из работы [22]:

$$\ln C_{\text{eq}} = \ln \text{CH}_4 + A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2], \quad (2)$$

где  $\text{CH}_4$  – атмосферная концентрация метана (*ppm*);  $T$  – абсолютная температура (К);  $S$  – соленость (‰),  $A_n$  и  $B_n$  – константы (нмоль/л). Гидрологические данные ( $T$ ,  $S$ ) получены с помощью *CTD*-зонда *SBE 911plus*. Для каждой станции значение равновесной концентрации рассчитывалось с учетом дан-

ных температуры и солености, измеренных *in situ*. Концентрация метана в атмосфере для всех станций принималась равной 2 ppm.

Коэффициент скорости обмена  $k$  зависит от скорости ветра и температуры воды. Коэффициент рассчитывали согласно уравнению из работы [21]:

$$k = 0,31u^2(Sc / 660)^{-1/2}, \quad (3)$$

где  $u$  – скорость ветра (м/с);  $Sc$  – число Шмидта, рассчитанное также по [21]:

$$Sc = 2039,2 - 120,3T + 3,4209T^2 - 0,4043T^3, \quad (4)$$

где  $T$  – температура поверхностной воды (К) *in situ*.

Интегральный поток  $CH_4$  с поверхности моря был оценен с учетом средних значений эмиссии и площади исследованной акватории. Эта площадь была рассчитана в программе *Surfer 8* как площадь многоугольника, вершинами которого являлись граничные станции (рис. 1).

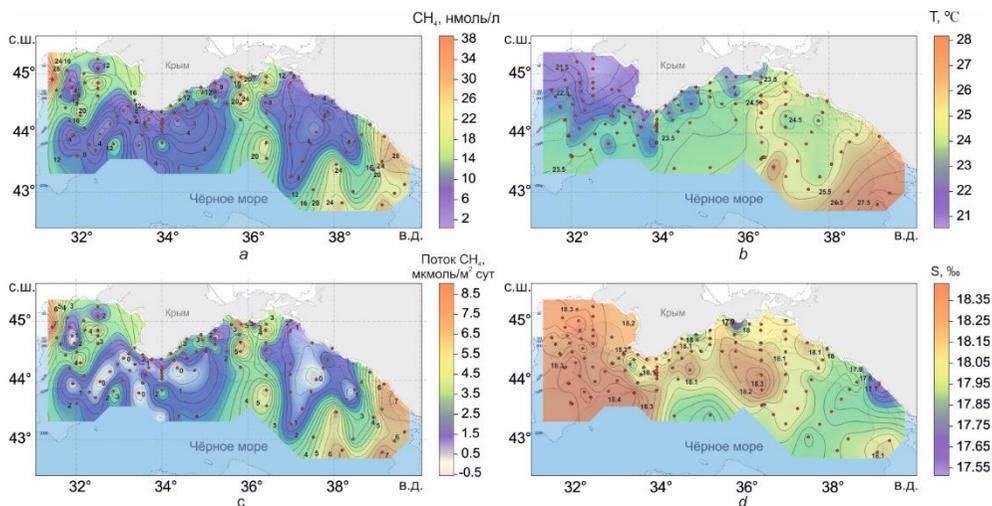
Для определения концентрации хлорофилла  $a$  (*Chl a*) использовали флуориметрический метод [23]. Батометрические пробы морской воды объемом 0,3–0,6 л немедленно после отбора пропускали через стекловолоконные фильтры *GF/F* фирмы *Whatman* с рабочей поверхностью 22 мм при вакууме не более 0,2 атм. Экстракцию пигментов проводили 90%-ным водным раствором ацетона.

Концентрацию взвешенного вещества ( $C_{взв}$ , мг(сух)/л) в пробах поверхностной воды определяли методом «мембранного фильтрования» [24]. Нуклеопоровые фильтры с размером пор 0,45 мкм просушивали в сушильном шкафу при 60°C, взвешивали на микроаналитических весах *Sartorius* с чувствительностью 0,1 мг, затем фильтровали через них 4–5 л воды. Фильтры с осажденной взвесью также высушивали и взвешивали. По разнице масс и объему профильтрованной воды определяли  $C_{взв}$ . Средняя относительная погрешность определения концентрации взвеси составила 7%.

Для статистической обработки данных, построения карт и графиков использовали пакеты компьютерных программ *MS Excel*, *Surfer*, «Гидролог» [25].

## Результаты

**Гидрология.** Гидрологические параметры, измеренные в течение июня – июля 2018 г., соответствовали типичной летней гидрофизической структуре. Сезонный термоклин располагался на глубине 10–25 м, температура на горизонтах холодного промежуточного слоя 7,8–8,2°C. Наблюдался рост температуры поверхностной воды по направлению с северо-запада на юго-восток от 20 до 28°C соответственно. Наиболее выраженной чертой в распределении температуры в верхнем слое являлось ее повышение, что связано с несинхронностью съемки в различных районах работ. В начале июня относительно низкие значения определены на северо-западе и ближе к границе Каламитского залива, где значения температуры достигали 20,5°C (рис. 2, *b*). В конце июня поверхностная вода прогрелась до 28°C, но при этом наблюдалась область относительно низкой температуры в центральной части кавказского полигона (рис. 2, *b*).



**Р и с. 2.** Карта распределения растворенного метана – *a*, температуры – *b*, потоков метана в атмосферу – *c*, солёности – *d* в поверхностном слое воды

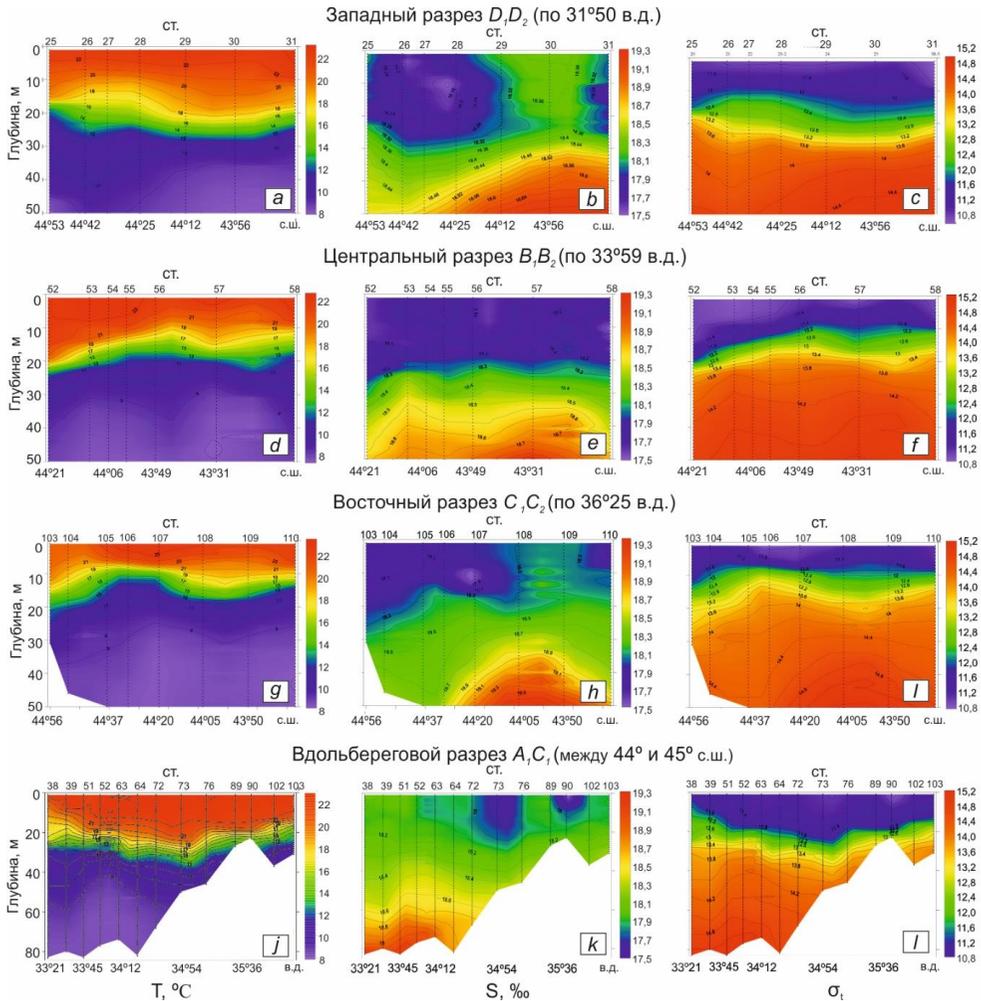
**F i g. 2.** Map of the methane – *a*, temperature – *b*, estimated sea-air methane fluxes – *c* and salinity – *d* distribution

Солёность поверхностного слоя воды изменялась в диапазоне 17,5–18,5‰ (рис. 2, *d*). Воды самой низкой солёности прослеживались в виде локализованного пятна на востоке съёмки, в центральной части антициклонического меандра Основного Черноморского течения. Также пониженные значения солёности (ниже 17,6‰) наблюдались в прибрежье: у южных берегов Керченского п-ова, в Феодосийском заливе и в районе Кавказского побережья.

**Метан и его потоки с поверхности воды.** В исследованный период концентрация растворенного в поверхностной воде  $\text{CH}_4$  для всех станций изменялась в диапазоне 0–39,2 нмоль/л (среднее 11,5 нмоль/л). Наибольшее содержание  $\text{CH}_4$  в поверхностном слое отмечено в северо-западной части моря на мелководной ст. 25 и в Феодосийском заливе на ст. 90, где концентрация составляла 39,2 и 38,5 нмоль/л соответственно. Также относительно высокие концентрации, составляющие 26 нмоль/л, были отмечены у Кавказского побережья (рис. 2, *a*).

Поток метана с поверхности воды в атмосферу на всех станциях был рассчитан для соответствующей температуры воды и скорости ветра 2 м/с. Расчет показал, что для большинства станций наблюдалось явление так называемого «метанового парадокса», при котором насыщение метаном поверхностного слоя воды превышало равновесные значения. В период исследования оно изменялось в пределах 0–1519%, в среднем составляя 460%, а среднее значение рассчитанной величины потока  $\text{CH}_4$  из воды в атмосферу составило 2,3 мкмоль/м<sup>2</sup>/сут. Наибольшая эмиссия метана, достигающая 9,2 мкмоль/м<sup>2</sup>/сут, определена в тех же районах, где обнаружено его повышенное содержание. На нескольких глубоководных станциях концентрация метана в воде была ниже равновесных значений, соответственно рассчитанный поток в атмосферу принимал отрицательное значение (рис. 2, *c*).

**Разрезы.** Для исследования вертикального распределения метана в эвфотическом слое были выполнены три широтных разреза (рис. 1): западный  $D_1D_2$ , который простирался от палеоруслу Днепра (ст. 25) до центра западной халистатики (ст. 31); восточный  $C_1C_2$  – от Керченского пролива (ст. 103) до восточной халистатики (ст. 110) и центральный  $B_1B_2$ , соединяющий ст. 52 и 56. Также был выполнен разрез  $A_1C_1$  для всех прибрежных станций, попадающих в диапазон глубин до 100 м.



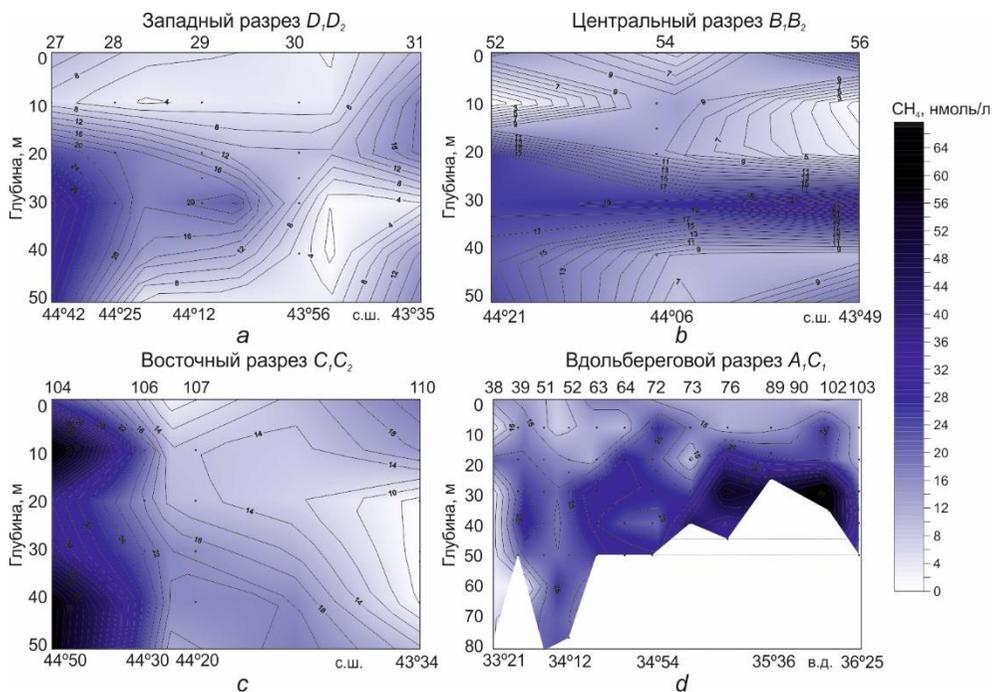
**Р и с. 3.** Вертикальное распределение температуры (*a, d, g, j*), солёности (*b, e, h, k*) и условной плотности (*c, f, i, l*) вдоль трех широтных разрезов (западного  $D_1D_2$ , центрального  $B_1B_2$ , восточного  $C_1C_2$ ) и вдольберегового разреза ( $A_1C_1$ ) для прибрежных станций, попадающих в диапазон глубин до 100 м

**F i g. 3.** Vertical distribution of temperature (*a, d, g, j*), salinity (*b, e, h, k*) and  $\sigma_t$  (*c, f, i, l*) along three latitudinal sections: western  $D_1D_2$  – *a*, eastern  $C_1C_2$  – *b*, central  $B_1B_2$  – *c* and section  $A_1C_1$  – *d* for the coastal stations not deeper than 100 m

На глубоководных станциях восточного (ст. 108, 109) и западного (ст. 30) разрезов отмечено поднятие более соленых глубинных вод к поверхности

(рис. 3, *b, h*). Максимальное поднятие до 3–4 м наблюдалось на востоке района работ, где на поверхности располагалось пятно anomalно холодных вод. Выявлено распреснение поверхностного слоя воды в северо-восточной части полигона на ст. 90 в Феодосийском заливе и на ст. 73, которая расположена в 7 милях от берега между Судаком и Алуштой (рис. 3, *k*).

В вертикальном распределении метана в верхнем 50-метровом слое на восточном, центральном и западном разрезах отмечено его повышенное содержание в подповерхностных слоях. На разрезе  $B_1B_2$  слой максимума располагался под термоклином, где концентрации  $CH_4$  достигали 24 нмоль/л, на разрезе  $D_1D_2$  и  $C_1C_2$  – 34 нмоль/л (рис. 4).



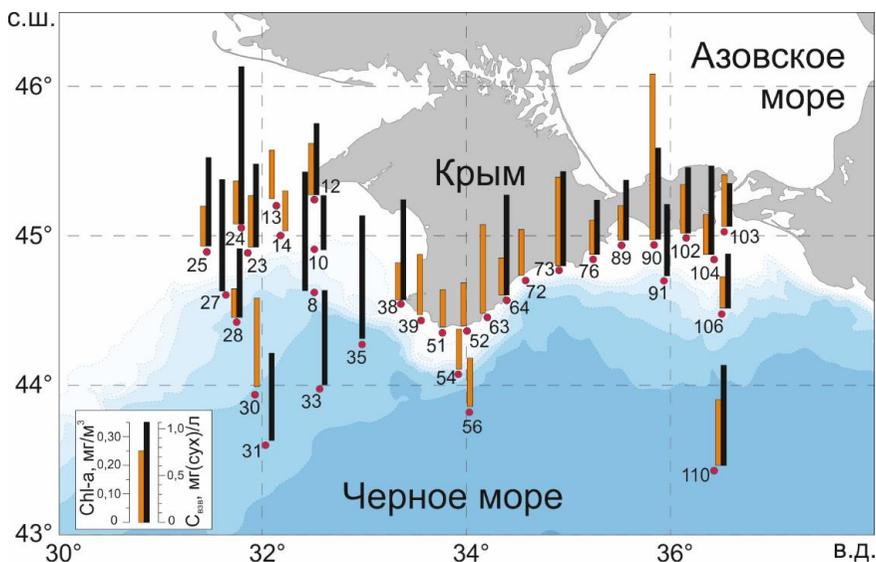
**Р и с. 4.** Вертикальное распределение  $CH_4$  (нмоль/л) вдоль трех широтных разрезов: западного  $D_1D_2$  – *a*, центрального  $B_1B_2$  – *b*, восточного  $C_1C_2$  – *c* и вдольберегового разреза  $A_1C_1$  – *d* для прибрежных станций, попадающих в диапазон глубин до 100 м

**F i g. 4.** Vertical distribution of the dissolved methane (nmol/L) along three latitudinal sections: western  $D_1D_2$  – *a*, eastern  $C_1C_2$  – *b*, central  $B_1B_2$  – *c* and section  $A_1C_1$  – *d* for the coastal stations not deeper than 100 m

Аномально высокая концентрация  $CH_4$ , составляющая в придонном горизонте 269 нмоль/л, что в 10 раз превышало среднее содержание метана в прилегающих районах, определена на ст. 25.

На прибрежном разрезе  $A_1C_1$  высокие концентрации  $CH_4$ , достигающие 86 нмоль/л, наблюдались в придонных слоях восточного района. На ст. 90, где было обнаружено некоторое распреснение воды, также определен поверхностный максимум содержания метана, достигающий 38,5 нмоль/л (рис. 4, *d*).

**Хлорофилл *a* и взвешенное вещество в поверхностном слое.** На 6 станциях западного шельфа у берегов Крыма (ст. 12–14, 23–25), а также на большинстве станций вдоль прибрежной полосы полуострова от м. Херсонес до Керченского пролива (рис. 5) были получены характерные для летнего периода низкие значения *Chl a* в поверхностном слое, которые изменялись в интервале 0,12–0,31 мг/м<sup>3</sup>, в среднем  $0,17 \pm 0,05$  мг/м<sup>3</sup>. Исключение составила ст. 90, где было получено необычно высокое в это время года содержание исследуемого пигмента на поверхности воды – 0,58 мг/м<sup>3</sup>.



**Р и с. 5.** Карта пространственного распределения *Chl a* и взвешенного вещества  $C_{взв}$  в поверхностном слое воды

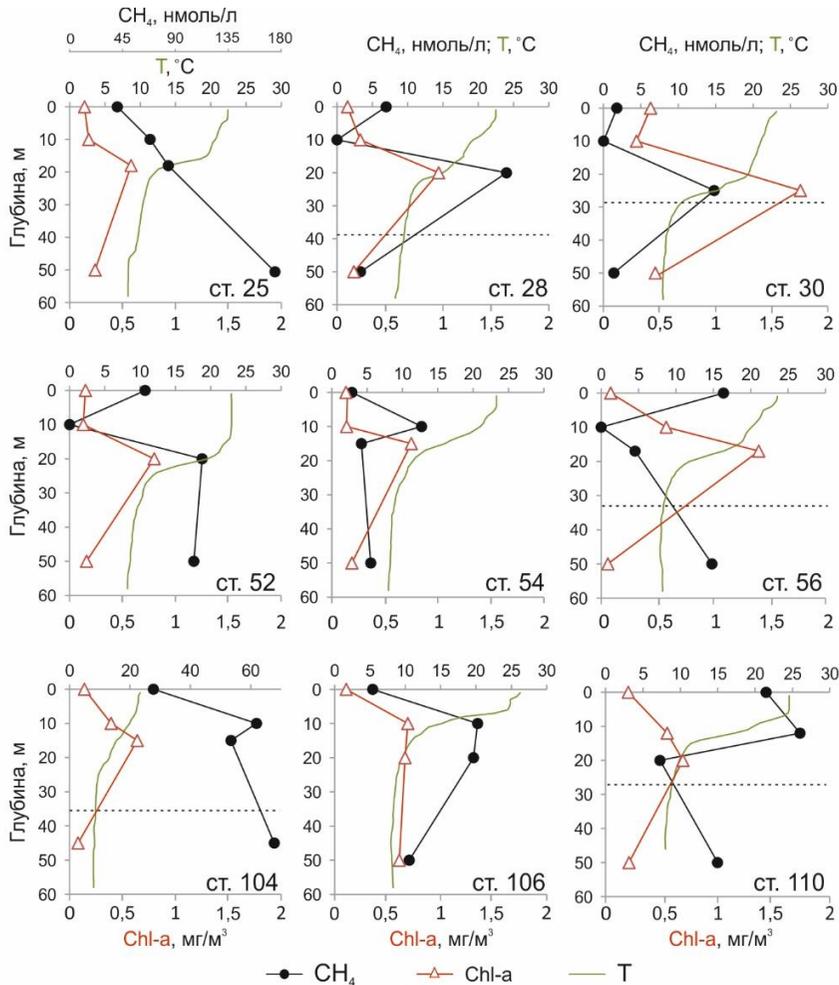
**Fig. 5.** Map of the *Chl-a* and suspended matter  $C_{susp}$  spatial distribution in surface water

На трех исследованных разрезах ( $D_1D_2$ ,  $B_1B_2$ ,  $C_1C_2$ ) поверхностная концентрация *Chl a* на станциях, расположенных на глубине до 1200 м, не превышала 0,15 мг/м<sup>3</sup>; на глубоководных станциях, расположенных на глубине до 1600 м (ст. 30) и более 2000 м (ст. 56, 110), были получены значения 0,17–0,31 мг/м<sup>3</sup>.

Концентрация взвеси в поверхностном слое находилась в диапазоне 0,46–1,72 мг(сух)/л на ст. 24 и 103 соответственно (рис. 5).

**Вертикальное распределение *Chl a* и метана в толще воды.** На рис. 6 представлены вертикальные профили распределения метана, *Chl a* и температуры на 9 станциях исследованных разрезов. Показано, что на всех станциях обнаружен подповерхностный максимум содержания *Chl a*, располагающийся в зоне термоклина. На глубоководных ст. 30 и 56 западного и центрального разрезов на глубине 17–25 м отмечены концентрации *Chl a*, превышающие 1 мг/м<sup>3</sup>. Форма вертикального распределения *Chl a* (одномодальный профиль) типична для летнего сезона, когда наблюдается наибольшая стратификация вод в течение года. Наличие глубинного максимума *Chl a* может быть

связано с увеличением его внутриклеточного содержания, которое происходит в результате адаптации водорослей к низким интенсивностям света [26]. С глубиной также может наблюдаться изменение видового состава фитопланктона, что является следствием изменения температуры, интенсивности и спектрального состава света, доступности биогенных веществ [27].



**Р и с. 6.** Вертикальные профили распределения концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Chl } a$  и температуры в верхнем 50-метровом слое воды. Пунктирной линией отмечена глубина эвфотической зоны. На станциях, где глубина эвфотической зоны не указана, работы проводились в ночное время. Шкалы для температуры и  $\text{CH}_4$  для всех станций, за исключением ст. 25, совпадают

**Fig. 6.** Vertical profiles of  $\text{CH}_4$  concentration,  $\text{Chl } a$  and temperature distribution in the upper 50 m layer. Dotted line marks the euphotic zone depth. At the stations where the euphotic zone depth is not indicated, work was carried out at night. The temperature and  $\text{CH}_4$  scales coincide for all the stations, except for station 25

Для прибрежных ст. 25, 52, 104 характерно увеличение концентрации метана в направлении от поверхности к дну, тогда как на большинстве остальных

ных максимум располагался в подповерхностном слое и пространственно совпадал с максимумом содержания *Chl a* (рис. 6).

### Обсуждение

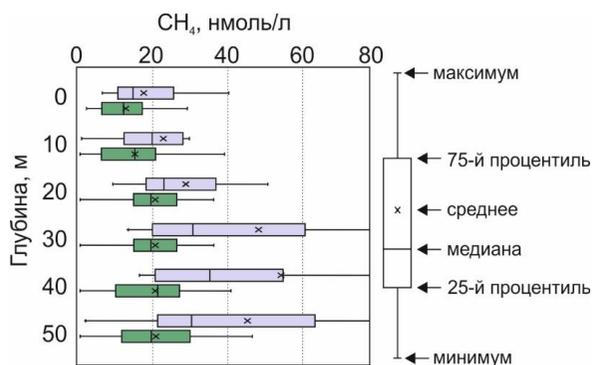
Содержание метана в поверхностном слое воды исследованных районов, которое не превышало 39,2 нмоль/л, по сравнению с техногенно нагруженной Севастопольской бухтой в тот же сезон наблюдений оказалось в среднем в 4 раза меньше [28]. Большая часть исследованной акватории моря являлась источником поступления метана в приводные слои атмосферы, за исключением 15 станций из 104, где концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностном слое была ниже равновесных значений. Рассчитанный интегральный поток  $\text{CH}_4$  для летнего сезона с акватории в 88 тыс. км<sup>2</sup> составил 3,2 т в сутки с учетом, что среднее значение эмиссии метана в атмосферу было равно 2,3 мкмоль/м<sup>2</sup>/сут.

Известно, что для относительно мелководных шельфовых станций на структуру вертикального распределения метана значительное влияние могут оказывать его потоки из донных осадков [19]. В связи с этим для оценки закономерностей вертикального распределения метана все исследованные в этом отношении станции были разбиты на две условные группы: станции, глубина залегания которых достигала анаэробной зоны ( $\sigma_t > 16,2$ ), и станции открытого шельфа ( $\sigma_t < 16,2$ ). В первую группу объединены 27 станций с глубинами залегания 161–2110 м, во вторую – 21 станция с глубинами залегания 28–140 м.

В исследованиях 2002 г. [7] было показано, что метан в аэробной зоне Черного моря распределен неравномерно. В поверхностных водных массах наблюдались слои, обогащенные метаном. Они были отделены от глубинных вод, где концентрация превышала поверхностную на 2–3 порядка, зонами пониженного содержания метана. Эти данные показывают, что метан, диффундирующий из анаэробной зоны вследствие градиента концентрации, окислялся на верхней границе редокс-зоны, а в отдельных слоях аэробной зоны имелся собственный источник продукции метана [7]. Как и в предыдущих исследованиях, нами были обнаружены такие же концентрационные подповерхностные максимумы  $\text{CH}_4$ : в первой группе на 68% станций, во второй – на 33%, при этом на большинстве шельфовых станций наблюдался рост концентрации от поверхности к дну (рис. 7). Максимум содержания метана в обеих группах станций располагался на глубинах 20–40 м. На рис. 7 показаны вертикальные профили распределения растворенного метана в толще воды для двух групп станций. Показано, что в среднем концентрация метана для глубоководных профилей была в 2 раза ниже по сравнению с мелководными.

Аномально высокие концентрации метана, достигающие у дна 269 нмоль/л, наблюдались в северо-западной части Черного моря в районе палеоруслу Днепра (ст. 25 на рис. 1). Вероятно, такие концентрации метана в придонных горизонтах водной толщи связаны с его поступлением из сипов, широко распространенных в этом районе [2]. Известно, что ранее на болгарском шельфе в придонных водах обнаружены необычно высокие концентрации метана, достигающие 7070 нмоль/л (глубина 55 м), которые авторы связывают с его поступлением из сипов [3]. Шлейф растворенного  $\text{CH}_4$  в при-

донных слоях хорошо стратифицированных вод может простирается более чем на 400 м от места выброса пузырькового газа, а концентрации при удалении от сипа снижаются от 7800 до 250 нмоль/л, как показано в исследованиях, проведенных в Северном море [29]. Расстояние от ст. 25 до ближайших сипов, зарегистрированных в предыдущих рейсах, составило около 4,2 км [1]. Возможно, в этом районе могли появиться новые очаги газовой разгрузки.



**Р и с. 7.** Диапазоны изменчивости концентрации  $\text{CH}_4$  в толще воды на глубоководных (показаны зеленым цветом) и мелководных (показаны сиреневым цветом) станциях

**Fig. 7.** Box-plots of methane concentration in the water column at the deep-sea (green) and shallow (lilac) stations

Также повышенные концентрации на прибрежных станциях 52 и 104 в придонном слое могут быть связаны с диффузией  $\text{CH}_4$  из донных отложений.

Ранее в исследованиях, проведенных в прибрежных районах Крыма летом 2017 г. в 96-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий», было показано, что характер вертикального распределения  $\text{CH}_4$  и *Chl a* в толще воды совпадал: их концентрации повышались с увеличением глубины [30]. Станции были расположены на глубине, не превышающей 62 м, и все пробы для определения *Chl a* были взяты в пределах эвфотической зоны. Тогда нами был зафиксирован максимум концентрации исследуемого пигмента на глубине, куда проникает 1% ФАР, что совпадает с ранее опубликованными данными для Черного моря [28].

### Заключение

В работе представлены данные по содержанию метана ( $\text{CH}_4$ ) в воде эвфотического слоя северной и северо-восточной части Черного моря летом 2018 г. Распределение  $\text{CH}_4$  в этом регионе показало выраженную пространственную неоднородность. Концентрация растворенного в поверхностном слое  $\text{CH}_4$  для всех станций изменялась в диапазоне 0–39,2 нмоль/л. Среднее значение рассчитанной величины потока  $\text{CH}_4$  из воды в атмосферу составило 2,3 мкмоль/м<sup>2</sup>/сут, а среднее насыщение метаном поверхностной воды – 460%. На нескольких глубоководных станциях концентрация  $\text{CH}_4$  в воде была ниже равновесных значений, а его потоки были отрицательными.

Для прибрежных и глубоководных районов в верхнем 50-метровом слое определен различный характер вертикального распределения  $\text{CH}_4$ . На исследованных широтных разрезах отмечены максимумы в подповерхностных слоях, на вдольбереговом разрезе высокие концентрации  $\text{CH}_4$ , достигающие 86 нмоль/л, наблюдались в основном в придонных слоях. Показано, что в среднем значения максимумов концентрации метана для глубоководных профилей в 2 раза ниже по сравнению с мелководными.

Аномально высокое содержание метана, достигающее у дна 269 нмоль/л, определено на станции, расположенной в северо-западной части Черного моря в районе палеоруслу Днепра. Это может указывать на поступление метана из сипов, которые широко распространены в этом районе.

Показан единый характер распределения  $\text{CH}_4$  и *Chl a* в эвфотической зоне исследованного района Черного моря. Подповерхностные концентрационные максимумы  $\text{CH}_4$  в целом совпадали с расположением максимумов содержания *Chl a*. Также установлено, что повышенному содержанию *Chl a* (0,58 мг/м<sup>3</sup>) в поверхностном слое Феодосийского залива соответствовала максимальная концентрация  $\text{CH}_4$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ) in a changing climate / D. C. Bakker [et al.] // Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles. Berlin, Heidelberg : Springer, 2014. P. 113-169. (Springer Earth System Sciences). [https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1_3)
2. Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б. Метановые сипы в Черном море: средообразующая и экологическая роль. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 405 с.
3. Леин А. Ю., Иванов М. В. Биогеохимический цикл метана в океане. Москва : Наука, 2009. 576 с.
4. Совга Е. Е., Любарцева С. П., Любицкий А. А. Исследование биогеохимии и механизмов переноса метана в Черном море // Морской гидрофизический журнал. 2008. № 5. С. 40–56. URL: [http://xn--c1agq7a.xn--p1ai/images/files/2008/05/200805\\_03.pdf](http://xn--c1agq7a.xn--p1ai/images/files/2008/05/200805_03.pdf) (дата обращения: 05.07.2019).
5. Biogenic Gas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , DMS) Emission to the Atmosphere from Near-shore and Shelf Waters of the North-western Black Sea / D. Amouroux [et al.] // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2002. Vol. 54, iss. 3. P. 575–587. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0666>
6. The Biogeochemical Cycle of Methane on the Northwestern Shelf of the Black Sea / I. I. Rusanov [et al.] // Microbiology. 2002. Vol. 71, iss. 4. С. 479–487. <https://doi.org/10.1023/A:1019862014508>
7. Егоров А. В. Некоторые черты распределения метана в водной толще северо-восточной части Черного моря // Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря. Москва : Наука, 2002. С. 183–190.
8. Scranton M. I., Farrington J. W. Methane production in the waters off Walvis Bay // Journal of Geophysical Research: Oceans and Atmospheres. 1977. Vol. 82, iss. 31. P. 4947–4953. <https://doi.org/10.1029/JC082i031p04947>
9. Oremland R. S. Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters // Limnology and Oceanography. 1979. Vol. 24, iss. 6. P. 1136–1141. <https://doi.org/10.4319/lo.1979.24.6.1136>
10. Sieburth J. M., Donaghay P. L. Planktonic methane production and oxidation within the algal maximum of the pycnocline: seasonal fine-scale observations in an anoxic estuarine basin // Marine Ecology Progress Series. 1993. Vol. 100. P. 3–15. doi: 10.3354/meps100003

11. *Marty D. G.* Methanogenic bacteria in seawater // *Limnology and Oceanography*. 1993. Vol. 38, iss. 2. P. 452–456. <https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.2.0452>
12. Microbial processes at the aerobic-anaerobic interface in the deep-water zone of the black sea / N. V. Pimenov [et al.] // *Microbiology*. 2000. Vol. 69, iss. 4. С. 436–448. <https://doi.org/10.1007/BF02756769>
13. Микробное образование метана в аэробной водной толще Черного моря / И. И. Русанов [и др.] // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 4. С. 571–573.
14. *Keller M. D., Belows W. K., Guillard R. R. L.* Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton // *Biogenic sulfur in the environment*. Washington, DC : American Chemical Society, 1989. Chapter 11. P 167–182. DOI:10.1021/bk-1989-0393.ch011
15. Abiotic methanogenesis from organosulfur compounds under ambient conditions / F. Althoff [et al.] // *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. 4205. <https://doi.org/10.1038/ncomms5205>
16. Methane excess production in oxygen-rich polar water and a model of cellular conditions for this paradox / E. Damm [et al.] // *Polar Science*. 2015. Vol. 9, iss. 3. P. 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2015.05.001>
17. Evidence for methane production by marine algae (*Emiliana huxleyi*) / K. Lenhart [et al.] // *Biogeosciences Discussions*. 2016. Vol. 13, iss. 10. P. 20323–20360. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016>
18. Oxidic water column methanogenesis as a major component of aquatic CH<sub>4</sub> fluxes / M. J. Bogard [et al.] // *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. 5350. <https://doi.org/10.1038/ncomms6350>
19. Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the southern bight of the North Sea / A. V. Borges [et al.] // *Ecosystems*. 2018. Vol. 21, iss. 4. P. 583–599. <https://doi.org/10.1007/s10021-017-0171-7>
20. *Большаков А. М., Егоров А. В.* Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*. 1987. Т. XXVII, № 5. С. 861–862.
21. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited // *Limnology and Oceanography: Methods*. 2014. Vol. 12, iss. 6. P. 351–362. <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>
22. *Wiesenburg D. A., Guinasso Jr N. L.* Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water // *Journal of Chemical & Engineering data*. 1979. Vol. 24, iss. 4. P. 356–360. <https://doi.org/10.1021/jc60083a006>
23. *Phytoplankton pigments in oceanography: Guidelines to modern methods* // Eds. S. W. Jeffrey. Paris : UNESCO Publishing, 1997. 661 p.
24. *Витюк Д. М.* Взвешенное вещество и его биогенные компоненты. Киев : Наукова думка, 1983. 210 с.
25. *Belokopytov V. N.* "Oceanographer": applied software for oceanographic surveys // Abstracts of International Symposium on Information Technology in Oceanography (ITO-98, October, 1998). Goa, India, 1998. P. 79.
26. *Finenko Z. Z., Churilova T. Y., Lee R. I.* Dynamics of the vertical distributions of chlorophyll and phytoplankton biomass in the Black Sea // *Oceanology*. 2005. Vol. 45, suppl. 1. P. S112–S126. URL: <https://www.researchgate.net/publication/286014069>. (дата обращения: 07.06.2019).
27. Phytoplankton light absorption in the deep chlorophyll maximum layer of the Black Sea / T. Churilova [et al.] // *European Journal of Remote Sensing*. 2019. Vol. 52, iss. sup. 1. P. 123–136. <https://doi.org/10.1080/22797254.2018.1533389>
28. Пространственно-временная изменчивость содержания метана в Севастопольской бухте и его эмиссии в атмосферу / Т. В. Малахова [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. 2020. № 3. С. 73–80.

29. *Sommer S., Schmidt M., Linke P.* Continuous inline mapping of a dissolved methane plume at a blowout site in the Central North Sea UK using a membrane inlet mass spectrometer – Water column stratification impedes immediate methane release into the atmosphere // *Marine and Petroleum Geology*. 2015. V. 68, part B. P. 766–775. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.08.020>
30. *Малахова Т. В., Мансурова И. М.* Зависимость между метаном и хлорофиллом-*a* в воде эвфотической зоны шельфа Черного моря // *ЭКОБИО–2018: Сборник материалов V научно-практической молодежной конференции «Экобиологические проблемы Азово-Черноморского региона и комплексное управление биологическими ресурсами» (8–11 октября 2018 г.)*. Севастополь : Филиал МГУ в г. Севастополе, 2018. С. 186–189. URL: [http://иптс.рф/wp-content/uploads/2018/10/Сборник\\_ЭКОБИО.pdf](http://иптс.рф/wp-content/uploads/2018/10/Сборник_ЭКОБИО.pdf) (дата обращения: 05.07.2019).

*Об авторах:*

**Малахова Татьяна Владимировна**, старший научный сотрудник, отдел радиационной и химической биологии, ФИЦ ИнБЮМ (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-9653-7341**, [t.malakhova@imbr-ras.ru](mailto:t.malakhova@imbr-ras.ru)

**Мансурова Ирина Мяулитовна**, младший научный сотрудник, отдел экологической физиологии водорослей, ФИЦ ИнБЮМ (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), **ORCID ID: 0000-0001-7171-6231**, [ira.mansurova2013@yandex.ua](mailto:ira.mansurova2013@yandex.ua)

**Малахова Людмила Васильевна**, ведущий научный сотрудник, отдел радиационной и химической биологии, ФИЦ ИнБЮМ (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0001-8810-7264**, [malakh2003@list.ru](mailto:malakh2003@list.ru)

**Минина Наталья Викторовна**, ведущий инженер, отдел экологической физиологии водорослей, ФИЦ ИнБЮМ (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), [mininachatan@mail.ru](mailto:mininachatan@mail.ru)

**Заговенкова Анастасия Дмитриевна**, студентка географического факультета (кафедра океанологии), Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1), [zagoenkova.nastua@gmail.com](mailto:zagoenkova.nastua@gmail.com)