

Исследование суточной динамики вертикального распределения метана в аэробной зоне Черного моря в комплексе с акустическими исследованиями звукорассеивающих слоев

Т. В. Малахова^{1, ✉}, Ю. Г. Артёмов¹, А. И. Хурчак¹,
Л. В. Решетник¹, А. В. Федирко², В. Н. Егоров¹

¹ ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
Севастополь, Россия

² Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия
✉ t.malakhova@imbr-ras.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022; одобрена после рецензирования 25.12.2022;
принята к публикации 16.01.2023.

Аннотация

Цель. Оценка суточной динамики вертикального распределения CH_4 в кислородной зоне Черного моря на различных по глубине станциях в комплексе с акустическими исследованиями звукорассеивающих слоев (ЗРС) – цель данной работы.

Методы и результаты. Исследования проводили в 113-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (июнь 2020 г.) в верхнем 100-метровом слое на глубоководной станции (1570 м) в северо-восточной части Черного моря и на мелководной станции (39 м) в Ялтинском заливе. Обнаружены отличия в вертикальном распределении концентрации CH_4 в воде этих районов. Суточный диапазон концентраций CH_4 в поверхностном слое воды (0–1 м) составил 0,8–16 нмоль/л и 0,2–7 нмоль/л в мелководном и глубоководном районе соответственно. Показана высокая изменчивость потоков на границе вода – атмосфера в течение суток: от стока CH_4 из атмосферы в воду до эмиссии, достигающей 3 мкмоль/м²·сут CH_4 , в атмосферу.

Выводы. Максимальные потоки CH_4 в атмосферу на обеих станциях наблюдали в ночные часы. Показано, что атмосферная эмиссия CH_4 не является значимым фактором в его перераспределении в воде, так как рассчитанные величины суточного удельного потока CH_4 на границе атмосфера – вода составляют доли процента от его запасов в столбе воды. Установлен сходный характер суточной динамики вертикального распределения CH_4 и ЗРС в аэробном слое глубоководной станции. На фоне общей высокой вариабельности данных для отдельных временных диапазонов получены значимые коэффициенты детерминации между концентрацией CH_4 и коэффициентом звукорассеяния слоя ml' как характеристикой количества биомассы.

Ключевые слова: метан, «метановый парадокс», эмиссия, аэробный слой, звукорассеивающие слои, Черное море

Благодарности: авторы благодарят экипаж 113-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» и Е. О. Сахоня за помощь в проведении заборных работ. Работа подготовлена по теме государственного задания ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (121031500515-8).

Для цитирования: Исследование суточной динамики вертикального распределения метана в аэробной зоне Черного моря в комплексе с акустическими исследованиями звукорассеивающих слоев / Т. В. Малахова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 2. С. 249–265. EDN RGDPTI. doi:10.29039/0233-7584-2023-2-249-265

Studying Diurnal Dynamics of Vertical Methane Distribution in the Black Sea Aerobic Zone Combined with Acoustic Research of the Sound-Scattering Layers

T. V. Malakhova¹, ✉, Yu. G. Artemov¹, A. I. Khurchak¹,
L. V. Reshetnik¹, A. V. Fedirko², V. N. Egorov¹

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

² Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia

✉ t.malakhova@imbr-ras.ru

Abstract

Purpose. The purpose of the study is to assess the diurnal dynamics of CH₄ vertical distribution in the aerobic zone of the Black Sea at the stations of different depths joint with surveying the sound scattering layers (SSL).

Methods and Results. The surveys were performed in the 113th cruise of the R/V “Professor Vodyanitsky” (June, 2020) in the upper 100-m layer at the deep-water station (1570 m) in the northeastern Black Sea, and at the shallow-water station (39 m) in the Yalta Bay. The differences in vertical distribution of the CH₄ concentration in the seawater in these areas were found. Diurnal range of the CH₄ concentrations in the surface water layer (0–1 m) was 0.8–16 nmol/l and 0.2–7 nmol/l for the shallow and deep-water areas, respectively. Shown was the fluxes’ high variability at the water – atmosphere boundary in course of a day, namely, from the atmospheric CH₄ inflow to the seawater up to the CH₄ emission (up to 3 μmol/m²day) to the atmosphere.

Conclusions. The maximum CH₄ fluxes to the atmosphere recorded at both stations were observed at night. It was shown that the atmospheric CH₄ emission to seawater was not a significant factor in the CH₄ redistribution in a water column since the calculated values of the atmosphere – seawater specific daily CH₄ flux constituted the fractions of a percent of its store in the water column. Diurnal dynamics of the vertical CH₄ distribution and SSL in the aerobic layer of the deep-water station was revealed to be of a similar pattern. Against high variability of the data for the individual time ranges, obtained were significant determination coefficients between the CH₄ concentration and the sound-scattering coefficient of *ml* layer as a characteristic of the biomass amount.

Keywords: methane, “methane paradox”, emission, aerobic layer, sound-scattering layers, Black Sea

Acknowledgements: The authors are grateful to the crew of the 113th cruise of the R/V “Professor Vodyanitsky” and to E. O. Sakhon for their assistance in the outboard operations. The study was carried out within the framework of the state assignment of IBSS of RAS “Molismological and biogeochemical foundations of homeostasis of marine ecosystems” (121031500515-8).

For citation: Malakhova, T.V., Artemov, Yu.G., Khurchak, A.I., Reshetnik, L.V., Fedirko, A.V. and Egorov, V.N., 2023. Studying Diurnal Dynamics of Vertical Methane Distribution in the Black Sea Aerobic Zone Combined with Acoustic Research of the Sound-Scattering Layers. *Physical Oceanography*, 30(2), pp. 229-244. doi:10.29039/1573-160X-2023-2-229-244

Введение

Метан (CH₄) является одним из ключевых, климатически значимых газов, который содержится в водах Мирового океана [1]. В прибрежных и шельфовых районах придонные слои воды, как правило, обогащены CH₄ и на несколько порядков превышают равновесные уровни концентраций. Это обусловлено в первую очередь широким распространением метановых сипов

и интенсивными диффузионными потоками из донных отложений в продуктивных шельфовых районах Мирового океана [2].

Кроме придонного максимума CH_4 показано наличие его концентрационного пика в подповерхностных слоях воды как в солонатоводных, так и в пресноводных бассейнах (так называемый «метановый парадокс»), в том числе в аэробном слое Черного моря [3, 4]. Первые детальные профили вертикального распределения метана в аэробных водах шельфа Черного моря были получены в середине 90-х гг. прошлого века [5, 6], а также в 2002 г. в северо-восточной части моря [7]. Было показано наличие концентрационного максимума CH_4 в слое, который соответствовал значению условной плотности 14 кг/м^3 . Ниже располагался минимум содержания CH_4 , разделяющий метан аэробной и анаэробной толщи Черного моря. Концентрации CH_4 в слое максимума превышали значения поверхностных концентраций в среднем в 1,5 раза [5].

Несмотря на то что за последние десятилетия явление «метанового парадокса» в различных бассейнах было многократно описано в литературе, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, какой процесс ответственен за повышенные концентрации растворенного CH_4 в верхних слоях воды [8–12]. Устоявшаяся парадигма о микробном образовании CH_4 метаногенными археями в анаэробных нишах ¹ [13–15] в последнее время расширяется новыми данными о том, что CH_4 в кислородсодержащих водах может продуцироваться цианобактериями [4], водорослями [16, 17], грибами [18], пурпурными бактериями [19, 20] и др. Доминирующий механизм образования CH_4 в различных водных системах может зависеть от сезона, трофического статуса, морфологии и биоценоза каждого отдельно взятого водоема [21, 22].

В работах конца XX в. описана «зоопланктонная» теория образования CH_4 метаногенными археями, ассоциированными с флорой кишечника копепод и их фекальными пеллетами [23, 24]. Метаногенные археи производят CH_4 путем деструкции метилированных продуктов, таких как метиламин, диметилсульфид и метанол, которые непосредственно или опосредованно производятся в результате метаболизма фитопланктона – пищи зоопланктона. В радиоизотопных экспериментах с зоопланктоном было показано, что интенсивность метаногенеза была пропорциональна количеству копепод [15]. Позднее в специальных инкубационных экспериментах были рассчитаны удельные скорости суточной продукции CH_4 для отдельных видов зоо- и фитопланктона ² [24, 25].

В естественных условиях многие виды живых организмов в течение суток активно мигрируют в толще воды, что должно осложнять образование устойчивых концентрационных максимумов CH_4 . Также глубина залегания максимума CH_4 может быть связана с периодическими изменениями глубины градиентных по плотности слоев, с которыми ассоциировано концентрирование терригенных взвесей и детрита [26]. Отследить миграцию живых орга-

¹ Русанов И. И. Микробная биогеохимия цикла метана глубоководной зоны Черного моря : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2007. 24 с.

² Ковалев А. В., Шмелева А. А., Петран А. Зоопланктон западной части моря от Босфора до устья Дуная в мае 1982 г. М. : Типография Министерства угольной промышленности, 1989. С. 356–367.

низмов и градиентных полей в толще воды возможно при помощи гидроакустических исследований звукорассеивающего слоя (ЗРС), обусловленного наличием минеральной взвеси, детрита, фито-, зоо-, ихтиопланктона и взрослых рыб. Основная тенденция суточного изменения ЗРС связана с его подъемом и сгущением в подповерхностных слоях моря ночью и заглублением до 120 м днем с более равномерным распределением звукорассеивателей в толще вод [27].

Исследования временных трендов изменения концентрации CH_4 в морских акваториях чаще посвящены многолетней и сезонной динамике [8, 28], значительно реже мониторинг проводится на синоптическом или суточном масштабе времени. Наши собственные данные сезонных исследований вертикального распределения CH_4 в верхнем фотическом слое воды Черного моря, проведенные в 102, 103, 105, 106 и 110-м рейсах на НИС «Профессор Водяницкий», не выявили четкой сезонной и пространственной зависимости в распределении подповерхностных максимумов CH_4 . Это распределение, вероятно, связано с процессами меньшего временного и пространственного масштаба [29]. В связи с этим была поставлена цель исследовать суточную динамику вертикального распределения CH_4 в кислородной зоне Черного моря в комплексе с акустическими исследованиями ЗРС.

Методика исследований

Районы исследований и отбор проб. Исследования проводили на двух станциях в северной части Черного моря в 113-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий». На прибрежной ст. 123 (44°28,970' с. ш.; 34°10,940' в. д.) работы были выполнены 8–9 июня 2020 г. в период с 07:00 до 07:00, на глубоководной ст. 220 (44°17,260' с. ш.; 36°08,963' в. д.) – 13–14 июня 2020 г. в период с 11:00 до 14:00.

Вода для определения концентрации растворенного CH_4 с соответствующими горизонтами была отобрана с использованием 10-литровых батометров *Niskin* зондирующего комплекса типа *Rosette*. На мелководной ст. 123 (39 м) пробы воды отбирали на якорной станции от поверхности до придонного слоя с шагом 5 м через каждые 2 ч. На глубоководной ст. 220 (1570 м) пробы воды отбирались в дрейфе от поверхности до глубины 100 м с шагом 10 м через каждые 4 ч. В начале каждой серии отбора проб судно позиционировалось на исходные координаты. На всех горизонтах пробы отбирали в двух повторностях.

Гидрофизические параметры измеряли во время погружения зондирующего комплекса *Rosette*, оснащенного зондом фирмы *Seabird-Electronics, Inc.* (США) с датчиками температуры, солености и давления, кислорода и хлорофилла *a*.

Газохроматографическое определение концентрации CH_4 . Концентрацию CH_4 в водных пробах определяли «*headspace*»-методом фазово-равновесной дегазации [30]. Для создания «*headspace*»-объема использовали гелий повышенной чистоты (ООО «Аргон», марка 5.0) [31]. В качестве ингибитора микробных процессов использовали таблетированный гидроксид калия. Газохроматографическое измерение растворенного CH_4 проводили на га-

зовом хроматографе *Hewlett Packard 5890* с ПИД 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*). Калибровку прибора проводили ежедневно с использованием газовых поверочных смесей 0,01 и 99,9% CH₄ в азоте (ООО «Мониторинг»). Ошибка измерений не превышала 10%, предел обнаружения CH₄ в газовых пробах 0,1 ppm.

Расчет эмиссии CH₄ на границе вода – атмосфера. Расчет эмиссии $F(\text{CH}_4)$ (мкмоль/м²·сут) на границе вода – атмосфера проводили по описанной методике [32] согласно уравнению

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

где k – скорость обмена (м/сут); C_{CH_4} – концентрация растворенного метана в поверхностной воде; C_{eq} – равновесная концентрация CH₄ в поверхностном слое морской воды с атмосферным воздухом (нмоль/л).

Для расчета равновесной концентрации CH₄ в воде использовалось уравнение из работы [33]

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

где CH₄ – 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 данных температуры и солености, измеренных *in situ*. Концентрация CH₄ в атмосфере для всех станций принималась равной 2 ppm.

Запас CH₄ под квадратным метром $V(\text{CH}_4, \text{мкмоль/м}^2)$ рассчитывали как сумму объемов для каждого отдельного слоя с допущением, что между слоями концентрация CH₄ равна величине, измеренной для верхней границы слоя. Суточный оборот оценивался как отношение удельного потока CH₄ на границе вода – атмосфера к запасу CH₄ в исследованном слое.

Гидроакустические исследования ЗРС. Исследования пространственных характеристик ЗРС проводили с использованием мобильного эхолота *Lowrance Hook Reveal 5* с рабочими частотами 50 и 200 кГц, оборудованного встроенным приемником *GPS*. Наличие в эхолоте устройства записи профилей рассеянного обратного звукового сигнала обеспечивало возможность детектирования эхо-откликов морских организмов, образующих ЗРС в водном столбе, как было показано в работах [34–38].

Акустические наблюдения ЗРС проводили на станциях в дрейфе или на якорю при слабом волнении моря. Антенна эхолота устанавливалась в штатное положение, и в течение 15–20 мин каждый час выполнялась запись профиля обратного рассеяния на частоте 200 кГц в деятельном слое моря. Пред-

варительный анализ отсутствия артефактов в акустических данных выполнялся с помощью программы *Wavelens* [39].

Для обработки и анализа данных была создана программа, работающая в среде научного пакета *MATLAB*. Записанные на микро-*SD*-карту отчеты огибающей эхо-сигнала преобразовывались из 8-разрядных целых чисел в логарифмический формат и корректировались с учетом потерь при расширении фронта волны и потерь при затухании звука в водной среде согласно уравнению

$$SV' = D_{log} + 20\log(R) + \alpha R / 1000, \quad (3)$$

где SV' (дБ) – аналог силы обратного объемного рассеяния; D_{log} – логарифмический формат эхо-сигнала; R (м) – расстояние до антенны эхолота; α – коэффициент затухания звука (дБ/м).

Значения SV' , связанные линейной зависимостью с истинной силой обратного объемного рассеяния, были использованы для графического отображения и цифровой обработки акустических данных в автономном режиме.

Для сравнения интенсивности рассеяния звука в различных слоях водного столба был использован аналог коэффициента звукоотражения слоя ml' :

$$ml' = \int_{h_1}^{h_2} 10^{SV'/10} dh, \quad (4)$$

где h_1 и h_2 – глубины нижней и верхней границы ЗРС. В контексте данной работы в качестве меры обилия организмов и звукоотражающих частиц рассматривался аналог силы слоя ML' (дБ):

$$ML' = 10\log(ml'), \quad (5)$$

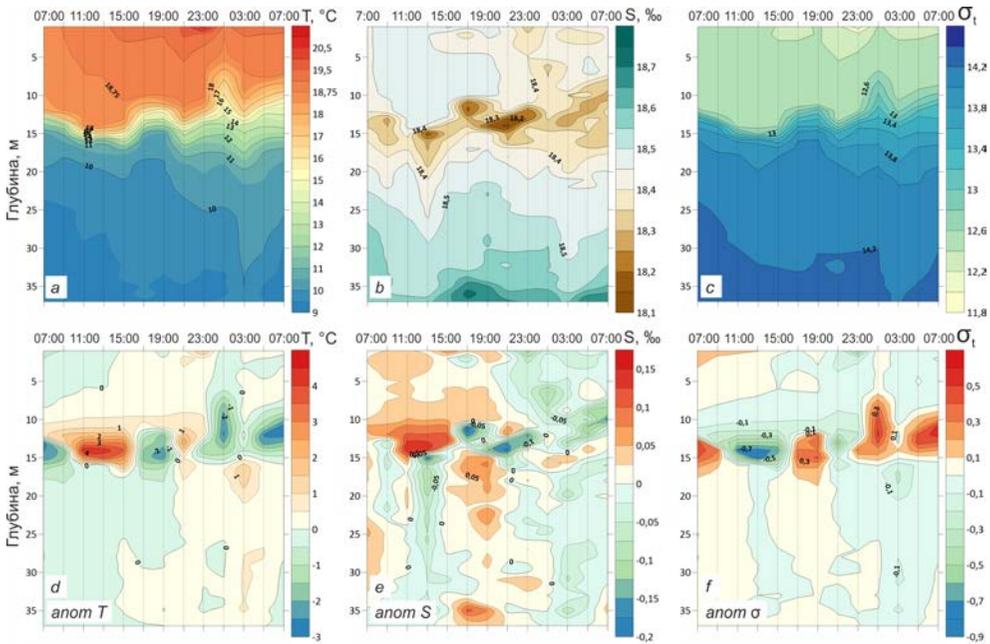
поскольку для ЗРС в морской среде этот параметр проще сопоставлять с биопродуктивностью водных масс [39].

Результаты исследований

Гидрологические параметры на ст. 123 и 220. Сравнение полученных вертикальных профилей распределения основных гидрологических параметров с результатами предшествующих исследований показало, что их среднесуточные значения не выходили за пределы естественной изменчивости. Глубоководная ст. 220 находилась в северо-восточной части Черного моря, где по климатическим данным геострофических расчетов проходит стрежень Основного Черноморского течения. Толщина верхнего квазиоднородного слоя (ВКС) в этом районе в период исследования была относительно небольшой (до 5 м), вертикальная мощность сезонных термоклина, галоклина и пикноклина составляла 25–30 м. В поле температуры ядро ХПС наблюдалось на глубине 59 м, температура в нем составила 8,56°C.

Мелководная ст. 123 расположена в Ялтинском заливе. В период с 07:00 до 19:00 на профилях термохалинных параметров наблюдался ярко выраженный ВКС толщиной 10–14 м. Под ВКС располагался слой скачка (термоклон,

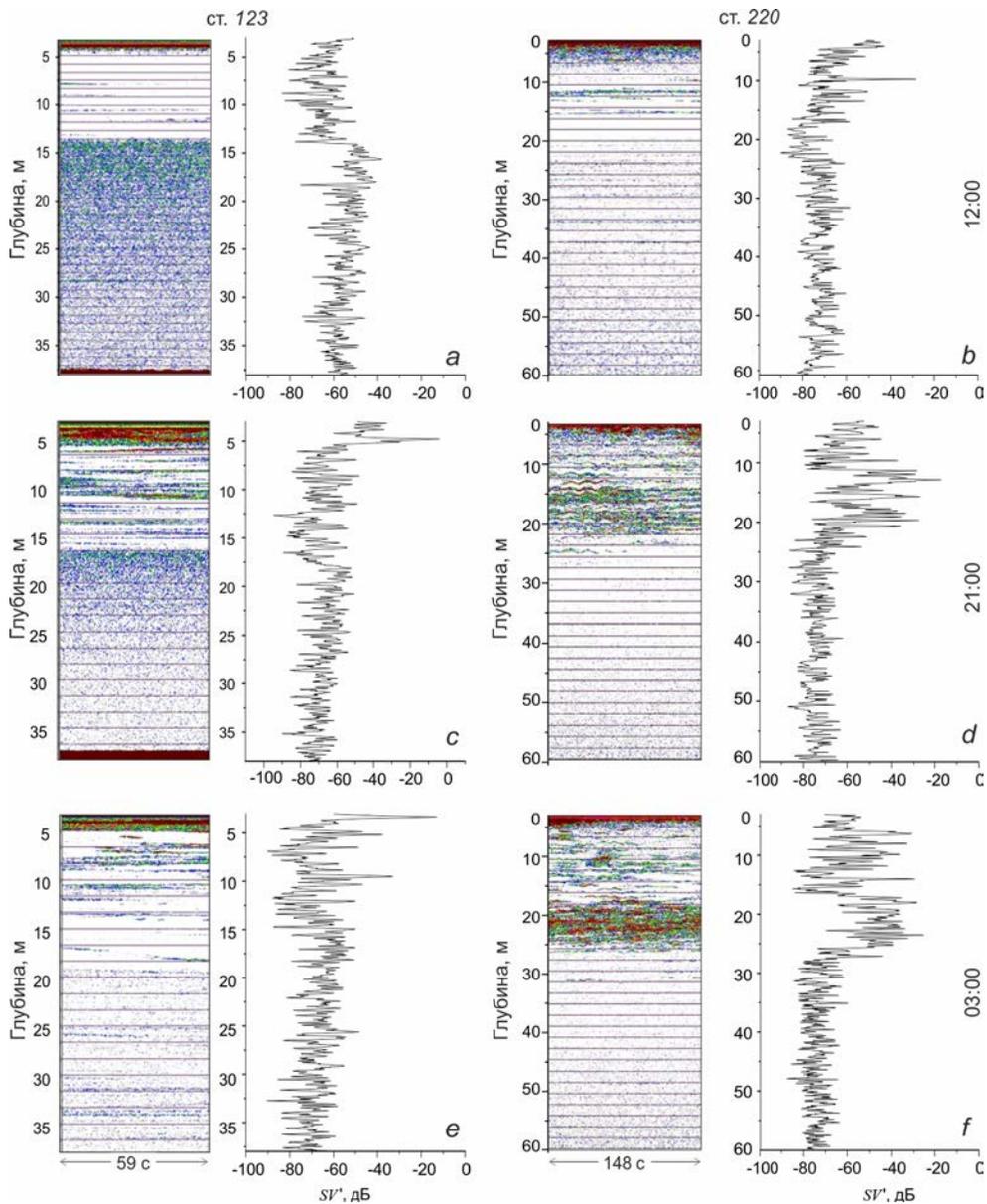
галоэклин и пикноклин) толщиной 5–7 м (рис. 1, *a*). Позднее, в период с 21:00 до 07:00 следующего дня, ВКС был менее однородным, температура на поверхности повышалась, соленость и плотность вод несколько понижались (рис. 1, *a – c*). Толщина слоя скачка увеличивалась до 10–15 м. Основная суточная изменчивость наблюдалась на глубинах слоя скачка по всем термохалинным характеристикам (рис. 1, *d – f*).



Р и с. 1. Суточная динамика вертикального распределения гидрологических параметров и их аномалий – температуры (*a, d*), солености (*b, e*), условной плотности (*c, f*) на ст. 123 (шаг зондирования 2 ч, на горизонтальной шкале указано время)

F i g. 1. Diurnal dynamics of vertical distribution of the hydrological parameters and their anomalies – temperature (*a, d*) salinity (*b, e*) and conditional density (*c, f*) at station 123 (sounding step is 2 hours, time is indicated on the horizontal scale)

Гидроакустические исследования динамики ЗРС. Полученные по результатам наблюдений эхограммы и соответствующие им профили вертикального распределения силы обратного объемного рассеяния SV' показаны на рис. 2. Для мелководной ст. 123 представлены записи в течение 59 с, для ст. 220 – в течение 2 мин 28 с (рис. 2, *b, d, f*). Для обеих станций шаг значений силы обратного объемного рассеяния SV' по глубине составил 3 см. На эхограммах видно, что на фоне общего фонового сигнала, соответствующего приблизительно –80 дБ, наблюдались более интенсивные сигналы до –20 дБ (рис. 2). Предполагается, что фоновый сигнал составляет немигрирующий компонент, который может быть представлен минеральной и органической взвесью, бактерио- и фитопланктоном. Мигрирующий компонент состоит из эхосигналов от рыб и зоопланктона.

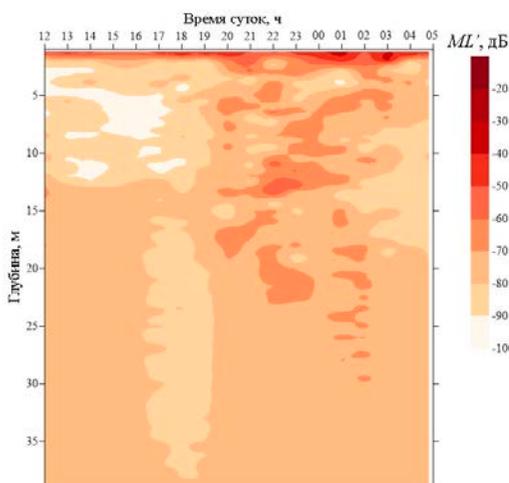


Р и с. 2. Эхограммы ЗРС и соответствующие им профили силы обратного объемного рассеяния SV' на ст. 123 и 220 в различное время суток

F i g. 2. SSL echograms and the corresponding profiles of the volume backscattering coefficient SV' at different time at stations 123 and 220

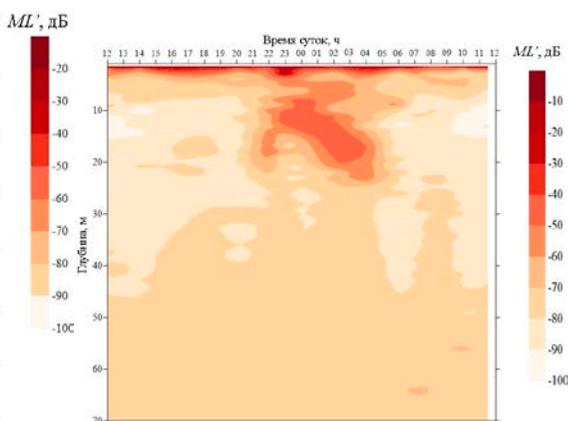
Вертикальное распределение ЗРС в толще воды было непостоянным и изменялось в зависимости от района исследований и от времени суток. Суточная динамика ЗРС для мелководной ст. 123 и глубоководной ст. 220 показана на рис. 3 и 4 соответственно. В приповерхностном слое в дневное время на обеих станциях наблюдали разреженные ЗРС, образованные одиночными

объектами (рыбами), которые отображаются протяженными, чаще всего горизонтальными, эхо-откликами (рис. 2, *a, b*). В то же время более плотные ЗРС, образованные, вероятно, смешанными скоплениями рыб и зоопланктона, отчетливо наблюдались за пределами ВКС. В ночное время в соответствии с суточным ритмом миграции рыб и зоопланктона интенсивность эхосигналов от множества поднявшихся к поверхности моря морских организмов существенно повышалась, тогда как в утренние часы начиналась обратная миграция, направленная в нижележащие слои (рис. 3, 4).



Р и с. 3. Вертикальное распределение силы слоя ML' (акустический индекс суммарной биомассы рыб и планктона) в зависимости от времени суток на ст. 123

F i g. 3. Vertical distribution of the sound-scattering coefficient of ML' layer (acoustic index of the fish and plankton total biomass) depending on time at station 123



Р и с. 4. Вертикальное распределение силы слоя ML' (акустический индекс суммарной биомассы рыб и планктона) в зависимости от времени суток на ст. 220

F i g. 4. Vertical distribution of the sound-scattering coefficient of ML' layer (acoustic index of the fish and plankton total biomass) depending on time at station 220

Суточная динамика содержания CH_4 в толще воды. На прибрежной ст. 123 было выполнено 13 зондирований (табл. 1). Распределение CH_4 в толще воды в течение 24-часового периода имело неоднородный характер, диапазон значений концентрации CH_4 составил 0,8–44 нмоль/л. Концентрационные максимумы CH_4 в течение суток меняли свое расположение, при этом находясь в средних по глубине слоях в диапазоне 20–30 м. Исключение составляли ночные часы между 21:00 и 03:00, когда максимумы содержания CH_4 находились в придонном слое. Для нескольких зондирований в слое 5–10 м под поверхностью моря были обнаружены повышенные концентрации CH_4 (31 нмоль/л), меньшие по сравнению с основными залегающими ниже максимумами (44 нмоль/л). Поверхностный горизонт для всех зондирований характеризовался сравнительно невысокими значениями концентрации CH_4 , которые находились в диапазоне 0,8–16 нмоль/л. Также низкие концентрации метана (0,6–17 нмоль/л), без выраженных максимумов, были обнаружены во всей толще воды в утренние часы с 09:00 до 11:00.

Таблица 1
Table 1

Концентрация CH₄ на различных горизонтах, запас V(CH₄), эмиссия на границе атмосфера – вода F(CH₄) и суточный оборот на прибрежной ст. 123
CH₄ concentration at different horizons, stock V(CH₄), emission at the atmosphere – water boundary F(CH₄) and diurnal turnover at the coastal station 123

H, м / H, m	Время / Time												
	07:00	09:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	01:00	03:00	05:00	07:00
CH ₄ , нмоль/л / CH ₄ , nmol/l													
0	3	1	0,8	7	5	5	2	6	8	16	0,9	3	4
5	1	15	0,8	31	1	11	3	4	2	13	2	11	5
10	9	4	0,8	30	27	9	3	11	8	21	4	7	1
15	14	5	0,9	20	21	18	4	6	9	14	5	12	19
20	39	1	0,8	8	27	15	9	2	8	12	15	21	15
25	14	0,8	0,8	12	30	25	14	5	13	15	17	20	21
30	20	0,8	17	44	37	14	10	3	20	13	11	31	18
35	17	0,6	1	19	28	10	11	6	20	21	16	25	15
39	5	5	2	15	22	15	6	22	32	22	23	19	5
V(CH ₄), мкмоль/м ² / V(CH ₄), μmol/m ²													
0 - 39	580	154	106	930	993	600	308	320	606	732	456	740	518
F(CH ₄), мкмоль/м ² ·сут / F(CH ₄), μmol/m ² ·day													
0	0,25	-0,15	-0,24	1,32	0,93	1,87	0,61	2,39	1,64	3,40	-0,24	0,52	0,62
Суточный оборот, % / Daily turnover, %													
0 - 39	0,04	-0,10	-0,23	0,14	0,09	0,31	0,20	0,75	0,27	0,46	-0,05	0,07	0,12

Примечание. Здесь и в табл. 2 цветом показаны различные концентрации CH₄.
Note. Here and in Table 2, different concentrations of CH₄ are shown in color.

Таблица 2
Table 2

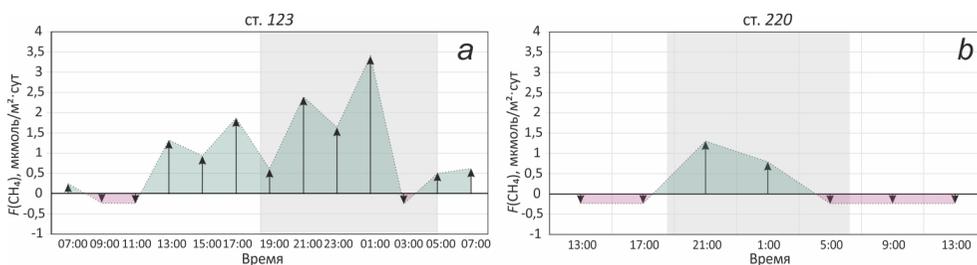
Концентрация CH₄ на различных горизонтах, запас V(CH₄), эмиссия на границе атмосфера – вода F(CH₄) и суточный оборот в верхнем 100-метровом слое воды на глубоководной ст. 220
CH₄ concentration at different horizons, stock V(CH₄), emission at the atmosphere – water interface F(CH₄) and diurnal turnover in the upper 100-m layer at the deep-water station 220

H, м / H, m	Время / Time						
	13:00	17:00	21:00	01:00	05:00	09:00	13:00
CH ₄ , нмоль/л / CH ₄ , nmol/l							
0	0,2	0,2	7	5	0,2	0,2	0,1
10	0,2	0,2	9	4	3	0,2	0,2
20	11	43	24	16	0,2	0,1	0,2
30	13	14	41	4	0,2	0,3	2
40	2	35	84	3	0,2	1	1
50	0,2	3	43	8	0,2	0,2	0,2
60	0,1	2	9	49	3	0,2	0,2
70	0,2	0,1	4	14	0,2	0,1	0,2
80	0,1	1	6	0,1	0,2	0,1	2
90	0,1	1	0,1	4	1	0,2	0,1
100	11	2	0,1	5	0,2	0,1	3
V(CH ₄), мкмоль/м ² / V(CH ₄), μmol/m ²							
0 - 100	384	1016	2273	1122	87	30	94
F(CH ₄), мкмоль/м ² ·сут / F(CH ₄), μmol/m ² ·day							
0	-0,24	-0,24	1,31	0,79	-0,24	-0,24	-0,24
Суточный оборот, % / Daily turnover, %							
0 - 100	-0,06	-0,02	0,06	0,07	-0,27	-0,79	-0,25

На глубоководной ст. 220 было выполнено 7 зондирований (табл. 2). Распределение CH_4 в толще воды в течение указанного промежутка времени так же, как и на прибрежной станции, было неравномерным. Профиль распределения CH_4 во время первого зондирования в 13:00 13 июня характеризовался наличием максимума (13 нмоль/л) на глубине 30 м, который к 21:00 заглубился до 40 м и увеличился до 84 нмоль/л. В утренние и дневные часы 14 июня концентрации CH_4 были близки или ниже равновесных значений (2,5 нмоль/л) во всем исследованном слое от поверхности до 100 м.

Потоки CH_4 на границе вода – атмосфера. На ст. 123 в период с 13:00 до 01:00 потоки CH_4 были направлены из воды в атмосферу, максимум (3,4 мкмоль/м²·сут) зафиксирован в 01:00 (рис. 5, *a*). В утренние часы потоки были значительно ниже (0,5 мкмоль/м²·сут) по сравнению с дневными и вечерними (05:00 – 07:00, 9 июня) или даже направлены из атмосферы в воду (09:00 – 11:00, 8 июня).

На глубоководной ст. 220 наблюдалась в целом похожая тенденция: потоки CH_4 из воды в атмосферу в вечерние и ночные часы (0,8–1,3 мкмоль/м²·сут) и сток CH_4 из атмосферы в воду в утренний и дневной периоды (13:00 – 17:00, 13 июня, и 5:00 – 13:00, 14 июня). Однако величина потока CH_4 и промежуток времени эмиссии CH_4 в атмосферу на глубоководной станции были значительно меньше по сравнению с мелководной станцией (рис. 5, *b*).



Р и с. 5. Диаграмма суточной динамики потоков CH_4 в атмосферу для прибрежной 123 (*a*) и глубоководной 220 (*b*) станций

Fig. 5. Diagram of the diurnal dynamics of CH_4 fluxes to the atmosphere for the coastal 123 (*a*) and deep-water 220 (*b*) stations

Обсуждение

Сравнение суточной динамики вертикального распределения CH_4 на двух станциях показало высокую изменчивость концентрации CH_4 в толще воды на каждой из них. Максимум концентрации CH_4 (84 нмоль/л) был отмечен на глубоководной станции в слое 40 м в 21:00, при этом он не был устойчивым во времени и мигрировал в глубь водной толщи. Через 8 ч после обнаружения максимальной концентрации CH_4 во всем исследованном столбе воды (0–100 м от поверхности моря) значения снизились до уровня ниже равновесия с атмосферой (2,5 нмоль/л). Это свидетельствует о высокой мозаичности пространственного распределения продукционных процессов, на которые могут

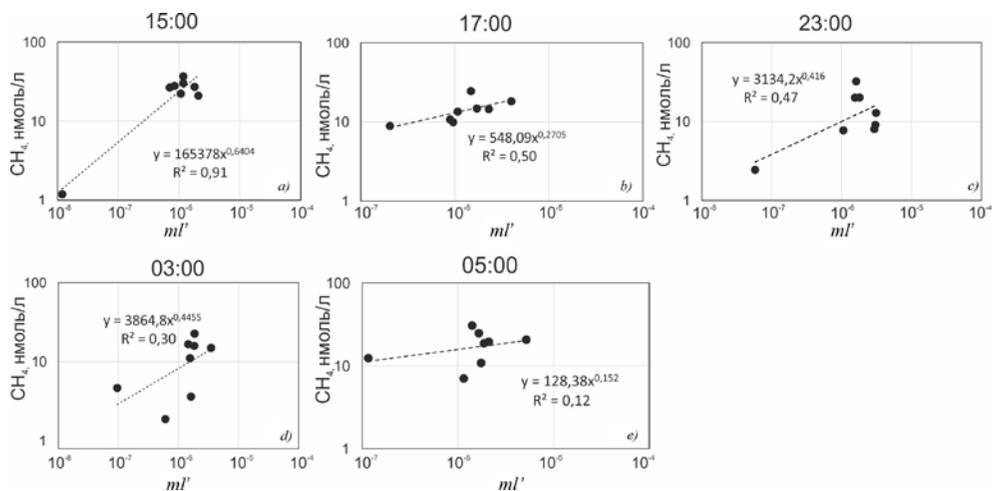
влиять как распространение в толще воды микробного звена, ответственного за генерацию CH_4 , так и гидрофизические процессы перемешивания за счет горизонтальных течений. Устойчивая термохалинная стратификация, наблюдаемая для обеих станций, свидетельствует об отсутствии интенсивного вертикального перемешивания во время мониторинга (рис. 1).

Глубоководные районы, значительно удаленные от шельфовой зоны, особенно интересны с точки зрения процессов метанового цикла в его аэробной толще. Согласно актуальной парадигме, метан анаэробной зоны Черного моря практически не проникает в вышележащий аэробный слой. На это указывают скорости его анаэробного окисления, которые значительно выше скоростей продукции, а также изотопный состав углерода CH_4 аэробной толщи $\delta^{13}\text{C}$ ($-40,0 \dots -66,6\%$), который в среднем на 20% отличается от значений, полученных в зоне хемоклина ($-19,0 \dots -48,5\%$) [40]. Влияние пузырьковых газодыделений на верхний аэробный слой воды в глубоководных районах в условиях нормальной геологической обстановки исключается [26]. В связи с этим предполагается, что именно процессы «аэробной продукции» CH_4 формируют наблюдаемые концентрационные максимумы CH_4 и определяют его поток в атмосферу из глубоководной акватории Черного моря.

Суточная динамика вертикального распределения силы слоя ML' , который отражает суммарную биомассу различных гидробионтов и неживой взвеси в толще воды, характеризуется сгущением звукорассеивателей в верхних слоях воды в ночные часы и рассеянием – в дневные (рис. 4, 5). Это в целом соответствует показанной ранее тенденции суточного изменения ЗРС в толще вод [26]. Для глубоководной ст. 220 высокие концентрации CH_4 также были получены в вечерние и ночные часы (табл. 1). Важно отметить, что при этом концентрационный максимум CH_4 находился глубже ВКС и к 01:00 разделился на два максимума (16 и 49 нмоль/л) в слоях 20 и 60 м.

На мелководной ст. 123 в течение 24 ч за исключением зондирований в 09:00 и 11:00 вся толща воды характеризовалась значениями CH_4 , превышающими равновесные концентрации. Суточная динамика на мелководной и глубоководной станциях различалась. Концентрационные максимумы CH_4 , обнаруженные на различных глубинах в течение исследованного периода, меняли свое расположение достаточно хаотично. Известно, что на мелководных шельфовых станциях на структуру вертикального распределения CH_4 значительное влияние оказывают его диффузионные и пузырьковые потоки из донных осадков [41].

Не исключено также, что образование CH_4 происходит непосредственно в толще воды, как и в глубоководных районах. На рис. 6 для отдельных зондирований на мелководной ст. 123 показана зависимость концентрации CH_4 в воде от коэффициента звукорассеяния слоя ml' , который является относительной характеристикой суммарного количества биомассы и взвешенного вещества.



Р и с. 6. Зависимость концентрации CH_4 в воде от коэффициента звукорассеяния слоя ml' в различное время суток на мелководной ст. 123

F i g. 6. Dependence of the seawater CH_4 concentration on the sound-scattering coefficient of ml' layer at different time at the shallow water station 123

В целом невысокие коэффициенты детерминации и периодический характер зависимости параметров не указывают на наличие связи между ЗРС и концентрацией CH_4 на мелководной станции. Неопределенность могут вносить дополнительные неучтенные факторы: наличие дополнительных донных источников CH_4 за пределами исследованного района [41–43], а также временной лаг между исследуемыми показателями в результате вертикальной и горизонтальной миграции живых организмов в толще воды.

Эмиссия CH_4 в атмосферу. Поверхностный слой воды (0–1 м) на обеих станциях характеризовался более низкими концентрациями CH_4 по сравнению с нижележащими слоями, что определяется, вероятно, перераспределением метана на границе вода – атмосфера. Суточный диапазон концентраций CH_4 в поверхностном слое составил 0,8–16 и 0,2–7 нмоль/л в мелководном и глубоководном районе соответственно. Рассчитанные величины суточного удельного потока CH_4 на границе атмосфера – вода для обеих исследованных станций составляют доли процента от запасов CH_4 в столбе воды (табл. 1, 2). Это свидетельствует о том, что атмосферная эмиссия CH_4 не является значимым фактором в его перераспределении в воде.

В суточной динамике потоков метана в атмосферу на обеих станциях отмечаются повышенные значения эмиссии в ночные часы и более низкие – в дневные, вплоть до стока CH_4 из атмосферы в воду в глубоководном районе (рис. 5).

Заклучение

Исследована суточная динамика вертикального распределения растворенного в воде CH_4 на глубоководной станции в северо-восточной части Чер-

ного моря и на мелководной – в Ялтинском заливе. Для обеих станций вертикальные профили концентрации CH_4 характеризовались высокой вариабельностью значений. В толще воды (0–39 м) на мелководной станции на протяжении всего мониторинга наблюдались концентрации CH_4 , значительно превышающие равновесные значения с атмосферой (2,5 нмоль/л). В подповерхностных слоях обнаружены концентрационные максимумы (< 44 нмоль/л), которые в течение суток несколько раз меняли глубину и располагались преимущественно под термоклином. На глубоководной станции в вертикальном распределении CH_4 в слое 0–100 м профили с наличием концентрационного максимума CH_4 (< 84 нмоль/л) наблюдались только в промежутки с 17:00 до 01:00. В остальное время концентрации CH_4 в толще воды на глубоководной станции не превышали равновесных значений с атмосферой.

Суточный диапазон концентраций CH_4 в поверхностном слое составил 0,8–16 и 0,2–7 нмоль/л для мелководного и глубоководного района соответственно. Рассчитанные величины потоков CH_4 на границе вода – атмосфера в течение суток изменялись в диапазоне –0,1 ... 3 мкмоль/м²·сут. На обеих станциях максимальные потоки CH_4 в атмосферу были зафиксированы в ночные часы. Показано, что атмосферная эмиссия CH_4 не является значимым фактором в его перераспределении в воде, так как рассчитанные величины суточного удельного потока CH_4 на границе атмосфера – вода составляют доли процента от его запасов в столбе воды.

Установлен сходный характер распределения концентрационных полей CH_4 и ЗРС в аэробном слое глубоководной станции. Для отдельных временных диапазонов получены значимые коэффициенты детерминации между концентрацией CH_4 и коэффициентом звукорассеяния слоя m' как характеристикой количества биомассы. Определение детального механизма связи между звукорассеивающими слоями и концентрационными полями CH_4 требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reeburgh W. S.* Oceanic Methane Biogeochemistry // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107, iss. 2. P. 486–513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
2. *Brough T., Rayment W., Dawson S.* Using a recreational grade echosounder to quantify the potential prey field of coastal predators // *PLoS ONE*. 2019. Vol. 14, iss. 5. e0217013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217013>
3. *Karl D. M., Tilbrook B. D.* Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter // *Nature*. 1994. Vol. 368. P. 732–734. <https://doi.org/10.1038/368732a0>
4. *Bižić M., Grossart H.-P., Ionescu D.* Methane Paradox // *eLS*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd., 2020. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0028892>
5. Биогеохимический цикл метана на северо-западном шельфе Черного моря / И. И. Русанов [и др.] // *Микробиология*. 2002. Т. 71, № 4. С. 558–566.
6. Biogenic Gas (CH_4 , N_2O , 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>
7. *Егоров А. В.* Некоторые черты распределения метана в водной толще северо-восточной части Черного моря // *Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря*. М. : Наука, 2002. С. 183–190.

8. Aerobic production of methane in the sea / D. M. Karl [et al.] // *Nature Geoscience*. 2008. Vol. 1, iss. 7. P. 473–478. doi:10.1038/ngeo234
9. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean / E. Damm [et al.] // *Biogeoscience*. 2010. Vol. 7, iss. 3. P. 1099–1108. <https://doi.org/10.5194/bg-7-1099-2010>
10. Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake / H.-P. Grossart [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2011. Vol. 108, iss. 49. P. 19657–19661. doi:10.1073/pnas.1110716108
11. Methane Production in Oxidic Lake Waters Potentially Increases Aquatic Methane Flux to Air / K. W. Tang [et al.] // *Environmental Science & Technology Letters*. 2016. Vol. 3, iss. 6. P. 227–233. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00150>
12. *Lilley M. D., Baross J. A., Gordon L. I.* Dissolved hydrogen and methane in Saanich Inlet, British Columbia // *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 1982. Vol. 29, iss. 12. P. 1471–1484. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(82\)90037-1](https://doi.org/10.1016/0198-0149(82)90037-1)
13. *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. doi:10.4319/lo.1979.24.6.1136
14. *Sieburth J. M.* Contrary habitats for redox-specific processes: Methanogenesis in oxic waters and oxidation in anoxic // *Microbes in the sea* / Ed. M. A. Sleight. Chichester, U. K. : Ellis-Horwood, 1987. P. 11–38.
15. Methane production by three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and potential relevance for the environment / T. Klintzsch [et al.] // *Biogeosciences*. 2019. Vol. 16, iss. 20. P. 4129–4144. <https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019>
16. Evidence for methane production by the marine algae *emiliania huxleyi* / K. Lenhart [et al.] // *Biogeosciences*. 2016. Vol. 13, iss. 10. P. 3163–3174. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016>
17. Evidence for methane production by saprotrophic fungi / K. Lenhart [et al.] // *Nature Communications*. 2012. Vol. 3. 1046. doi:10.1038/ncomms2049
18. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by nitrogenase in a photosynthetic bacterium / K. R. Fixen [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006. Vol. 113, iss. 36. P. 10163–10167. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611043113>
19. A pathway for biological methane production using bacterial iron-only nitrogenase / Y. Zheng [et al.] // *Nature Microbiology*. 2018. Vol. 3, iss. 3. P. 281–286. doi:10.1038/s41564-017-0091-5
20. *DelSontro T., del Giorgio P. A., Prairie Y. T.* No Longer a Paradox: The Interaction Between Physical Transport and Biological Processes Explains the Spatial Distribution of Surface Water Methane Within and Across Lakes // *Ecosystems*. 2018. Vol. 21, iss. 6. P. 1073–1087. doi:10.1007/s10021-017-0205-1
21. Contribution of oxic methane production to surface methane emission in lakes and its global importance / M. Günthel [et al.] // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10, iss. 1. 5497. doi:10.1038/s41467-019-13320-0
22. *Marty D. G.* Methanogenic bacteria in seawater // *Limnology and Oceanography*. 1993. Vol. 38. P. 452–456.
23. *de Angelis M. A., Lee C.* Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton // *Limnology and Oceanography*. 1994. Vol. 39, iss. 6. P. 1298–1308. doi:10.4319/lo.1994.39.6.1298
24. The contribution of zooplankton to methane supersaturation in the oxygenated upper waters of the central Baltic Sea / O. Schmale [et al.] // *Limnology and Oceanography*. 2018. Vol. 63, iss. 1. P. 412–430. <https://doi.org/10.1002/lno.10640>
25. Effects of temperature and light on methane production of widespread marine phytoplankton / T. Klintzsch [et al.] // *Biogeosciences*. 2020. Vol. 125, iss. 9. e2020JG005793. <https://doi.org/10.1029/2020JG005793>
26. *Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б.* Метановые силы в Черном море: средообразующая и экологическая роль. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 405 с.

27. Dissolved methane during hypoxic events at the Boknis Eck time series station (Eckernförde Bay, SW Baltic Sea) / H. W. Bange [et al.] // *Biogeosciences*. 2010. Vol. 7, iss. 4. P. 1279–1284. <https://doi.org/10.5194/bg-7-1279-2010>
28. *Sudheesh V., Gupta G. V. M., Naqvi S. W. A.* Massive Methane Loss During Seasonal Hypoxia/Anoxia in the Nearshore Waters of Southeastern Arabian Sea // *Frontiers in Marine Science*. 2020. Vol. 7. 324. doi:10.3389/fmars.2020.00324
29. 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.
30. *Kolb B., Ettre L. S.* Static Headspace-Gas Chromatography. Theory and Practice. New Jersey, Hoboken : John Wiley & Sons, 2006. 349 p.
31. Распределение метана в воде и донных осадках на восточном сахалинском побережье, шельфе и склоне Охотского моря / А. И. Обжиров [и др.] // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2012. № 6 (166). С. 32–41.
32. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited // *Limnology and Oceanography*. 2014. Vol. 12, iss. 6. P. 351–362. <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>
33. *Wiesenburg D. A., Guinasso Jr. N. L.* Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1979. Vol. 24. iss. 4. P. 356–360. <https://doi.org/10.1021/je60083a006>
34. *Андреева И. Б.* Звукорассеивающие слои – акустические неоднородности толщи вод океана // *Акустический журнал*. 1999. Т. 45, № 4. С. 437–444.
35. Recreational Fish-Finders—An Inexpensive Alternative to Scientific Echo-Sounders for Unravelling the Links between Marine Top Predators and Their Prey / A. M. McInnes [et al.] // *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10, iss. 11. e0140936. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140936>
36. *Brough T., Rayment W., Dawson S.* Using a recreational grade echosounder to quantify the potential prey field of coastal predators // *PLoS ONE*. 2019. Vol. 14, iss. 5. e0217013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217013>
37. *Makarov M. M., Kucher K. M., Naumova E. Yu.* Vertical distribution of zooplankton after rapid change in temperature and chlorophyll concentration // *Limnology and Freshwater Biology*. 2019. Vol. 1. P. 177–180. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-2019-A-1-177>
38. *Буланов В. А.* К вопросу об оценке распределения биомассы в деятельном слое океана по данным о рассеянии звука // *Подводные исследования и робототехника*. 2008. № 1 (5). С. 58–65.
39. *Artemov Yu. G.* Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method // *Marine Ecological Journal*. 2006. Vol. 5, iss. 1. P. 57 – 71.
40. *Леин А. Ю., Иванов М. В.* Биогеохимический цикл метана в океане. Москва : Наука, 2009. 576 с.
41. Dissolved Methane in Coastal Waters of the Northeastern Black Sea / E. S. Izhitskaya [et al.] // *Water*. 2022. Vol. 14, iss. 5. 732. <https://doi.org/10.3390/w14050732>
42. Inter-Comparison of the Spatial Distribution of Methane in the Water Column From Seafloor Emissions at Two Sites in the Western Black Sea Using a Multi-Technique Approach / R. Grilli [et al.] // *Frontiers in Earth Science*. 2021. Vol. 9. 626372. doi:10.3389/feart.2021.62
43. *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. Vol. 68, Part B. P. 766–775. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.08.020>

Об авторах:

Малахова Татьяна Владимировна, старший научный сотрудник, отдел радиационной и химической биологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), кандидат биологических наук, **SPIN-код: 4625-9702**, t.malakhova@imbr-ras.ru

Артёмов Юрий Георгиевич, старший научный сотрудник, отдел радиационной и химической биологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), кандидат географических наук, **SPIN-код: 3880-5421**, yu.g.artemov@gmail.com

Хурчак Алена Игоревна, ведущий инженер, отдел радиационной и химической биологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), **ORCID ID: 0000-0001-9769-0279**, **SPIN-код: 4826-7330**, alenamyra@mail.ru

Решетник Лев Владимирович, ведущий инженер, отдел радиационной и химической биологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), **SPIN-код: 2515-3599**, lev3012@gmail.ru

Федирко Александр Викторович, младший научный сотрудник, отдел океанографии, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0002-8399-3743**, **SPIN-код: 2496-1715**, vault102@gmail.com

Егоров Виктор Николаевич, главный научный сотрудник, отдел радиационной и химической биологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2), доктор биологических наук, академик РАН, **ORCID ID: 0000-0002-4233-3212**, **SPIN-код: 6595-6759**, egorov.ibss@yandex.ru