

## Сезонные изменения физико-химических характеристик донных отложений в районе прибрежных струйных газовыделений метана

К. И. Гуров\*, М. А. Мыслина, С. К. Коновалов

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

\*E-mail: gurovki@gmail.com

Поступила в редакцию 25.10.2017 г. После доработки 01.12.2017 г.

Исследованы особенности сезонных изменений физических (влажность, гранулометрический состав) и химических (содержание органического углерода и карбонатность) характеристик донных отложений в местах струйных газовыделений метана в южном секторе полуострова Тарханкут – вблизи с. Окуневка Черноморского района. Показано, что донные осадки исследуемого района представлены мелко- и среднезернистым песком с включениями алевроито-пелитовых илов и ракушечного детрита. Получение новых натуральных данных о вертикальном распределении в донных отложениях  $C_{орг}$  и  $CaCO_3$  позволило исследовать внутригодовую динамику основных геохимических характеристик в районах выходов струйных газовыделений метана и оценить воздействие на нее образования матовых конструкций. Исследуемый период можно разделить на три части: до формирования бактериальной массы (май), период максимума образования мата (июнь – сентябрь), время разрушения матовых конструкций (ноябрь). Показано, что содержание  $C_{орг}$  в поверхностном слое 0–2 см до образования матовых конструкций в мае низкое (0,5%), в июне увеличивается до 15,5%, затем снижается, достигая 9,7% в сентябре и 2,3% в ноябре. В поверхностном слое содержание  $CaCO_3$  максимально в конце мая (93,5%), в период образования мата в июне оно уменьшается до 16,6%, затем возрастает с августа по ноябрь от 23,5 до 49,1% соответственно. Анализ данных вертикального распределения исследуемых геохимических характеристик показал, что образование скоплений бактериальных матов влияет на внутригодовой ход исследуемых параметров.

**Ключевые слова:** Крым, полуостров Тарханкут, метановые сипы, донные отложения, гранулометрический состав, органический углерод, карбонатность.

**Для цитирования:** Гуров К. И., Мыслина М. А., Коновалов С. К. Сезонные изменения физико-химических характеристик донных отложений в районе прибрежных струйных газовыделений метана // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 2. С. 147–155. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-147-155

## Seasonal changes of the bottom sediments' physicochemical characteristics in the region of the near-coastal methane seeps

K. I. Gurov\*, M. A. Myslina, S. K. Kononov

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

\*e-mail: gurovki@gmail.com

The features of seasonal changes in physical (moisture, granulometric composition) and chemical (organic carbon content and carbonate content) characteristics of the bottom sediments in the region of the coastal methane seeps in the southern sector of the Tarkhankut Peninsula are investigated. It is shown that the bottom sediments of the region under study are represented by fine- and medium-grained sand containing inclusions of aleurite-pelitic silts and shell detritus. The obtained in situ data on the content and vertical distribution of  $C_{org}$  and  $CaCO_3$  in the bottom sediments make it possible to examine the intra-annual dynamics of the basic geochemical parameters in the areas of the methane gas hydrates and to assess influence of the methane seeps upon the geochemical structure of the bottom sediments. The values obtained for the period under investigation can be divided into three parts: before formation of the bacterial mass (May), the period of maximum formation of mat (June – September), the time of destruction of the mat structures (November). It is shown that in May before the mat structures are formed, the  $C_{org}$  content in the surface 0–2 cm layer is low (0.5 %), in June it increases up to 15.5 %, then decreases to 9.7 % in September and to 2.3 % in November. In the surface layer, the  $CaCO_3$  content is maximal in late May (93.5 %); during the mat formation in June it decreases to 16.6 % and then grows from 23.5 to 49.1 % in August – November, respectively. Being analyzed, the data on vertical distribution of the geochemical characteristics under study show that accumulations of the bacterial mats affect the intra-annual variation of the above-mentioned parameters.

**Keywords:** Crimea, Tarkhankut peninsula, methane seeps, bottom sediments, granulometric composition, organic carbon, carbonate content.

**For citation:** Gurov, K.I., Myslina, M.A. and Kononov, S.K., 2018. Seasonal changes of the bottom sediments' physicochemical characteristics in the region of the near-coastal methane seeps. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, 34(2), pp. 147-155. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-147-155 (in Russian).

© Гуров К.И., Мыслина М.А., Коновалов С.К., 2018

**Введение.** Исследования метана в морской среде до недавнего времени в большинстве своем были направлены на изучение вопросов, касающихся самого метана и физического влияния его поступления на термохалинные характеристики и обменные процессы [1–3], но не на биогеохимические процессы [4]. Среди основных направлений исследований по данной тематике выделяются: оценка интенсивности газовыделений и возможности образования газогидратов, получение количественных оценок распространения метана при его растворении в воде и поступлении в атмосферу, а также микробиологические исследования, направленные на изучение особенностей функционирования микробных консорциумов в рамках изучения циклов метана в морской воде [3].

Кроме того, исследование метановых сипов в Черном море проводилось в большинстве случаев на участках материкового склона и в глубоководных зонах [2], т. е. на глубинах устойчивого существования газогидратов и анаэробных процессов. Изучение процессов цикла метана в прибрежной среде было в значительной степени ограничено исследованиями его продукции в поверхностном слое донных отложений с высоким содержанием органического углерода ( $C_{орг}$ ) и аэробным окислением на границе донных отложений с водой. Изучение струйных газовыделений в прибрежной зоне начато лишь в последнее десятилетие, результаты этих исследований слабо представлены в публикациях [5–7].

Первые микробиологические исследования сипов метана были проведены сотрудниками Института микробиологии (ИНМИ) РАН (Москва) и Института биологии южных морей (ИнБЮМ, Севастополь) в декабре 1990 г. [8]. Позже в работе [9] было показано, что карбонатные постройки в анаэробной зоне на площадках струйных газовыделений покрыты снаружи плотным бактериальным матом. Это указывает на вовлечение микроорганизмов в геохимические процессы круговорота метана [10, 11]. В более поздних работах [12, 13] показано, что углерод самого метана, бактериального мата и карбонатных построек, образующихся в результате анаэробного окисления метана, характеризуется высоким содержанием легкого изотопа углерода.

Струйные выделения метана – источник  $C_{орг}$  в морской среде, поступление которого является источником энергии для различных биогеохимических процессов. Органический и неорганический углерод являются в данном случае продуктами бактериального окисления метана в аэробных (за счет кислорода) и анаэробных (в процессе сульфатредукции) условиях, а гранулометрический состав и влажность донных отложений определяют интенсивность физических потоков и обмена между донными отложениями и придонным слоем вод.

Цель данной работы – оценка влияния метановых сипов на геохимическую структуру донных отложений и их внутригодовые изменения, связанные с процессами аэробной и анаэробной ассимиляции метана в морской среде.

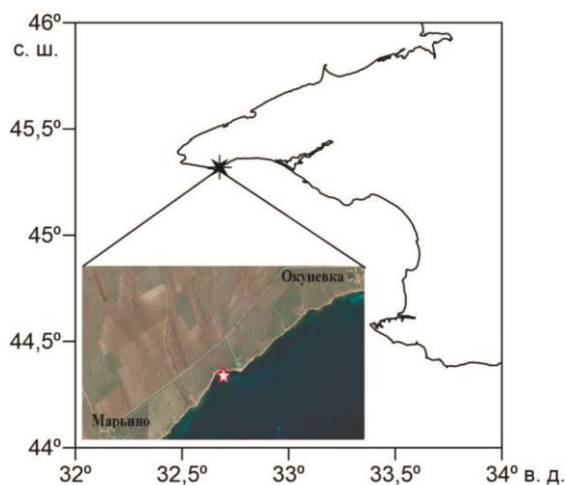
**Материалы и методы.** Исследуемый район м. Тарханкут представляет собой открытую часть Черного моря, где прямые источники антропогенного загрязнения отсутствуют. В открытой прибрежной части исследуемого района на сезонные изменения физико-химических характеристик донных отложений

большое влияние оказывают гидродинамические факторы, которые в зимний и весенний периоды способствуют полному разрушению матов и насыщению придонного слоя кислородом. В летний и осенний периоды определяющую роль играют биогеохимические процессы сульфатредукции [14].

В районе м. Тарханкут преобладают северо-восточные штормовые ветры, направленные от берега, и южные – к берегу. Проведенный анализ данных за 1945–2008 гг., представленный в работе [15], показал, что повторяемость ветров скоростью  $>10$  м/с для всех направлений составляет  $\sim 5\%$ . Ветры южного, западного и юго-западного румбов скоростью  $>10$  м/с наблюдаются в среднем за год всего в 1,1% случаев, скоростью  $>15$  м/с – в 0,25% случаев. Максимальные величины повторяемости ветров скоростью  $>10$  м/с отмечаются в январе и феврале, в летние месяцы их повторяемость крайне мала.

Скорость абразии известняковых берегов и бенчей Тарханкута не превышает нескольких сантиметров в год, поэтому пляжи здесь небольшие по объему, находятся в условиях резкого дефицита наносов. Подверженность интенсивной переработке волнами во время штормов способствует хорошей сортировке наносов [16].

Для исследования физических и химических характеристик донных отложений, особенностей их пространственного распределения и вертикальной структуры пробы были отобраны в ходе комплексных экспедиционных исследований в районе прибрежных выходов струйных газовыделений метана в северо-западной части Крымского п-ова (с. Окуневка, Черноморский район) (рис. 1). Исследованию прибрежных метановых сипов в данном районе посвящена работа [17]. В настоящее время вдоль 10-километровой береговой линии обнаружено  $\sim 7$  прибрежных метановых сипов. Площади просачивания метана составляют 5–143 м<sup>2</sup>. Изученная площадь фильтрации достигает 20 м в диаметре и расположена примерно в 50 м от берега на глубине  $\sim 5$  м. Экспедиции выполнялись в различные сезоны года: весной (май), летом (июнь, август) и осенью (сентябрь, ноябрь). Выходы метана наблюдались в течение всего периода исследований с апреля по ноябрь 2016 г.



**Рис. 1.** Расположение исследуемого участка шельфа Крымского п-ова  
**Fig. 1.** Location of the studied Crimea shelf area

Отбор и подготовка проб донных осадков выполнялись в соответствии с нормативными документами.

Естественную влажность определяли весовым методом по стандартной методике (ГОСТ Р ИСО 11465-2011; введен с 01.01.2013 г.). Расчет содержания воды в пробах брался как отношение разницы между влажным и высушенным осадком к влажному осадку, взятое в процентах.

Гранулометрический анализ выполнялся стандартным методом (ГОСТ 12536-2014; введен с 01.07.2015 г.) по рекомендациям работы [18]. Отделение алеврито-пелитовой фракции ( $\leq 0,05$  мм) выполнялось методом мокрого просеивания. Крупнозернистые фракции ( $> 0,05$  мм) разделялись ситовым методом после высушивания.

Содержание карбонатности ( $\text{CaCO}_3$ ) в пробе находили весообъемным методом после разложения карбонатов соляной кислотой с учетом методических рекомендаций руководства *UNEP*. В результате повторных анализов проб со средней величиной 6,84%  $\text{CaCO}_3$  получено среднее квадратическое отклонение  $\pm 0,18\%$  (коэффициент вариации 2,6%) (*UNEP/ОС/АЕА* – 1995 г.).

Концентрацию  $C_{\text{орг}}$  в пробе определяли спектрофотометрическим методом после окисления органического вещества сульфохромной смесью (ГОСТ 26213-91; введен с 30.06.1993 г.). Для этого применялась усовершенствованная модификация методики химического анализа.

Измерение органического углерода и карбонатности выполняли дважды в каждой пробе, среднее из двух определений использовалось в качестве измеряемых показателей ( $C_{\text{орг}}$  и карбонатность).

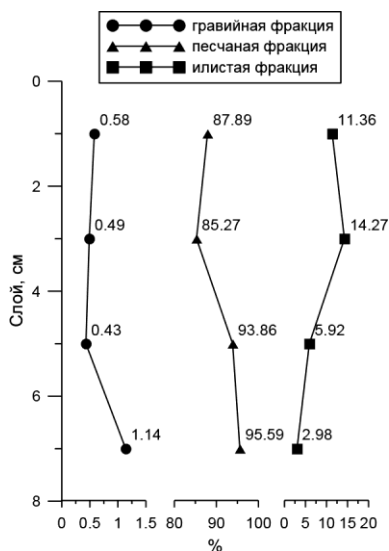
Воспроизводимость результатов определения содержания  $C_{\text{орг}}$ , проведенного в двух отдельных, но последовательных измерениях, не должна превышать 0,1% при содержании  $C_{\text{орг}}$  до 1% и 6,5% – при содержании  $C_{\text{орг}}$  более 1%. Относительная погрешность метода при содержании в донных отложениях  $C_{\text{орг}}$  до 3% составляет 20%, при содержании 3–5% допускаемые отклонения равны 15%, свыше 5%  $C_{\text{орг}}$  – 10%.

**Результаты и обсуждение.** Донные осадки исследуемого района представлены мелко-и среднезернистым песком с включениями алеврито-пелитовых илов и ракушечного детрита. Содержание песчаной фракции (1–0,1 мм) изменяется по вертикали в диапазоне 85–93% (рис. 2). Содержание гравийного материала (фракция 10–1 мм) изменяется в пределах 0,4–1,1%. Наличие мелкодисперсной фракции ( $< 0,1$  мм) отмечено в поверхностном слое 0–4 см. В мае ее содержание достигает максимальных значений (14,3%) в слое 2–4 см, затем убывает с глубиной до 2,9% в слое 6–8 см. Показано, что доля алеврито-пелитового материала в поверхностном слое 0–5 см сократилась с мая по сентябрь до 0,6%, что объясняется выносом мелкодисперсного материала из прибрежной зоны.

Анализ данных вертикального распределения натуральной влажности (рис. 3) показал, что определяющую роль в вертикальной структуре профиля влажности играет фракционный состав осадка и его формирование под влиянием гидродинамических факторов. Исследуемый период можно разделить на три сезона. Весной максимальное значение влажности составляет 42% в верхнем слое, где максимально содержание иловой фракции, среднее по

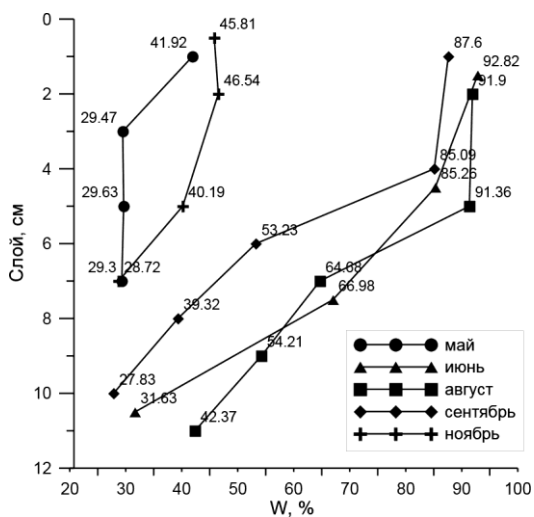
профилю – 33%. Летом, в период максимального образования бактериального мата, происходит увеличение содержания влажности: в июне – 93%, в августе – 92%. Осенью величины влажности начинают убывать, составив в поверхностном слое 0–3 см в сентябре 87%, в ноябре они опускаются на уровень весенних значений (46% в слое 0–4 см).

Новые натурные данные о вертикальном распределении в донных отложениях величин  $C_{орг}$  и  $CaCO_3$  дали возможность исследовать внутригодовую динамику основных геохимических характеристик в районах выходов струйных газовыделений метана и оценить воздействие на нее образования матовых конструкций. В июне и августе сравнение профилей содержания в толще донных отложений  $C_{орг}$  и  $CaCO_3$  проводилось для проб, отобранных в центральной части мата и на его периферии.



**Рис. 2.** Гранулометрический состав донных осадков исследуемого района, май 2017 г.

**Fig. 2.** Granulometric composition of bottom sediments of the studied area, May 2017



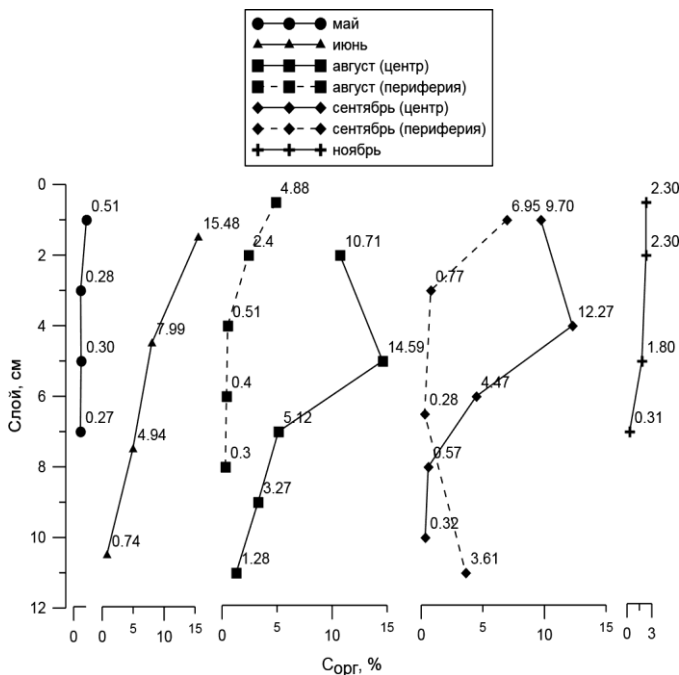
**Рис. 3.** Внутригодовая изменчивость вертикального распределения относительного содержания воды в пробах донных отложений

**Fig. 3.** Intra-annual variability of the vertical distribution of relative water content in the bottom sediment samples

Внутригодовую изменчивость в вертикальном распределении  $C_{орг}$  (рис. 4) можно соотнести с тремя этапами эволюции геохимических характеристик: до формирования бактериальной массы (май), период максимума образования бактериального мата (июнь – сентябрь), время разрушения матовых конструкций (ноябрь).

Показано, что содержание  $C_{орг}$  в поверхностном слое 0 – 2 см до образования матовых конструкций в мае низкое (0,5%), в июне увеличивается до 15,5%, затем снижается, достигая 9,7% в сентябре и 2,3% в ноябре. Характер вертикального распределения полученных характеристик сохраняется в течение года, и величины содержания  $C_{орг}$  убывают с глубиной. Результаты, полученные в августе и сентябре, показали, что возможны случаи, когда макси-

мальные величины содержания  $C_{\text{орг}}$  отмечаются в подповерхностном слое. Такие особенности объясняются, с одной стороны, процессами выноса органического вещества во время штормов, с другой – его более интенсивным потреблением и менее интенсивной продукцией.

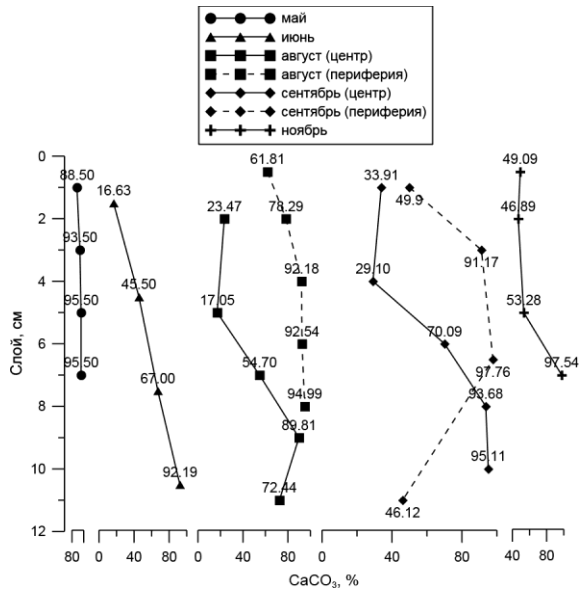


**Рис. 4.** Внутригодовая изменчивость вертикального распределения  $C_{\text{орг}}$  в пробах донных отложений

**Fig. 4.** Intra-annual variability of  $C_{\text{орг}}$  vertical distribution in the bottom sediment samples

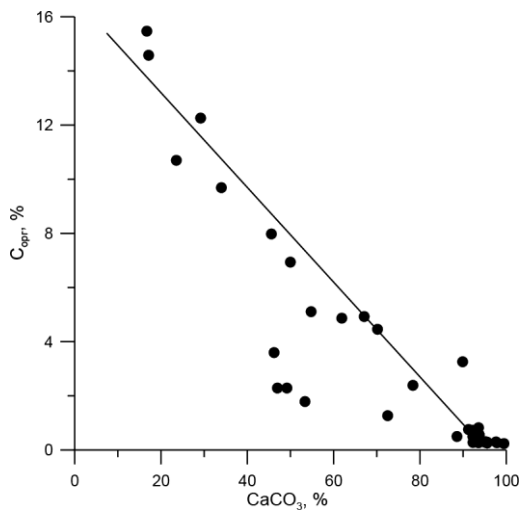
Анализ проб, отобранных в центральной части мата и на его периферии, показал, что полученные количественные характеристики содержания  $C_{\text{орг}}$  имеют ряд различий. Показано, что в центральной части мата в августе максимальные концентрации  $C_{\text{орг}}$  14,6% в пробах отмечаются в подповерхностном слое 4–6 см, 10,7% – в слое 0–4 см; в сентябре 12,3% – в слое 3–5 см, 9,7% – в слое 0–3 см. На периферии содержание  $C_{\text{орг}}$  максимально в слое 0–1 см в августе (4,9%) и в слое 0–2 см в сентябре (6,9%). Величины концентрации органического углерода по мере удаления от центральной части на периферию заметно убывают с глубиной. В поверхностном слое они отличаются в 2 раза, начиная со слоя 3–5 см – на порядок.

В вертикальной структуре пробы, отобранной на периферии в сентябре, обнаружено два уровня мата. Во время шторма поверхностный слой мата покрывается песком, на котором образуются новые бактериальные конструкции. Таким образом происходит двухэтапное образование мата. При этом вертикальное распределение концентраций  $C_{\text{орг}}$  увеличивается (с 0,3% в слое 4–9 см до 3,6% в слое 9–13 см),  $\text{CaCO}_3$  – уменьшается (с 97,8 до 46,1% в тех же слоях).



**Рис. 5.** Внутригодовая изменчивость вертикального распределения  $\text{CaCO}_3$  в пробах донных отложений  
**Fig. 5.** Intra-annual variability of  $\text{CaCO}_3$  vertical distribution in the bottom sediment samples

В поверхностном слое содержание  $\text{CaCO}_3$  максимально в конце мая (93,5%), оно уменьшается в июне (16,6%), в период образования мата, затем возрастает с августа по ноябрь от 23,5 до 49,1% соответственно (рис. 5). Содержание в осадках неорганического углерода имеет обратную зависимость по отношению к содержанию органического углерода (рис. 6), поэтому его концентрации с глубиной растут.



**Рис. 6.** Соотношение концентраций  $C_{\text{орг}}$  и  $\text{CaCO}_3$  в пробах донных отложений  
**Fig. 6.**  $C_{\text{org}}$  and  $\text{CaCO}_3$  concentration ratio in the bottom sediment samples

Сопоставление концентраций в центральной части мата и на периферии показало, что на окраине мата профиль карбонатности выравнивается начиная со слоя 0 – 2 см (91% и выше), в то время как в центральной части сходные значения отмечаются глубже 8 см.

**Выводы.** На основе новейших данных натуральных наблюдений получены результаты исследования внутригодовой динамики основных физических и химических характеристик донных отложений в районе прибрежных метановых сипов. В этом заключается уникальность проведенной работы.

Донные осадки исследуемого района представлены преимущественно светло-желтым и серым песком с включениями ракушечного детрита, содержание крупнозернистого материала изменяется в диапазоне 0,4–1,1%, а в поверхностных слоях отмечено наличие илов. Содержание  $C_{орг}$  увеличивается от 0,5% в мае до 15,5% в июне и затем снова снижается до 2,3% в ноябре. Показано, что образование бактериальной массы начинается в мае, после формирования устойчивой вертикальной стратификации водного столба; максимум достигается в августе – сентябре, когда наблюдаются наибольшая бактериальная биомасса и наибольшие величины концентрации растворенных сульфидов. В дальнейшем при наступлении сезона штормов происходит разрушение и деградация слоев бактериальной биомассы, а аэробные процессы окисления метана сменяются анаэробными.

Показано, как особенности образования скоплений анаэробных бактериальных матов в различные сезоны года влияют на интенсивность продуцирования  $C_{орг}$  и сероводорода при ассимиляции метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-00471 А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reeburgh W. S.* Oceanic Methane Biogeochemistry // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, no. 2. P. 486–513. doi:10.1021/cr050362v
2. *Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б.* Метановые сипы в Черном море – средообразующая и экологическая роль / Под ред. Г. Г. Поликарпова. Севастополь : НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. 405 с.
3. *Лешин А. Ю., Иванов М. В.* Биогеохимический цикл метана в океане. М. : Наука, 2009. 575 с.
4. *Гуров К. И., Мыслина М. А., Коновалов С. К.* Особенности сезонной изменчивости основных физико-химических характеристик донных отложений в районе прибрежных струйных газовыделений // Понт Эвксинский-2017 / Тезисы X Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых по проблемам водных экосистем (11–16 сентября 2017 г.). Севастополь : DigitPrint, 2017. С. 70–73.
5. Биогеохимические характеристики распределения метана в воде и донных осадках в местах струйных газовыделений в акватории севавтопольских бухт / В. Н. Егоров [и др.] // *Морской экологический журнал.* 2012. Т. 11, № 3. С. 41–52.
6. Микробные процессы цикла метана и сульфатредукция в осадках акватории севавтопольских бухт / Н. В. Пименов [и др.] // *Микробиология.* 2013. Т. 82, № 5. С. 614–624. doi:10.7868/S0026365613050108
7. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea / L. V. Malakhova [et al.] // *Geo-Mar. Let.* 2010. Vol. 30, iss. 3–4. P. 391–398. doi:10.1007/s00367-010-0198-7



8. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря / М. В. Иванов [и др.] // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320, № 5. С. 1235–1240.
9. Observation of microbial carbonate build-ups growing at methane seeps near the upper boundary of the gas-hydrate stability zone in the Black Sea / S. V. Gulin [et al.] // Морской экологический журнал. 2005. Т. 4, № 3. С. 5–14.
10. Микробиологические процессы цикла углерода в районе черноморского метанового сипа / И. И. Русанов [и др.] // Микробиология. 1994. Т. 63, № 5. С. 890–895.
11. Бактериальные обрастания на кораллоподобных постройках в местах выхода метановых газовыделений в Черном море / Н. В. Пименов [и др.] // Там же. 1997. Т. 66, № 3. С. 421–428.
12. Геохимические характеристики карбонатных построек, образующихся при микробном окислении метана в анаэробных условиях / А. Ю. Леин [и др.] // Там же. 2002. Т. 71, № 1. С. 89–102. doi:10.1023/A:1017906501726
13. Microbial Reefs in the Black Sea Fueled by Anaerobic Oxidation of Methane / W. Michaelis [et al.] // Science. 2002. Vol. 297, iss. 5583. P. 1013–1015. doi:10.1126/science.1072502
14. Орехова Н. А., Коновалов С. К., Овсяный Е. И. Изменение геохимических характеристик в донных осадках Крымского побережья // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2013. № 27. С. 284–288.
15. Горячкин Ю. Н., Репетин Л. Н. Штормовой ветро-волновой режим у Черноморского побережья Крыма // Там же. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. № 19. С. 56–69.
16. Шуйский Ю. Д. Механический состав пляжевых наносов на западных берегах Крымского полуострова // Там же. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007. № 15 (15). С. 370–385.
17. Gulin M. V. Dependence of location and intensity of the methane cold seeps on geophysical factors: the Black Sea near-shore shallow-water seeps, underwater video-materials // Geophys. Res. Abstracts. 2004. Vol. 6, 05394. URL: <http://www.cosis.net/members/meetings/abstracts/file.php/13/34982/jpdf/EGU04-J-05394.pdf> (дата обращения: 20.10.2017).
18. Петелин В. П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М. : Наука, 1967. 128 с.

*Об авторах:*

**Гуров Константин Игоревич**, старший инженер-исследователь, отдел биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID: 0000-0003-3460-9650**, **ResearcherID: L-7895-2017**, [gurovki@gmail.com](mailto:gurovki@gmail.com)

**Мыслина Мария Андреевна**, старший инженер-исследователь, отдел биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID: 0000-0002-0054-0379**, **ResearcherID: G-1442-2018**, [myslina@mhi-ras.ru](mailto:myslina@mhi-ras.ru)

**Коновалов Сергей Карпович**, директор ФГБУН МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), доктор географических наук, член-корреспондент РАН, **ORCID: 0000-0002-5200-8448**, **ResearcherID: F-9047-2014**, [sergey\\_konovалov@yahoo.com](mailto:sergey_konovалov@yahoo.com)