

УДК [550.47:553.981.4](292.471:262.5.02/.04)

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МЕЛКОВОДНЫХ СТРУЙНЫХ МЕТАНОВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ
В ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНАХ КРЫМА
В СРАВНЕНИИ С ГЛУБОКОВОДНЫМИ СИПАМИ ЧЁРНОГО МОРЯ**

© 2020 г. **Т. В. Малахова¹, В. Н. Егоров¹, Л. В. Малахова¹,
Ю. Г. Артёмов¹, Н. В. Пименов²**

¹Федеральный исследовательский центр «Институт биологии южных морей
имени А. О. Ковалевского РАН», Севастополь, Российская Федерация

²Институт микробиологии имени С. Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва
E-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020; после доработки 30.11.2020;
принята к публикации 25.12.2020; опубликована онлайн 30.12.2020.

Струйные метановые газовыделения (сипы) — широко распространённый феномен в Мировом океане, в том числе в бассейне Чёрного моря. Актуальность исследований метановых сипов обусловлена их важной ролью в качестве источника метана как парникового и средообразующего газа для водной толщи и атмосферы. В работе представлен сравнительный анализ данных собственных биогеохимических исследований мелководных сипов Крымского полуострова, охватывающих последние десять лет, и материалов, посвящённых глубоководным газовыделениям Чёрного моря. В этот период были проведены поисковые гидроакустические исследования, выявлен компонентный состав пузырькового газа, измерен изотопный состав углерода метана, а также молекулярно-биологическими методами определена структура микробного сообщества бактериальных матов, покрывающих площадки газовыделений, и выполнена оценка газовых потоков от отдельных сипов. В течение многолетнего мониторинга обнаружено и описано 14 отдельных газовыделяющих площадок в прибрежных районах Крыма, которые располагались от мыса Тарханкут на западе полуострова до бухты Двужкорная на юго-востоке. Преобладающая часть прибрежных сипов Крыма имела биогенную природу и сезонный характер газовыделений. К глубинному газу термокаталитического генезиса отнесены сипы в бухте Ласпи. Наблюдался значительный разброс величин изотопного состава углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ пузырькового газа прибрежных мелководных районов ($-94 \dots -34 \text{‰}$), что указывает на разные условия его генерации и созревания в донных отложениях. Так же, как и глубоководным сипам, прибрежным струйным газовыделениям сопутствовали бактериальные маты разной структуры с различными доминирующими видами. Показано, что для формирования устойчивой бактериальной биомассы, основу которой составляли, как правило, сульфид- и сероокисляющие бактерии, необходим флюидный поток восстановленных растворённых газов, тогда как точечная разгрузка пузырькового газа не обеспечивает достаточных градиентов концентрации и может механически разрушать структуру образующегося сообщества. Различными методами сделаны оценки размерных спектров пузырьков и потоков от отдельных струй. Диапазон значений газового потока варьировал от $1,8 \text{ л}\cdot\text{сут}^{-1}$ (бухта Мартынова) до $40 \text{ л}\cdot\text{сут}^{-1}$ (бухта Ласпи). Проанализированы средообразующие эффекты, связанные с выделением пузырькового газа в прибрежных районах: влияние сипов на кислородный режим в донных осадках и в толще воды над точками газовыделений; вертикальное перемешивание вод за счёт газлифтового эффекта; флюидная разгрузка на площадках струйных газовыделений.

Ключевые слова: метановые сипы, генезис, изотопный состав, бактериальные маты, гидроакустические методы, средообразующий газ, крымский шельф, Чёрное море

Струйные метановые газовыделения — широко распространённый феномен в Мировом океане; согласно геологической классификации, они относятся к «холодным сипам» (Judd & Hovland, 2007). Актуальность исследований струйных газовыделений из морского дна обусловлена в первую очередь их важной ролью в качестве источника метана как парникового и средообразующего газа для водной толщи и атмосферы. Оценка вклада морского метана в процесс глобального потепления является сложной задачей в связи с неоднородностью распределения таких источников и высокой спорадичностью поступления газов. В последнее время особое внимание уделено исследованиям метана полярных регионов из-за их чувствительности к процессам глобальных климатических изменений (Römer et al., 2014 ; Sergienko et al., 2012). Так, на шельфе Сибирской Арктики открыто множество газовыделяющих площадок, и их обнаружение связывают с нагревом зон вечной мерзлоты и «распаковкой» залегающих там газовых гидратов. В то же время новые площадки сипов открывают и в южных регионах на небольших глубинах (Пименов и др., 2013 ; Шик, 2006 ; Sciarra et al., 2019 ; Tarnovetskii et al., 2018).

В Чёрном море метановые сипы обнаружены практически во всей акватории от прибрежно-мелководья до глубины 2084 м (Егоров и др., 2011, 2003 ; Naudts et al., 2006). Установлены географические координаты более чем 4380 площадок струйной метановой разгрузки дна, и показано, что мощность отдельных струй может создавать поток газа до $510 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ (Егоров и др., 2011). Определено, что струйные потоки могут существенно изменять содержание растворённого метана в воде и создавать газлифтовый апвеллинг (Егоров и др., 1999). Показано, что продукция органического вещества метанотрофными бактериями может достигать десятков процентов по отношению к первичной продукции и влиять на биологическую продуктивность вод (Егоров и др., 2011). Нисходящий транспорт придонной воды в донные осадки в результате флюидной адвекции, турбулентной диффузии, конвекции и биоирригации также является важным процессом в «холодных сипах», так как переносит окисленные компоненты, которые могут служить акцепторами электронов в процессе раннего диагенеза, в восстановленную среду. Обнаружено, что в местах активного выделения метана в окислительной зоне Чёрного моря на дне залегают бактериальные маты, а в глубоководной восстановительной зоне — карбонатные постройки высотой до 4 м (Gulin et al., 2005 ; Michaelis et al., 2002), генезис которых связан с функционированием микробных консорциумов метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий (Boetius et al., 2000). Следует отметить, что от газовыделений существует также потенциальная экологическая опасность, которая может проявиться в возгорании метана во время природных катаклизмов или даже в потере плавучести судов (Егоров и др., 2005 ; Шнюков, 2005).

Интерес к изучению мелководных сипов вызван тем, что пузырьковый газ, в отличие от глубоководных газовыделений, не успевает раствориться в толще воды и поступает в атмосферу. Дополнительным отличием мелководных сипов Чёрного моря от глубоководных является окисленная среда, в которой происходят процессы газовыделения и сопутствующие биогеохимические процессы. В связи с этим на границе раздела сред донные осадки — водная толща создают геохимические градиенты, которые позволяют развиваться аэробным хемолитотрофам. С другой стороны, местá локализации пузырьковой разгрузки в крымском прибрежье могут быть потенциально опасными районами, так как при усилении сейсмической активности региона объёмы газовыделений могут многократно возрасти (Шнюков, 2005).

Целью исследований было обобщить и проанализировать современные данные по локализации и биогеохимическим характеристикам мелководных сипов крымского прибрежья в сравнении с глубоководными сипами Чёрного моря.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В работе проанализированы собственные данные, полученные с 2010 по 2019 г., и проведён обзор литературных источников по изучаемой теме. В этот период авторами были выполнены гидроакустические поисковые исследования, изотопные исследования пузырькового газа и филогенетические исследования микробного сообщества бактериальных матов, покрывающих площадки мелководных газовыделений Крыма, а также проведена оценка газовых потоков от отдельных сипов.

Поиск пузырьковых газовыделений в прибрежных районах проводили на маломерных судах с использованием эхолотов JFC-46, SeaCharter 480 DF и Lowrance Elite-7 Ti на рабочей частоте 200 кГц, а также эхолота Garmin-300 (210 кГц). Для обработки акустических данных и формирования базы электронных эхограмм метановых сипов использовали лицензированный программный пакет WaveLens (Artemov, 2006). Визуальные наблюдения и видеосъёмку для оценки размерных спектров пузырьков и потоков от отдельных струй выполняли подводной управляемой телекамерой MiniRover МК-II, а также видеокамерой GoPro 3/4 с привлечением дайверов и легководолазов (Малахова и др., 2015). Пробы пузырькового газа для последующего компонентного и масс-спектрометрического анализа отбирали конусными ловушками, а также стационарными пирамидальными донными ловушками (Малахова, 2014). Оценку потоков пузырькового газа проводили ловушечным методом (Малахова, 2014) и методами активной (Malakhova et al., 2015) и пассивной гидроакустики (Budnikov et al., 2020). Отбор проб донных осадков осуществляли дайверы непосредственно в точке газовыделений акриловой грунтовой трубкой с вакуумным затвором, позволяющей отбирать поверхностный слой донных осадков без нарушения его структуры. Содержание метана в придонной воде, донных отложениях и пузырьковом газе определяли на газовых хроматографах HP-5890 и «Кристалл-2000» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором после фазово-равновесной дегазации проб (Большаков и Егоров, 1987). Величину $\delta^{13}\text{C}$ метана измеряли на газовом хроматографе TRACE GC (Германия), совмещённом с масс-спектрометром Delta Plus (Германия). Состав микробных сообществ определяли методом высокопроизводительного секвенирования гена 16S рНК (Bryukhanov et al., 2018 ; Pimenov et al., 2018).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Локализация и эдафические характеристики площадок мелководных сипов. Локализация площадок струйных газовыделений у Крымского побережья представлена на рис. 1. Координаты, глубина, тип осадков, а также наличие бактериальных сообществ в районах зарегистрированных сипов показаны в табл. 1.

Приуроченность сипов к морфометрическим и геологическим структурам дна. Ранее была показана связь струйных газовыделений с морфометрическими и геологическими структурами дна (Шнюков и др., 2005 ; Artemov et al., 2007 ; Römer et al., 2012). Так, например, для глубоководных сипов Керченского региона биогенного происхождения выделено несколько закономерностей пространственного распределения, связанных с различными геоморфологическими структурами. На участке, где верхняя континентальная окраина крута и прорезана оврагами, сипы обнаружены в основном по гребням, ориентированным вниз по склону. В части, представляющей собой долину палео-Дона, склон находился под влиянием обширных оползней. Выбросы газа в этом районе были связаны с разрывными участками осадков и детектированы в основном вдоль уступов подводных оползней (Zander et al., 2020). Как и в Керченском регионе, в акватории палеодельты реки Днепр газовые выходы обнаруживаются преимущественно на вершинах, образованных осадочными породами горных хребтов, на испещрённых рвами стенках каньонов и на откосах подводных оползней (Artemov et al., 2007). Вместе с тем малое количество сипов

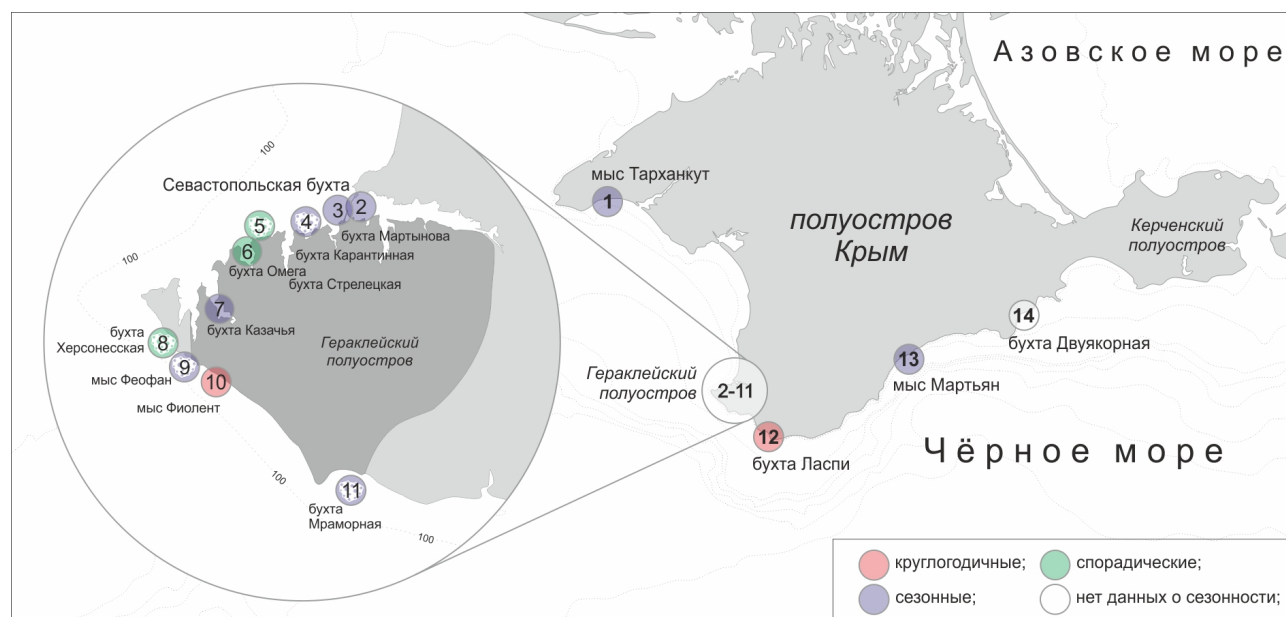


Рис. 1. Карта-схема расположения площадок метановой разгрузки дна у Крымского побережья; белыми маркерами внутри кругов обозначено наличие на площадках бактериальных матов

Fig. 1. Map of methane seep sites off the Crimean coast; white markers within the circles indicate presence of bacterial mats at the sites

детектировано и на дне каньонов (Егоров и др., 2011). Детальный анализ геологических особенностей площадок активных метановых газовыделений, выполненный в работе (Naudts et al., 2006), показал, что струйные газовыделения в палеодельте р. Днепр контролируются не системой разломов, как утверждают, например, авторы (Kruglyakova et al., 2004), а стратиграфическими и осадочными факторами.

В свою очередь, сипы также могут влиять на мелкомасштабную морфологию дна, создавая в процессе выбросов газа особые структуры, проявляющиеся в виде локальных депрессий (покмарки) либо, наоборот, в поднятиях уровня осадка из-за избыточного давления газа, накапливающегося под поверхностью. Покмарки обусловлены рассеянием тонкодисперсных осадков в результате высачивания газов на площадках флюидных и пузырьковых газовыделений, тогда как повышение уровня осадка вызвано накапливающимся под поверхностью «купола» пузырьковым газом, имеющим преимущественно микробное происхождение. Такие геоморфологические особенности дна могут быть характеристическими признаками во время поисково-разведывательных работ.

Отличительной чертой прибрежных мелководных сипов является небольшой слой осадочного материала, часто представленный песчаными осадками или заиленным песком (табл. 1). Малая мощность таких отложений, незначительное количество в них органического вещества и, как следствие, низкая интенсивность микробных процессов чаще всего не позволяют считать верхние осадочные слои генетически связанными с проявлениями газовыделений. Несмотря на биогенное происхождение преобладающего большинства прибрежных сипов Крыма, показано, что их источник располагается в подлежащих слоях (Егоров и др., 2012).

В этом отношении выделяется бухта Севастопольская, морфология которой способствовала накоплению осадочного слоя мощностью от 28 м в кутовой части до 40 м в устьевой (Бондарев и др., 2015). На рейде зафиксировано более 20 площадок периодически действующих струйных газовыделений, большинство из которых отнесено к районам геодинамических узлов (Сремеев и др., 2007 ; Малахова и др., 2020a ; Malakhova et al., 2015). Эхограммы сипов, обнаруженных в этом и других районах крымского шельфа, представлены на рис. 2.

Таблица 1. Локализация и глубина площадок газовыделений, тип сипов, характеристика грунтов и микробных сообществ**Table 1.** Localization and depth of gas emission sites, seep types, seabed sediment types, and characteristics of microbial communities

№ станции	Район исследований	Координаты	Глубина, м	Тип газовой выделений	Тип осадка	Микробные сообщества	Ссылки
1	Мыс Тарханкут	45°21'45"N, 32°44'57"E	4	Сезонные	Тёмно-серые/чёрные илы	Нет данных	[49]
2	Бухта Севастопольская	44°37'19"N, 33°30'38"E	17–18	Сезонные	Заиленный песок	Нет данных	[9 ; 19]
3	Бухта Мартынова	44°36'57"N, 33°30'11"E	5	Сезонные	Газонасыщенные детритные отложения	+	[37 ; 38]
4	Бухта Карантинная	44°36'37"N, 33°29'44"E	0,5	Сезонные	Тёмно-серый восстановленный песок	++	Новые данные авторов
5	Открытый район у бухты Стрелецкая	44°36'40"N, 33°27'42"E	10	Спорадические	Тёмно-серый восстановленный ил под белым творожистым матом	+++	[32]
6	Бухта Круглая	44°35'57"N, 33°26'49"E	1,5	Спорадические	Детритный осадок, покрытый макрофитами	+	Новые данные авторов
7	Бухта Казачья	44°33'57"N, 33°24'39"E	1,5	Сезонные	Детритный осадок, покрытый макрофитами	+	[38]
8	Бухта Херсонская (Голубая)	44°33'53"N, 33°23'57"E	5	Спорадические	Локальные пятна сильно восстановленного заиленного газонасыщенного песка	++	[31 ; 38]
9	Мыс Феофан	44°33'34"N, 33°24'01"E	10	Сезонные	Газонасыщенные детритные отложения на дне скальной трещины, покрытые бактериальной плёнкой	+++	Новые данные авторов
10	Мыс Фиолент	44°31'21"N, 33°28'01"E	2	Круглогодичные	Крупный песок с галькой	+	Новые данные авторов
11	Бухта Мраморная	44°30'03"N, 33°30'51"E	6	Сезонные	Газонасыщенные детритные отложения на дне скального углубления, покрытые бактериальной плёнкой	++	[42]
12	Бухта Ласпи	44°25'15"N, 33°42'25"E	3	Круглогодичные	Скальные выходы, покрытые крупнозернистым песком	–	[1 ; 16 ; 23 ; 38 ; 40]
13	Мыс Мартьян	44°30'15"N, 34°14'02"E	2,5	Сезонные	Крупный песок с галькой	+	[5]
14	Бухта Двужорная	44°59'00"N, 35°21'18"E	2,5–4	Нет данных	Песок, покрытый слоем детритно-бактериального мата	+++	[12 ; 22]

Примечание: – — бактериальные маты не обнаружены; + — следы наличия бактериальных сообществ в виде тонких белесых плёнок; ++ — отчётливые маты небольшой площади со значительным количеством биомассы; +++ — обильные бактериальные маты большой площади.

Note: – indicates, that bacterial mats were not found; + indicates traces of bacterial communities in the form of the finest whitish films; ++ indicates distinct mats, covering a small area, with a significant amount of biomass; +++ indicates abundant bacterial mats, covering a large area.

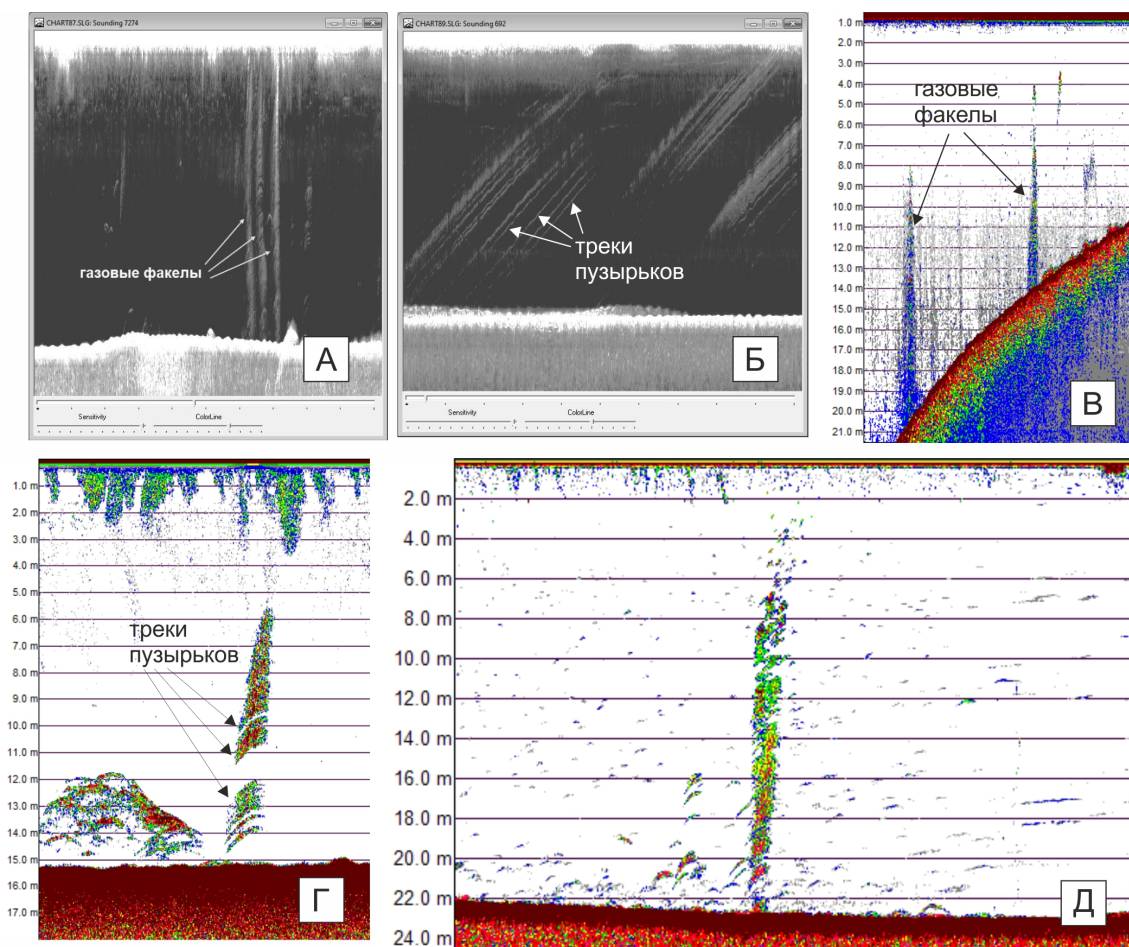


Рис. 2. Эхограммы метановых струйных газовыделений в прибрежных районах Крымского полуострова: А и Б — бухта Севастопольская, октябрь 2011 г. (эхолот SeaCharter 480 DF); В — бухта Ласпи, июль 2017 г. (SeaCharter 480 DF); Г — морская акватория особо охраняемой природной территории «Мыс Мартьян», сентябрь 2019 г. (эхолот Lowrance Elite-7 Ti); Д — бухта Стрелецкая, сентябрь 2006 г. (SeaCharter 480 DF)

Fig. 2. Echograms of methane gas bubble emissions in Crimean Peninsula coastal areas: A and Б – the Sevastopol Bay, October 2011 (SeaCharter 480 DF echo sounder); В – the Laspi Bay, July 2017 (SeaCharter 480 DF); Г – sea area of the specially protected natural area “Cape Martyan”, September 2019 (Lowrance Elite-7 Ti echo sounder); Д – the Streletskaia Bay, September 2006 (SeaCharter 480 DF)

Важно отметить, что не все геологические блоки обладают необходимыми и достаточными условиями для формирования выбросов газов и флюидов. К этим условиям прежде всего относятся: отсутствие дегазации нижележащих горизонтов; отсутствие ловушек газа; низкая либо чрезмерно высокая степень раздробленности земной коры, не позволяющая сформировать видимые потоки газовой выделений. Так, например, неоднократные гидроакустические съёмки мористой части Караньского блока, располагающегося вдоль Георгиевского разлома, одного из крупнейших тектонических нарушений, не выявили присутствия струйных газовой выделений в данном районе. Вероятно, это связано с совокупностью перечисленных выше условий.

В целом локальность прибрежных газовой выделений, приуроченность их к картируемым разломным структурам и наличие выходов газа в прибойной зоне из обеднённых органическим веществом осадков, где вследствие перемешивания не поддерживаются стационарные анаэробные условия, свидетельствуют об определённом триггере, запускающем механизм пузырьковых газовой выделений. Таким триггером может быть субмаринная разгрузка пресных грунтовых вод (Кравченко, 2008 ; Whiticar, 2002), в результате которой из водоносных слоёв по системе

микроразломов поднимаются флюидные потоки, обогащённые биогенами и восстановленными газами. В локальных точках, где потоки наиболее интенсивны, создаются мощные восстановительные условия, которые при повышении температуры способствуют развитию анаэробных микробных сообществ и формированию газонасыщенных илов.

Периодичность и интенсивность потоков прибрежных сипов Крыма. Многолетний мониторинг прибрежных сипов Крыма позволил выделить несколько основных типов их активности. По периодичности газовыделений их можно разделить на сезонные, круглогодичные и спорадические (см. табл. 1).

К **сезонным** отнесены сипы Гераклейского полуострова и мыса Тарханкут (Tarnovetskii et al., 2018), где газовыделения, как и сопутствующие им бактериальные маты, зарегистрированы в тёплое время года, с июня по октябрь. Наибольшая пространственная плотность выходов струйного метана обнаружена в створе бухты Севастопольская: на участке площадью около 500 м² акустическим методом в октябре 2011 г. детектировано 23 газовых факела на глубинах 17–18 м (Егоров и др., 2012). Регулярные акустические наблюдения, выполнявшиеся в акватории севастопольских бухт в разные годы в зимнее и весеннее время, не выявили наличия газовых факелов. Показано, что эти газовыделения были обусловлены поступлением пузырькового метана в поверхностные горизонты осадков из более глубоких слоёв осадочной толщи и генетически не были связаны с верхним слоем осадка (Егоров и др., 2012). Потенциальный прогноз трансформации этого района метанопроявлений связан с развитием слоя газонасыщенных осадков, подпитываемых выносами из бухты, в том числе стоками реки Чёрная, и формированием условий для всесезонной активности метановых сипов, подобно тому, как это наблюдалось в одном из наиболее интенсивных участков метановой струйной разгрузки в мире — палеodelьте реки Днепр, расположенной в 105–125 км к северо-западу от описываемого района. Всего там идентифицировано свыше 2200 постоянно действующих локальных участков выхода струйного метана в диапазоне глубин 35–835 м, а их плотность пространственного распределения на шельфе (глубины до 90 м) может достигать 300 км⁻² (Егоров и др., 2011).

К **круглогодичным** отнесены сипы у мыса Фиолент и в бухте Ласпи, где газопроявления при мониторинговых исследованиях с 2004 г. отмечены как в тёплое время года, так и в зимние месяцы (Шик, 2006) (рис. 3В). В целом в бухте Ласпи гидроакустически и визуально зарегистрировано свыше 20 отдельных точек пузырьковых газовыделений (Malakhova et al., 2015).

Спорадические сипы отмечены однократно (во время последующего мониторинга не обнаружены). Так, нерегулярный характер и слабую активность имели пузырьковые газовыделения в бухтах Круглая и Херсонесская. В последующем в этих районах были зарегистрированы локальные участки газонасыщенных осадков, при механическом воздействии на которые выделялся пузырьковый газ (рис. 3Г). В центре таких участков в донных осадках формировались сильно восстановленные условия ($E_h = -330 \dots -245$ мВ), способствующие активным процессам сульфатредукции и метаногенеза и формированию устойчивых потоков сероводорода и метана в придонные слои водной толщи (Bryukhanov et al., 2018). Определено, что формирование таких областей газонасыщенных осадков (сульфуретт) и масштабы газопроявлений связаны с температурой среды. Так, например, отмечено уменьшение площади покрытия дна сульфуреттами в бухте Херсонесская и формирование их только к концу летнего сезона в аномально холодном 2018 г.

Количественные показатели объёмов пузырькового газа, достигающего поверхности и поступающего в атмосферу, имеют важное значение для анализа вклада в пул парниковых газов. Такая оценка была выполнена в бухте Мартынова в июле 2009 г. при помощи пирамидальной ловушки для сбора пузырькового газа из донных отложений. Временная динамика объёмов выделившегося из дна газа в бухте Мартынова представлена на рис. 4. Поток пузырькового газа за время экспозиции изменялся от 1,8 до 14 л·сут⁻¹, в среднем составляя 4,5 л·сут⁻¹ (Малахова, 2014).

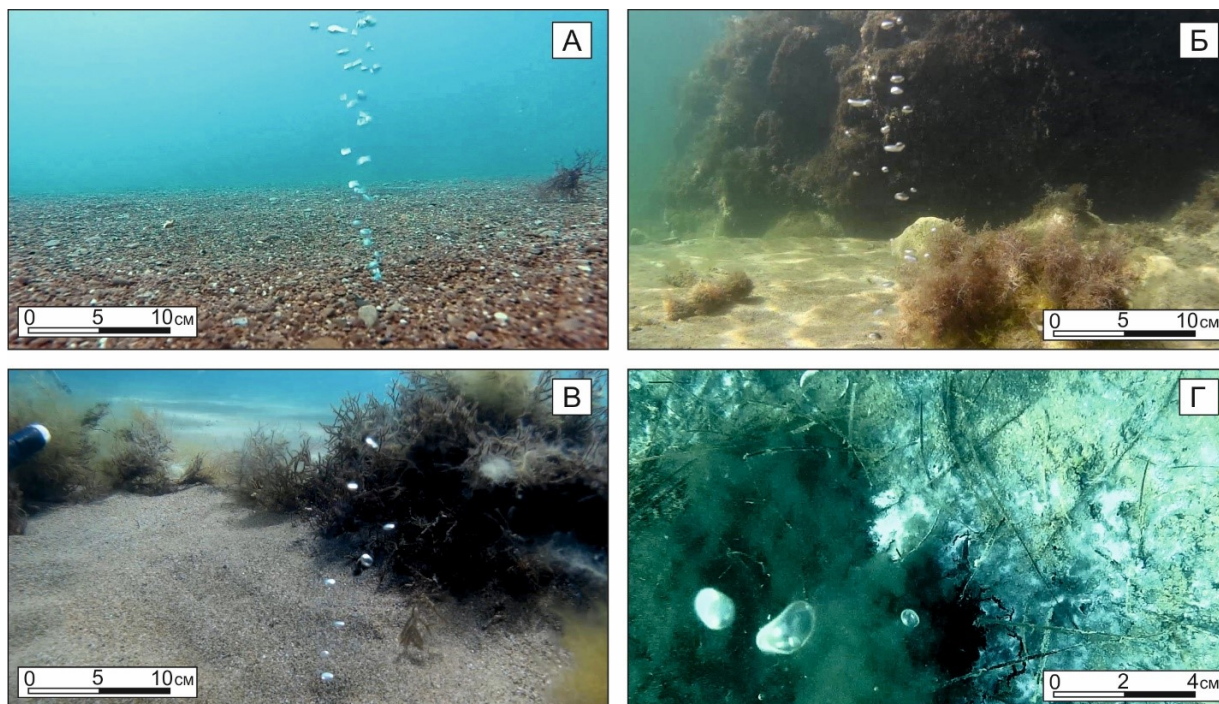


Рис. 3. Подводные фото пузырьковых газовыделений прибрежных районов Крыма: А — мыс Мартьян (2019); Б — мыс Фиолент (2019); В — бухта Ласпи (2019); Г — бухта Круглая (2018)

Fig. 3. Underwater photos of gas bubble emissions of Crimean coastal areas: А – Cape Mart्यान (2019); Б – Cape Fiolent (2019); В – the Laspi Bay (2019); Г – the Kruglaya Bay (2018)

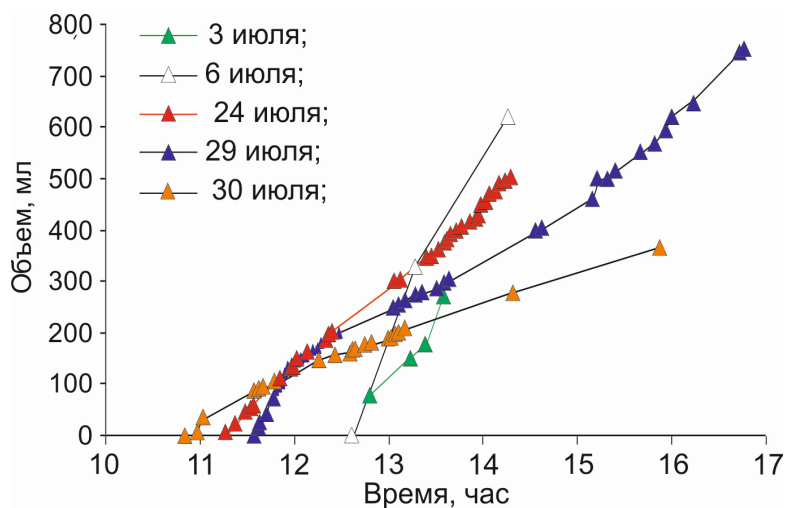


Рис. 4. Объём пузырькового газа, который выделился из донных отложений площадью 1 м² в бухте Мартьянова, оценённый ловушечным методом (июль 2009 г.)

Fig. 4. Volume of bubble gas, emerged from 1 m² of seabed sediments in the Martynova Bay, measured by the trap method (July 2009)

В бухте Ласпи для оценки суточных потоков пузырьковых газовыделений был применён предложенный авторами пассивный акустический метод. Он основан на связи частоты аудиосигнала, производимого пузырьком газа при отрыве от выходного подводного канала, с размером пузырька (Budnikov et al., 2020). Показано, что для двух исследованных типов средние диаметры пузырьков были равны 7 и 5 мм. С учётом интенсивности пузырьковой разгрузки рассчитанный поток газа в этих точках составил 40 и 6 л·сут⁻¹ соответственно (Budnikov et al., 2020).

Углеводородный состав и генезис пузырькового газа. В настоящее время имеются две точки зрения на источник метана струйных газовыделений. Согласно геологической гипотезе, дегазация недр в Чёрном море проходит через систему геологических разломов и/или через промежуточное звено — залежи газогидратов в донных отложениях, возникших как следствие газовой

разгрузки углеводородных месторождений. Аргументы сторонников геологической гипотезы — прогнозные оценки высокой общей перспективной газоносности региона, наличие на шельфе Чёрного моря в непосредственной близости от полей струйных метановых газовыделений уже обнаруженных газовых месторождений, а также оценки потока метана с полей газовыделений (Шнюков, 2005; Шнюков и др., 2005). Согласно биогенной гипотезе, источником метана является микробная продукция в донных отложениях, что подтверждается стабильно-изотопным составом углерода черноморского метана многих газовыделяющих районов, таких как, например, сипы палеоруслу Дона и Днепра (Лейн и Иванов, 2009).

В компонентном составе пузырькового газа прибрежных районов Крыма преобладал метан (табл. 2), но его количество было существенно ниже, чем в сипах глубоководных районов Чёрного моря. Так, например, в бухте Круглая в пузырьковом газе метан составлял 55 %, а у мыса Мартьян — всего 38 %. Значимое количество гомологов метана обнаружено только в сипах бухты Ласпи.

Одним из показателей низкотемпературного (микробного) или высокотемпературного генезиса метана является изотопный состав его углерода и водорода (Whiticar, 1999). Особый интерес вызывает значительный разброс величин изотопного состава углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ пузырькового газа прибрежных мелководных районов — от -94 до -34 ‰ (табл. 2, рис. 5). Широкий диапазон значений отмечен как для образцов газа из различных районов, так и для образцов из одного района, например сипов Гераклеяского полуострова ($-84 \dots -58$ ‰ $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$). Высокая вариабельность $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ зарегистрирована и для пузырькового газа мыса Тарханкут: в разные годы значения изменялись от -65 до -48 ‰ (Tarnovetskii et al., 2018). Такой размах можно объяснить несколькими факторами. Так, в результате микробного метаноокисления в верхних горизонтах осадочного слоя происходит изменение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ вследствие избирательного потребления метанотрофами метана с более лёгким изотопом углерода ^{12}C (Whiticar, 1999). С другой стороны, причиной может быть смешение изотопнотяжёлого газа из глубоких слоёв с приповерхностным изотопнолёгким газом микробного происхождения, вследствие чего изотопное соотношение $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ будет зависеть от вклада этих двух источников (Pape et al., 2010).

Таблица 2. Углеводородный (CH_4 , %; C_1/C_{2+}) и изотопный ($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, ‰ PDB; $\delta\text{D}-\text{CH}_4$, ‰ SMOW) состав пузырькового газа прибрежных районов Крыма и глубоководных районов Чёрного моря

Table 2. Hydrocarbon (CH_4 , %; C_1/C_{2+}) and isotopic ($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, ‰ PDB; $\delta\text{D}-\text{CH}_4$, ‰ SMOW) composition of bubble gas of Crimean coastal areas and deep-sea areas of the Black Sea

№ площадки	Район исследований	CH_4 , %	C_1/C_{2+}	$\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, ‰ PDB	$\delta\text{D}-\text{CH}_4$, ‰ SMOW	Ссылка
Прибрежные районы Крыма						
1	Мыс Тарханкут	н. д.*	н. д.	$-65 \dots -48$	н. д.	[49]
3	Бухта Мартынова	57	$1,7 \cdot 10^4$	$-56,7$	$-340,1$	собственные данные
4	Бухта Карантинная	73	$21 \cdot 10^4$	-58	н. д.	—
6	Бухта Круглая	$54-55$	н. д.	$-94,5 \dots -92,4$	н. д.	—
8	Бухта Херсонесская (Голубая)	$66-72$	10^4	$-84 \dots -58$	н. д.	—
9	Мыс Феофан	$68,5-75,5$	10^4	$-83,4 \dots -67,2$	н. д.	—
10	Мыс Фиолент	н. д.	н. д.	$-60,3$	н. д.	—
11	Бухта Мраморная	н. д.	н. д.	$-67,54 \dots -67,1$	н. д.	—
12	Бухта Ласпи	92	31	$-43 \dots -36$	н. д.	—
13	Мыс Мартьян	38	10^4	$-89 \dots -84$	н. д.	—

Продолжение на следующей странице...

№ площадки	Район исследований	CH ₄ , %	C ₁ /C ₂₊	δ ¹³ C-CH ₄ , ‰ PDB	δD-CH ₄ , ‰ SMOW	Ссылка
Глубоководные районы Чёрного моря						
	Грязевой вулкан Водяницкий	99,8	н. д.	-61	-170,8	[46]
	ГВ Двуреченский	н. д.	н. д.	-66...-62	-209...-185	[29]
	ГВ Хельголанд	н. д.	н. д.	н. д.	-217,4	собственные данные**
	Керченские сипы	99,2	2372	-66,6	-248	[44]
	Сип Батуми	99,9	4267	-53,5	-175	[41]
	Сип Колкети	н. д.	566	-51,1...-45,0	-192	[43]
	Сип Печори	н. д.	299	-52,2...-45,8	-224...-216	[43]
	Хребет Орду	н. д.	1998	-72,6...-68,5	-224,2...-221,5	собственные данные

Примечание: * — нет данных; ** — собственные данные для глубоководных районов Чёрного моря получены во время практики Summer Student Fellowship 2011 в университете MARUM (Бремен, Германия).

Note: * – no data; ** – data for deep-sea areas of the Black Sea was obtained during the Summer Student Fellowship 2011 at the MARUM University (Bremen, Germany).

Соотношение гомологов метана в сипах к доле тяжёлого изотопа углерода ¹³C в них (C₁/C₂₊/δ¹³C-CH₄) показывает, что метан преобладающего большинства сипов прибрежных районов Крыма, за исключением газа из бухты Ласпи, относится к биогенному типу (рис. 5). До сих пор открытым остаётся вопрос о том, с какой глубины осадочной толщи происходит разгрузка изотопнолёгкого микробного метана в таких районах, как, например, мыс Мартьян и мыс Фиолент, верхний слой песчаных осадков которых характеризуется низким содержанием метана и относительно невысокими скоростями микробных процессов (Malakhova et al., 2015).

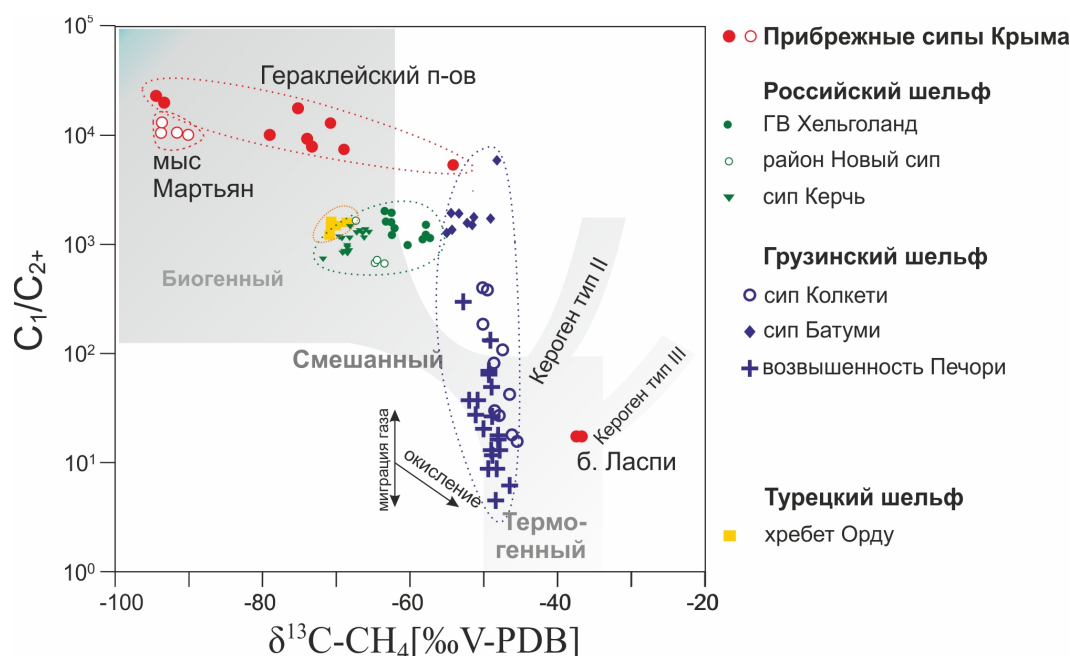


Рис. 5. Диаграмма Бернарда (Bernard et al., 1976), показывающая углеводородное (C₁/C₂₊) и изотопное (δ¹³C-CH₄) соотношения пузырькового газа прибрежных районов Крыма и глубоководных районов Чёрного моря

Fig. 5. Bernard diagram (Bernard et al., 1976), illustrating hydrocarbon (C₁/C₂₊) and isotopic (δ¹³C-CH₄) ratios of bubble gas of Crimean coastal areas and deep-sea areas of the Black Sea

Диаграмма Бернарда (рис. 5) показывает, что метан глубоководных районов российского шельфа (керченские сипы, грязевые вулканы прогиба Сорокина) попадает в область, характеризующую газ как микробный, тогда как метан грузинского шельфа (возвышенность Печори, сип Колкети) находится в пределах или в непосредственной близости от области термогенного метана. Характер распределения значений на диаграмме свидетельствует о том, что для газа грузинского шельфа изменение углеводородного состава вызвано, вероятнее всего, фракционированием гомологов в процессе миграции газа сквозь толщу осадка. Для прибрежных сипов и сипов российского шельфа изотопное соотношение $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ меняется значительно, что говорит о процессах микробного окисления.

Соотношение стабильных изотопов водорода δD метана в сочетании с $\delta^{13}\text{C}$ позволяет получить дополнительную информацию о типе образования газа (Whiticar, 1999). Значения $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ глубоководных образцов находились в пределах $-248\text{...}-170\text{ ‰}$ (см. табл. 2). Согласно типизации, которая предложена в (Whiticar, 1999), биогенный метан, отобранный в районе Керченских сипов (российский шельф) и хребта Орду (турецкий шельф), образуется по гидротрофному пути ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Такой тип генерации метана является доминирующим в морских экосистемах, тогда как ацетокластический путь, характеризующий сип в бухте Мартынова ($\delta\text{D}-\text{CH}_4 -340,1\text{ ‰}$, см. табл. 2), более распространён в пресных водах и в осадках сильно загрязнённых районов, где при разложении органического вещества первичными деструкторами в поровых водах накапливается значительное количество ацетат-иона (Whiticar, 1999).

Бактериальные маты и филогенетическое разнообразие микроорганизмов газовыделяющих районов. Многолетние наблюдения за сипами Гераклеийского полуострова и мыса Тарханкут показали, что большинство газовыделений, как и сопутствующие им бактериальные маты, имели сезонный характер (табл. 1). Заметная бактериальная масса нарастала обычно во второй половине июня и сохранялась, как правило, до октября. Степень покрытия дна такими бактериальными плёнками менялась, увеличиваясь к концу летнего сезона и иногда достигая десятков квадратных метров. Фотографии бактериальных обрастаний в газовыделяющих районах крымского побережья показаны на рис. 6.

Отмечено, что в районах интенсивных пузырьковых газовыделений (бухта Ласпи, мыс Фиолент) либо отсутствовали бактериальные плёнки, либо обнаруживались лишь их следы в виде тончайших белёсых плёнок (табл. 1). По-видимому, для формирования устойчивой бактериальной биомассы необходим стабильный флюидный поток растворённых газов с обязательным присутствием восстановленных форм серы, как в случае матов в бухте Мраморная (рис. 6А). Здесь в скальных углублениях, заполненных мелкодисперсными детритными газонасыщенными отложениями, развивались белые бактериальные маты с характерной хлопковидной структурой, основу которых составляли сульфидокисляющие эпсилон-протеобактерии рода *Arcobacter* (Pimenov et al., 2018), тогда как пузырьковый газ, точно выделяющийся из дна, очевидно, не создавал достаточных градиентов концентрации и мог механически разрушать структуру образующегося сообщества. Так, за весь период наблюдений (с 2012 г.) в районе площадки газовыделений в бухте Ласпи нам не удалось обнаружить бактериальных обрастаний. Однако методом высокопроизводительного секвенирования гена 16S рРНК в поверхностных горизонтах осадков бухты Ласпи были выявлены сероокисляющие эпсилон-протеобактерии семейства Thiovulaceae (8,2 %); глубже, на горизонте 10–15 см, самыми многочисленными оказались археи филогенетического кластера ANME-2a/b (19,2 %) и бактерии семейства Desulfobacteraceae (12,2 %), осуществляющие анаэробное окисление метана. Наибольшую площадь покрытия имели бактериальные маты в бухте Херсонесская, представленные белыми хлопьевидными плёнками, которые развивались на газонасыщенных песках (рис. 6В, Г). По результатам электронно-микроскопических

и молекулярно-биологических исследований установлено, что основу бактериальных матов составляли нитчатые серобактерии семейства *Thiotrichaceae* и эpsilon-протеобактерии семейства *Helicobacteraceae* (Bryukhanov et al., 2018).

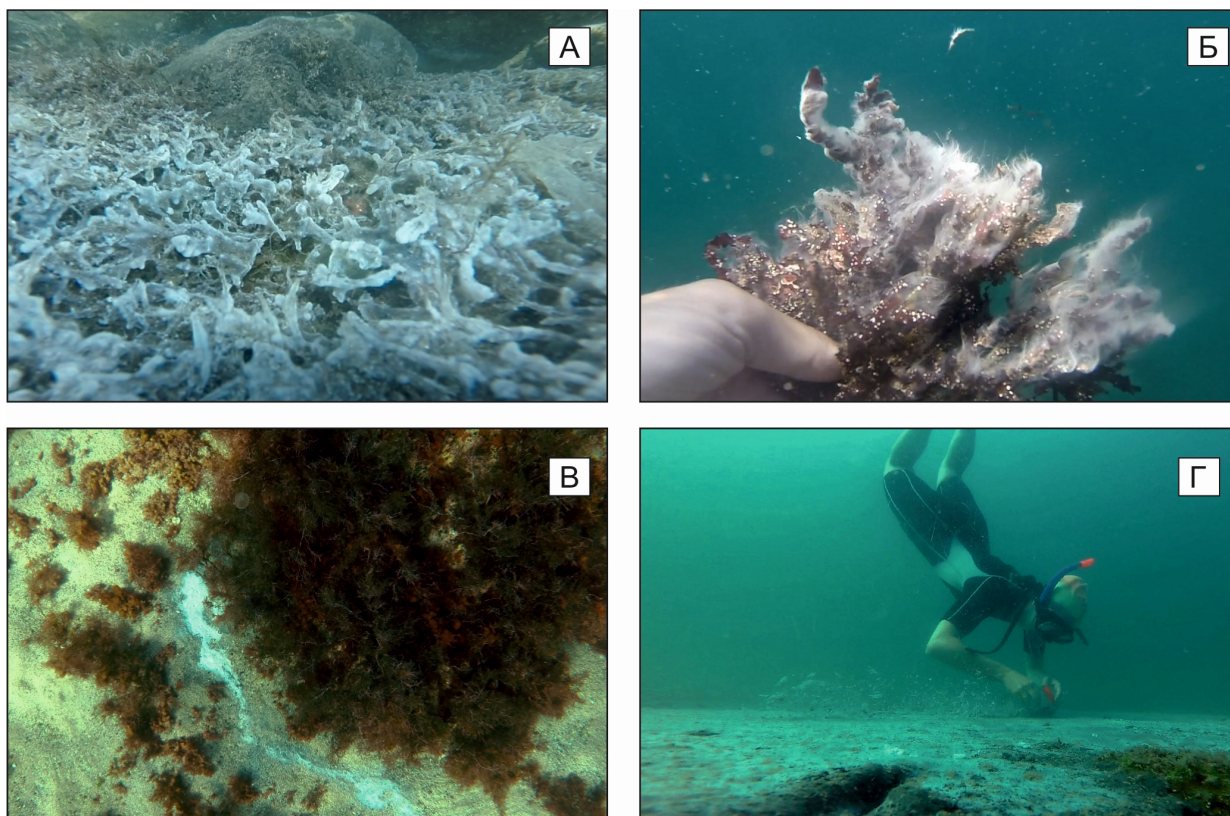


Рис. 6. Внешний вид бактериальных матов, обнаруженных в 2017–2018 гг. в акватории Гераклеяского полуострова: А — бактериальная плёнка в скальном углублении в районе бухты Мраморная (Pimenov et al., 2018); Б — нитчатые обрастания на живых талломах водорослей, мыс Феофан; В — творожистая бактериальная плёнка на песчаном дне в бухте Херсонесская (Bryukhanov et al., 2018); Г — масштабные бактериальные маты в открытом районе морской акватории Севастополя, обнаруженные в июле 2018 г. вблизи бухты Стрелецкая (Budnikov et al., 2019)

Fig. 6. Underwater photos of bacterial mats in Heraclies Peninsula water area, detected in 2017–2018. А – bacterial biofilm in a rocky depression in the Mramornaya Bay (Pimenov et al., 2018); Б – filamentous fouling on living algae thalli, Cape Feofan; В – curd-type bacterial mat on sandy sediments in the Khersones Bay (Bryukhanov et al., 2018); Г – massive bacterial mats, detected in Streletskaia Bay open area in July 2018 (Budnikov et al., 2019)

Средообразующий эффект струйных газовыделений. К средообразующим и экологическим эффектам, связанным с метановыми сипами Чёрного моря, относят влияние струйного метана на газовый состав и гидрохимическую структуру вод и на образование карбонатных построек, а также влияние метановых сипов на микробные процессы и структуру микробного сообщества (Егоров и др., 2011). Во многом средообразующая роль глубоководных и мелководных сипов схожа, однако имеется ряд различий.

Определяющее отличие мелководных сипов Чёрного моря от глубоководных — окисленная среда, в которой происходят процессы газовыделения и сопутствующие этому биогеохимические процессы. В сероводородной зоне площадки газовыделений являются своеобразными оазисами жизни в силу вещественно-энергетических свойств метана для микробного звена, а в прибрежных окислительных условиях, напротив, — зонами угнетения. Так, например, в работе (Иванова, 2017) показано, что в районе метановых сипов у мыса Тарханкут и в бухте

Двужкорная мейофауна заметно угнетена по численности и имеет различия таксономического состава от населения окружающих песков вследствие сероводородного заражения и острой гипоксии / аноксии.

Установлено, что не только в донных отложениях, но и в воде над точками газовыделений может наблюдаться значительное уменьшение концентрации O_2 . Вертикальное профилирование толщи воды над площадкой газовыделений у мыса Феофан показало существенное снижение содержания O_2 в придонном слое воды — с минимумом, достигающим $0,2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Малахова и др., 2020a). В распределении солёности также были выявлены минимумы, которые могут свидетельствовать о импульсной пресноводной разгрузке, связанной с сипами. Установлено, что описанные особенности распределения гидрологических параметров обусловлены наличием пузырьковой разгрузки и геоморфологией исследуемого района. Определяющими факторами интенсивного развития гипоксических явлений в придонном слое воды служат высокая степень изолированности подводных каньонов, которыми представлен подводный рельеф мыса Феофан, и, как следствие, замедленный водообмен с открытой частью акватории (Малахова и др., 2020a).

Ранее было подсчитано, что диссипация энергии над площадками струйных метановых газовыделений может быть причиной микроапвеллингового эффекта (Егоров и др., 2011). Так, например, было показано влияние пузырькового потока на температурное распределение в толще воды над площадками струйных газовыделений в районе палеодельты Днепра (Егоров и др., 2011).

В 2018 г. авторами данной статьи был проведён эксперимент в прибрежной акватории по моделированию воздействия струйных пузырьковых газовыделений на стратифицированные слои водной толщи (Иванова и др., 2018). Результаты показали, что сгенерированная струя газа, поток которой составляет несколько литров в минуту, вовлекает за собой со дна более холодные слои жидкости и поднимает их практически до поверхности (Иванова и др., 2018).

Отдельный интерес представляет оценка вклада флюидной эмиссии на площадках метановых газовыделений в общий газовый поток. Стоит отметить, что количественные данные о поступлении метана из донных осадков в виде флюидной разгрузки или диффузионных потоков на настоящее время недостаточно полны. Особенно мало данных прямых *in situ* измерений, что связано со сложностью их проведения в морских акваториях.

В 2019 г. ловушечным методом были проведены измерения флюидной разгрузки метана из донных осадков в бухте Ласпи вблизи площадки струйных газовыделений; значения достигали $74,3 \text{ ммоль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ (Малахова и др., 2020b). Согласно расчётам, интегральная флюидная разгрузка в бухте Ласпи может быть сопоставима с потоком от пузырьковых газовыделений, так как максимальный флюидный поток, приходящийся на 1 м^2 дна, всего в 3,5 раза ниже потока от одиночного сипа (Малахова и др., 2020b).

Заключение. Представлен сравнительный анализ данных собственных биогеохимических исследований мелководных сипов Крымского полуострова и материалов, посвящённых глубоководным газовыделениям Чёрного моря. Показано, что прибрежные струйные газовыделения Крыма распространены широко — от мыса Тарханкут на западе полуострова до бухты Двужкорная на юго-востоке.

Многолетний мониторинг активности прибрежных газовыделений позволил выделить сезонные, круглогодичные и спорадические сипы. Большинство прибрежных сипов Крыма имело биогенную природу, при этом источник газовыделений находился как в верхних слоях донных отложений, так и значительно глубже. В компонентном составе пузырькового газа прибрежных районов Крыма преобладал метан, однако по сравнению с его содержанием в глубоководных районах Чёрного моря, где количество метана в сипах составляло более 99 %, его содержание в прибрежных газовыделениях оказалось существенно ниже (55 % в бухте Круглая и 38 % у мыса Мартьян). Значимое количество гомологов обнаружено только в сипах бухты Ласпи, которые

по изотопно-углеводородному составу отнесены к газу термокаталитического генезиса, в отличие от остальных сипов, где основная доля метана образована в результате жизнедеятельности метаногенных архей. Наблюдаемый значительный разброс величин изотопного соотношения углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ пузырькового газа прибрежных мелководных районов (от -94 до -34 ‰) подтверждает предположение о различных условиях генерации и созревания пузырькового газа в донных отложениях, а также о разных скоростях микробного окисления и образования метана на разных площадках газовыделений.

Так же, как и глубоководным сипам, прибрежным струйным газовыделениям часто сопутствовали бактериальные маты. В районах, где пузырьковый газ свободно выделялся из песка, либо отсутствовали бактериальные маты, либо обнаруживались лишь их следы в виде тончайших белесых плёнок. Показано, что для формирования устойчивой бактериальной биомассы, основу которой, как правило, составляли сульфид- и сероокисляющие бактерии, необходим флюидный поток восстановленных растворённых газов, тогда как точечная разгрузка пузырькового газа не обеспечивает достаточных градиентов концентрации и может механически разрушать структуру образующегося сообщества.

Различными методами сделаны оценки размерных спектров пузырьков и потоков от отдельных струй. Диапазон значений газового потока варьировал от $1,8$ л·сут $^{-1}$ (бухта Мартынова) до 40 л·сут $^{-1}$ (бухта Ласпи).

Описаны средообразующие эффекты, связанные с выделением пузырькового газа в прибрежных районах: влияние сипов на кислородный режим в донных осадках и в толще воды над точками газовыделений; вертикальное перемешивание вод за счёт газлифтового эффекта; объёмы флюидной разгрузки на площадках струйных газовыделений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ по теме «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2) и государственного задания ФИЦ Биотехнологии РАН, а также при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-45-920057 p_a (№ гос. регистрации АААА-А18-118082090056-4).

Благодарность. Мы благодарим коллег, которые на протяжении последних 10 лет были причастны к исследованиям, представленным в данной работе: Будникова А. А., Иванову И. Н., Канапацко-го Т. А., Русанова И. И., Евтушенко Д. Б., Bohrmann G., Pape T. Также мы выражаем особую благодарность рецензентам за конструктивные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Артёмов Ю. Г., Евтушенко Д. Б., Мосейченко И. Н. Локализация струйных газовых выходов из дна бухты Ласпи // *Системы контроля окружающей среды*. 2018. Вып. 11 (31). С. 69–73. [Artemov Yu. G., Evtushenko D. B., Moseichenko I. N. Localization of gas bubble streams from the bottom of the Laspi Bay. *Sistemy kontrolya okruzhayushchei sredy*, 2018, iss. 11 (31), pp. 69–73. (in Russ.)]
2. Большаков А. М., Егоров А. В. Об использовании методики фазоворавновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*. 1987. Т. 27, № 5. С. 861–862. [Bol'shakov A. M., Egorov A. V. Using of phase-equilibrium degassing method for gasometric studies. *Okeanologiya*, 1987, vol. 27, no. 5, pp. 861–862. (in Russ.)]
3. Бондарев И. П., Ломакин И. Э., Иванов В. Е. Особенности формирования и развития Севастопольской бухты // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2015. № 4. С. 16–31. [Bondarev I. P., Lomakin I. E., Ivanov V. E. Osobennosti formirovaniya i razvitiya Sevastopolskoi bukhty. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2015, no. 4, pp. 16–31. (in Russ.)]
4. Будников А. А., Иванова И. Н., Малахова Т. В., Кириллов Е. В. Измерение гидрологических параметров воды над метановым сипом в бухте Ласпи в течение непрерывных *in situ* экспериментов // *Учёные записки физического факультета Московского университета*. 2019. № 3. Ст. № 193090 (7 с.). [Budnikov A. A.,

- Ivanova I. N., Malakhova T. V., Kirillov E. V. Measurement hydrological parameters of water over methane seep in Laspi Bay during continuous *in situ* experiments. *Uchenye zapiski fizicheskogo fakul'teta Moskovskogo universiteta*, 2019, no. 3, art. no. 193090 (7 p.). (in Russ.)]
5. Егоров В. Н., Пflugатарь Ю. В., Малахова Т. В., Садогурский С. Е., Мосейченко И. Н. Обнаружение струйных газовыделений в акватории у мыса Мартьян // *Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада*. 2018. Вып. 126. С. 9–13. [Egorov V. N., Plugatar Y. V., Malakhova T. V., Sadogursky S. Y., Moseichenko I. N. Gas seeps detection in the offshore area near Cape Martyan. *Bulletin of the State Nikita Botanical Gardens*, 2018, no. 126, pp. 9–13. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.25684/NBG.boolt.126.2018.01>
 6. Егоров В. Н., Поликарпов Г. Г., Гулин М. Б., Артемов Ю. Г., Стокозов Н. А., Гулин С. Б. Влияние струйных метановых газовыделений из дна Черного моря на мелкомасштабные процессы вертикального перемешивания вод // *Доповіді НАН України*. 1999. № 8. С. 186–190. [Egorov V. N., Polikarpov G. G., Gulin M. B., Artemov Yu. G., Stokozov N. A., Gulin S. B. Vliyanie struinykh metanovykh gazovydelenii iz dna Chernogo morya na melkomasshtabnye protsessy vertikal'nogo peremeshvaniya vod. *Dopovidi NAN Ukrainy*, 1999, no. 8, pp. 186–190. (in Russ.)]
 7. Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б. *Метановые сипы в Чёрном море: средообразующая и экологическая роль* / под ред. Г. Г. Поликарпова. Севастополь : «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. 405 с. [Egorov V. N., Artemov Yu. G., Gulin S. B. *Methane Seeps in the Black Sea: Environment-forming and Ecological Role* / G. G. Polikarpov (Ed.). Sevastopol : “EKOSI-Gidrofizika”, 2011, 405 p. (in Russ.)]
 8. Егоров В. Н., Артемов Ю. Г., Поликарпов Г. Г., Гулин С. Б., Малахова Л. В., Малахова Т. В. Оценка потенциальной экологической опасности от струйных метановых газовыделений со дна Чёрного моря // *Морской экологический журнал*. 2008. Т. 7, № 1. С. 23–29. [Egorov V. N., Artemov Yu. G., Polikarpov G. G., Gulin S. B., Malakhova L. V., Malakhova T. V. Assessment of potential environmental hazard caused by methane gas seeps from the Black Sea floor. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 23–29. (in Russ.)]
 9. Егоров В. Н., Пименов Н. В., Малахова Т. В., Канапацкий Т. А., Артемов Ю. Г., Малахова Л. В. Биогеохимические характеристики распределения метана в воде и донных осадках в местах струйных газовыделений в акватории Севастопольских бухт // *Морской экологический журнал*. 2012. Т. 11, № 3. С. 41–52. [Egorov V. N., Pimenov N. V., Malakhova T. V., Artemov Yu. G., Kanapatsky T. A., Malakhova L. V. Biogeochemical characteristics of methane distribution in sediment and water at the gas seepage site of Sevastopol bays. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2012, vol. 11, no. 3, pp. 41–52. (in Russ.)]
 10. Егоров В. Н., Поликарпов Г. Г., Гулин С. Б., Артемов Ю. Г., Стокозов Н. А., Костова С. К. Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газовыделений со дна Чёрного моря // *Морской экологический журнал*. 2003. Т. 2, № 3. С. 5–26. [Egorov V. M., Polikarpov G. G., Gulin S. B., Artemov Ju. G., Stokozov M. A., Kostova S. K. Modern conception about forming-casting and ecological role of methane gas seeps from bottom of the Black Sea. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2003, vol. 2, no. 3, pp. 5–26. (in Russ.)]
 11. Еремеев В. М., Егоров В. М., Поликарпов Г. Г., Артемов Ю. Г., Гулин С. Б., Евтушенко Д. Б., Поповичев В. М., Стокозов М. О., Нежданов О. И. Нові струминні газові виділення із дна моря в акваторії Севастополя // *Вісник НАН України*. 2007. № 4. С. 47–50. [Eremeev V. M., Egorov V. M., Polikarpov G. G., Artemov Yu. G., Gulin S. B., Nezhdanov O. I., Evtushenko D. B., Popovichev V. M., Stokozov M. O. New stream gas flow from the sea ground in Sevastopol water area. *Visnyk NAN Ukrainy*, 2007, no. 4, pp. 47–50. (in Ukr.)]
 12. Иванова Е. А. Экология мейобентоса метановых сипов Чёрного моря: фаунистические характеристики и результаты наблюдений физиологического состояния методом прямого микроскопирования // *Экосистемы*. 2017. № 10 (40). С. 28–34. [Ivanova E. A. Meiobenthos ecology within the methane seeps of the Black Sea: Results of taxonomical study and direct microscopic. *Ekosistemy*, 2017, no. 10 (40), pp. 28–34. (in Russ.)]

13. Иванова И. Н., Будников А. А., Малахова Т. В., Евтушенко Д. Б., Быков Е. М. Экспериментальное исследование *in situ* влияния пузырькового факела на температурную стратификацию водной толщи // *Процессы в геосредах*. 2018. № 17. С. 231–232. [Ivanova I. N., Budnikov A. A., Malakhova T. V., Yevtushenko D. B., Bykov Ye. M. Investigation of bubble flame influence on temperature stratification of the water column by *in situ* experiment. *Protsessy v geosredakh*, 2018, no. 17, pp. 231–232. (in Russ.)]
14. Кравченко В. Г. Механизм функционирования подводных газовых факелов Чёрного моря // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2008. № 1. С. 106–115. [Kravchenko V. G. Functioning mechanism of underwater gas flares of the Black Sea. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2008, no. 1, pp. 106–115. (in Russ.)]
15. Лейн А. Ю., Иванов М. В. *Биогеохимический цикл метана в океане*. Москва : Наука, 2009. 575 с. [Lein A. Yu., Ivanov M. V. *Biogeochemical Cycle of Methane in the Ocean*. Moscow : Nauka, 2009, 575 p. (in Russ.)]
16. Лысенко В., Шик Н. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеродородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // *Пространство и Время*. 2013. № 2 (12). С. 151–157. [Lysenko V., Shik N. Contemporary carbonates formation processes associated with hydrocarbons degassing in the underwater part of the Laspi Bay beach zone (southern coast of Crimea). *Prostranstvo i Vremya*, 2013, no. 2 (12), pp. 151–157. (in Russ.)]
17. Малахова Т. В. *Микробные процессы цикла метана и его баланс в Севастопольской акватории (Чёрное море)* : дис. ... канд. биол. наук : 03.02.10. Севастополь, 2014. 199 с. [Malakhova T. V. *Microbial Processes of Methane Cycle and Its Balance in the Sevastopol Coastal Area (Black Sea)*. [dissertation]. Sevastopol, 2014, 199 p. (in Russ.)]
18. Малахова Т. В., Евтушенко Д. Б., Баяндина Ю. С. Струйные метановые газы выделения: метод регистрации и компьютерного анализа пузырьковой разгрузки дна // *Pontus Euxinus 2015* : тезисы IX Всерос. науч.-практ. конф. молодых учёных (с междунар. участием) по проблемам водных экосистем, посвящ. 100-летию со дня рожд. д. б. н., проф., чл.-корр. АН УССР В. Н. Грезе, Севастополь, 17–20 ноября 2015 г. Севастополь : DigitPrint, 2015. С. 106–107. [Malakhova T. V., Yevtushenko D. B., Bayandina Yu. S. Struinye metanovye gazovydenleniya: metod registratsii i komp'yuternogo analiza puzyr'kovoi razgruzki dna. In: *Pontus Euxinus 2015* : tezisy IX Vseros. nauch.-prakt. konf. molodykh uchenykh (s mezhdunar. uchastiem) po problemam vodnykh ekosistem, posvyashch. 100-letiyu so dnya rozhd. d. b. n., prof., chl.-korr. AN USSR V. N. Greze, Sevastopol, 17–20 Nov., 2015. Sevastopol : DigitPrint, 2015, pp. 106–107. (in Russ.)]
19. Малахова Т. В., Иванова И. Н., Будников А. А., Мурашова А. И., Малахова Л. В. Распределение гидрологических параметров над площадкой метановых пузырьковых газы выделения в Голубой бухте (Чёрное море) – связь с субмаринной пресноводной разгрузкой // *Метеорология и гидрология*. 2020а. (В печ.). [Malakhova T. V., Ivanova I. N., Budnikov A. A., Murashova A. I., Malakhova L. V. Hydrological parameters distribution over the methane seep site in the Blue Bay (Black Sea) – Connection with submarine freshwater discharge. *Meteorologiya i gidrologiya*, 2020a. (In press). (in Russ.)]
20. Малахова Т. В., Будников А. А., Иванова И. Н., Мурашова А. И. Флюидная эмиссия метана из дна: сравнение потоков с площадки сипов в бухте Ласпи с потоками в других газы выделяющих районах // *Процессы в геосредах*. 2020б. (В печ.). [Malakhova T. V., Budnikov A. A., Ivanova I. N., Murashova A. I. Methane fluid flow from seafloor: Data from Laspy Bay seepage area compared to other gas emission regions. *Protsessy v geosredakh*, 2020b. (In press). (in Russ.)]
21. Пименов Н. В., Егоров В. Н., Канапачкий Т. А., Малахова Т. В., Артёмов Ю. Г., Сигалевич П. А., Малахова Л. В. Микробные процессы круговорота метана и сульфатредукция в осадках акватории Севастопольских бухт // *Микробиология*. 2013. Т. 82, № 5. С. 614–624. [Pimenov N. V., Egorov V. N., Kanapatskii T. A., Malakhova T. V., Artemov Ju. G., Sigalevich P. A., Malakhova L. V. Sulfate reduction and microbial processes of the methane cycle in the sediments of the Sevastopol Bay. *Mikrobiologiya*, 2013, vol. 82, no. 5, pp. 614–624. (in Russ.)]

22. Тимофеев В. А., Иванова Е. А., Гулин М. Б. Обнаружение нового поля газовых сипов у черноморского побережья п-ова Крым // *Морской экологический журнал*. 2014. Т. 13, № 1. С. 34. [Timofeyev V. A., Ivanova E. A., Gulin M. B. Detecting of a new field of gas seeps in the coastal zone off the Crimea Peninsula, Black Sea. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2014, vol. 13, no. 1, pp. 34. (in Russ.)]
23. Шик Н. В. Газовые выделения на дне бухты Ласпи // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2006. № 1. С. 135–136. [Shik N. V. Gazovye vydeleniya na dne bukhty Laspi. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2006, no. 1, pp. 135–136. (in Russ.)]
24. Шнюков Е. Ф. Газогидраты метана в Черном море // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2005. № 2. С. 41–52. [Shnyukov E. F. Gazogidraty metana v Chernom more. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2005, no. 2, pp. 41–52. (in Russ.)]
25. Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Русаков О. М., Кутас Р. И. Глубинная природа газовых факелов западной части Чёрного моря по результатам геофизических исследований // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2005. № 1. С. 70–85. [Shnyukov E. F., Starostenko V. I., Rusakov O. M., Kutas R. I. Glubinnaya priroda gazovykh fakelov zapadnoi chasti Chernogo morya po rezul'tatam geofizicheskikh issledovaniy. *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2005, no. 1, pp. 70–85. (in Russ.)]
26. Artemov Yu. G., Egorov V. N., Polikarpov G. G., Gulin S. B. Methane emission to the hydro- and atmosphere by gas bubble streams in the Dnieper paleo-delta, the Black Sea. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2007, vol. 6, no. 3, pp. 5–26.
27. Artemov Yu. G. Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2006, vol. 5, no. 1, pp. 57–71.
28. Bernard B. B., Books J. M., Sackett W. M. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, vol. 31, pp. 48–54. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90095-9)
29. Blinova V. N., Ivanov M. K., Bohrmann G. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin trough, North-Eastern Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 2003, vol. 23, pp. 250–257. <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0148-8>
30. Boetius A., Revenschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Armann R., Jørgensen B. B., Witte U., Pfannkuche O. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, no. 407, pp. 623–626. <https://doi.org/10.1038/35036572>
31. Bryukhanov A. L., Vlasova M. A., Perevalova A. A., Pimenov N. V., Malakhova T. V. Phylogenetic diversity of the sulfur cycle bacteria in the bottom sediments of the Chersonesus Bay. *Microbiology (Mikrobiologiya)*, 2018, vol. 87, no. 3, pp. 372–381. <https://doi.org/10.7868/S0026365618030060>
32. Budnikov A. A., Ivanova I. N., Malakhova T. V., Malakhova L. V. Thermohaline structure of water above the microbial mats site at Sevastopol marine area. In: *Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes : 4th International Scientific School for Young Scientists*, Ishlinskii Institute for Problems in Mechanics of RAS. Cham, Switzerland : Springer Nature Switzerland AG, 2019, pp. 417–423. (Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences). https://doi.org/10.1007/978-3-030-11533-3_41
33. Budnikov A. A., Malakhova T. V., Ivanova I. N., Linchenko E. V. Application of a passive acoustic method for detection and estimation of shallow-water bubble gas emissions. *Moscow University Physics Bulletin*, 2020, vol. 74, no. 6, pp. 690–696. <https://doi.org/10.3103/S0027134919060109>
34. Gulin S. B., Greinert J., Egorov V. N., De Batist M., Artemov Yu. G. Observation of microbial carbonate build-ups growing at methane seeps near the upper boundary of the gas-hydrate stability zone in the Black Sea. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2005, vol. 4, no. 3, pp. 5–14.
35. Judd A., Hovland M. *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. New York : Cambridge University Press, 2007, 475 p.
36. Kruglyakova R. P., Byakov Y. A., Kruglyakova M. V., Chalenko L. A., Shevtsova N. T. Natural oil and gas seeps on the Black Sea floor. *Geo-Marine Letters*, 2004, no. 24, pp. 150–162. <https://doi.org/10.1007/s00367-004-0171-4>
37. Malakhova L. V., Egorov V. N., Malakhova T. V., Gulin S. B., Artemov Y. G. Methane

- in the Sevastopol coastal area, Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 2010, vol. 30, no. 3, pp. 391–398. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0198-7>
38. Malakhova T. V., Egorov V. N., Malakhova L. V., Artemov Y. G., Evtushenko D. B., Gulin S. B., Kanapatskii T. A., Pimenov N. V. Microbial processes and genesis of methane gas jets in the coastal areas of the Crimean Peninsula. *Microbiology (Mikrobiologiya)*, 2015, vol. 84, no. 6, pp. 838–845. <https://doi.org/10.1134/S0026261715060053>
39. Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., Treude T., Thiel V., Blumenberg M., Knittel K., Gieseke A., Peterknecht K., Pape T., Boetius A., Amann R., Jørgensen B. B., Widdel F., Peckmann J., Pimenov N. V., Gulin M. B. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science*, 2002, no. 297, iss. 5583, pp. 1013–1015. <https://doi.org/10.1126/science.1072502>
40. Naudts L., Greinert J., Artemov Y., Staelens P., Poort J., Van Rensbergen P., De Batist M. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 2006, no. 227, iss. 3–4, pp. 177–199. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.10.005>
41. Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler J. D., Sahling H., Hinrichs K.-U., Klapp S. A., Reeburgh W. S., Bohrmann G. Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chemical Geology*, 2010, no. 269, iss. 3–4, pp. 350–363. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.10.009>
42. Pimenov N. V., Merkel A. Yu., Tarnovetskii I. Yu., Malakhova T. V., Samylina O. S., Kanapatskii T. A., Tikhonova E. N., Vlasova M. A. Structure of microbial mats in the Mramornaya Bay (Crimea) coastal areas. *Microbiology (Mikrobiologiya)*, 2018, vol. 87, no. 5, pp. 681–691. <https://doi.org/10.1134/S0026261718050132>
43. Reitz A., Pape T., Haeckel M., Schmidt M., Berner U., Scholz F., Liebetrau V., Aloisi G., Weise S. M., Wallmann K. Sources of fluids and gases expelled at cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 11, pp. 3250–3268. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.018>
44. Römer M., Sahling H., Pape T., Bahr A., Feseker T., Wintersteller P., Bohrmann G. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea – the Kerch seep area. *Marine Geology*, 2012, vol. 319–322, pp. 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.07.005>
45. Römer M., Torres M., Kasten S., Kuhn G., Graham A. G. C., Mau S., Little C. T. S., Linse K., Pape T., Geprägs P., Fischer D., Wintersteller P., Marcon Y., Rethemeyer J., Bohrmann G. First evidence of widespread active methane seepage in the Southern Ocean, off the sub-Antarctic island of South Georgia. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, vol. 403, pp. 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.06.036>
46. Sahling H., Bohrmann G., Artemov Y. G., Bahr A., Brüning M., Klapp S. A., Klauke I., Kozlova E., Nikolovska A., Pape T., Reitz A., Wallmann K. Vodyanitskii mud volcano, Sorokin trough, Black Sea: Geological characterization and quantification of gas bubble streams. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, vol. 26, no. 9, pp. 1799–1811. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.010>
47. Sciarra A., Saroni A., Etiope G., Coltorti M., Mazzarini F., Lott C., Grassa F., Italiano F. Shallow submarine seep of abiogenic methane from serpentinized peridotite off the Island of Elba, Italy. *Applied Geochemistry*, 2019, no. 100, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.025>
48. Sergienko V. I., Lobkovskii L. I., Semiletov I. P., Dudarev O. V., Dmitrievskii N. N., Shakhova N. E., Romanovskii N. N., Kosmach D. A., Nikol'skii D. N., Nikiforov S. L., Salomatin A. S., Anan'ev R. A., Roslyakov A. G., Salyuk A. N., Karnaukh V. V., Chernykh D. B., Tumskoi V. E., Yusupov V. I., Kurilenko A. V., Chuvilin E. M., Bukhanov B. A. The degradation of submarine permafrost and the destruction of hydrates on the shelf of east arctic seas as a potential cause of the “Methane Catastrophe”: Some results of integrated studies in 2011. *Doklady Earth Sciences*, 2012, vol. 446, no. 1, pp. 1132–1137.
49. Tarnovetskii I. Yu., Merkel A. Yu., Kanapatskiy T. A., Ivanova E. A., Gulin M. B., Toshchakov S., Pimenov N. V. Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea. *FEMS Microbiology Letters*, 2018, vol. 365, iss. 21, article no. fny235. <https://doi.org/10.1093/femsle/fny235>

50. Whiticar M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 1999, vol. 161, no. 1–3, pp. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)
51. Whiticar M. J. Diagenetic relationships of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernförde Bay. *Marine Geology*, 2002, vol. 182, no. 1–2, pp. 29–53. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00227-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00227-4)
52. Zander T., Haeckel M., Klaucke I., Bialas J., Klaeschen D., Papenberg C., Pape T., Berndt C., Bohrmann G. New insights into geology and geochemistry of the Kerch seep area in the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, vol. 113, article no. 104162. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104162>

BIOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SHALLOW METHANE SEEPS OF CRIMEAN COASTAL AREAS IN COMPARISON WITH DEEP-SEA SEEPS OF THE BLACK SEA

T. V. Malakhova¹, V. N. Egorov¹, L. V. Malakhova¹, Yu. G. Artemov¹, and N. V. Pimenov²

¹A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation

²Winogradsky Institute of Microbiology, Federal research centre “Fundamentals of Biotechnology” of RAS, Moscow, Russian Federation

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

Methane gas bubble emissions (seeps) are widespread phenomenon in the World Ocean, *inter alia* in Black Sea basin. The relevance of the research of methane seeps is due to their important role as a source of methane – greenhouse and environment-forming gas – for water column and atmosphere. The article presents a comparative analysis of the data from our biogeochemical 10-year studies of shallow gas seeps of the Crimean Peninsula and data on deep-sea gas seeps of the Black Sea. During 10-year period, apart from carrying out hydroacoustic research, the following parameters were determined: bubble gas component composition, methane carbon isotopic composition, microbial community structure of bacterial mats, covering gas bubble emission sites, and gas fluxes from separate seeps. During long-term monitoring, 14 separate gas bubble emission sites were detected and described in Crimean coastal areas; they were located from Cape Tarkhankut in the west of the peninsula to the Dvuyakornaya Bay in the southeast. Crimean coastal seeps were mostly of biogenic origin, with a seasonal type of gas bubble emission. Laspi Bay seeps were classified as emissions of deep gas of thermocatalytic genesis. A significant variation was recorded in values of isotopic composition of methane carbon $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ of bubble gas in coastal shallow areas ($-94 \dots -34 \text{ ‰}$), which indicates different conditions for bubble gas generation and maturation in seabed sediments. Similar to deep-sea seeps, coastal gas bubble emissions were accompanied by bacterial mats of diverse structure, with different dominating species. As shown, formation of stable bacterial biomass, usually consisting of sulfide- and sulfur-oxidizing bacteria, requires a fluid flux of reduced dissolved gases, while pointwise bubble gas discharge does not provide sufficient concentration gradients and can mechanically disrupt community structure. Various methods were used to estimate the size spectra of bubbles, as well as fluxes from separate seeps. Gas flux values varied from $1.8 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ (the Martynova Bay) to $40 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ (the Laspi Bay). The environment-forming effects, related to gas bubble emission in coastal areas, are discussed: effect of seeps on oxygen conditions in seabed sediments and in water column above gas emission sites, vertical water mixing due to gas lift effect, and fluid discharge at gas emission sites.

Keywords: methane seeps, genesis, isotopic composition, bacterial mats, hydroacoustic methods, environment-forming gas, Crimean shelf, Black Sea