

ЭМИССИЯ МЕТАНА ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВЫГОЗЕРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

И.В. Морозова¹, Н.А. Белкина², М.С. Потахин³, Е.В. Гатальская⁴

^{1–4} Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр РАН», Институт водных проблем Севера, группа исследований донных отложений

¹ Мл. науч. сотр.; e-mail: irinamorozova1502@gmail.com

² Руководитель группы, д-р геогр. наук; e-mail: bel110863@mail.ru

³ Ст. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: mpotakhin@mail.ru

⁴ Мл. науч. сотр.; e-mail: katusha9210@yandex.ru

Представлены результаты исследования распределения метана в придонных водах и донных отложениях в различных районах Выгозерского водохранилища, которые были выделены в соответствии с морфологией котловины и различными условиями формирования донных отложений: юго-восточный район – в прошлом затопленные болота, устьевые участки рек и оз. Бобровое, центральный район – оз. Выгозера до затопления и северный район – зона развития течений под влиянием р. Сегежи, испытывающая воздействие сточных вод Сегежского ЦБК.

Выявлено, что содержание метана в Выгозерском водохранилище сопоставимо с данными, полученными при исследовании других водоемов умеренного климата. Показан неравномерный характер распределения газа (от $0,75 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ мг/л в придонной воде и от 0,1 до 1,2 мг/л в донных отложениях). Наиболее высокие концентрации зафиксированы в юго-восточном районе, минимальные – в северном, что определяется качественным составом органического вещества (фульватный характер гумуса в юго-восточном районе в отличие от преобладания гуминовых кислот в других районах, а также высокое содержание серы в осадках северного района) и термическими условиями (более прогреваемый мелководный юго-восточный район).

Скорость поступления газа из донных отложений варьировала от 6,36 до 14,16 мгCH₄/(м² · сут) в зависимости от района: максимум отмечен в юго-восточной части, минимум – в северной части водохранилища. Суммарный поток метана из донных отложений составил более 11 т/сут. Доказано, что пространственная неоднородность распределения метана в водохранилище связана с морфологией котловины, неравномерным распределением речного стока и антропогенной нагрузки в настоящем, а также во многом определяется историей водоема, а именно захоронением органического вещества разного генезиса при формировании нового ложа водохранилища после его затопления.

Ключевые слова: парниковые газы, концентрация метана, поток метана на границе вода – дно

DOI: 10.55959/MSU0579-9414-5-2022-6-15-26

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальна проблема влияния парниковых газов на климат Земли. Парниковыми газами называют целый ряд газообразных веществ, способных задерживать тепловое излучение небесных тел. Основные природные газы Земли по разным оценкам (в порядке влияния на тепловой баланс) – водяной пар, двуокись углерода, метан, озон. Естественный парниковый эффект необходим для поддержания жизни. Без него средняя температура на Земле составила бы -18°C . Сбалансированное природное количество газов пропускает солнечную радиацию, поглощая инфракрасное излучение, отражающееся от поверхности земли. В результате почва и воздух нагреваются до комфортной для жизни температуры. Метан является вторым по значимости парниковым газом. До последнего времени считалось, что парниковый эффект от метана в 25 раз сильнее, чем от углекислого газа [Forster et al., 2007]. Однако меж-

правительственная группа экспертов по изменению климата ООН (IPCC) на основе базовых сценариев расчета выбросов парниковых газов утверждает, что «парниковый потенциал» метана опаснее, чем оценивалось раньше. В расчете на 100 лет парниковая активность метана в 28 раз сильнее, чем у углекислого газа, а в 200-летней перспективе – в 84 раза, поэтому даже небольшие изменения концентрации метана могут значительно повлиять на климат Земли [IPCC..., 2014]. Источники поступления метана в атмосферу разделяют на две большие группы: естественные и антропогенные [Scientific Assessment..., 1994, 2010; Deemer et al., 2016].

Важнейшим естественным источником эмиссии метана в атмосферу являются водоемы. Метан в водоемах продуцируют метанотрофные археи, развивающиеся строго в анаэробных зонах осадочных отложений и в водной толще в так называемых анаэробных микронизмах. Существует также термоген-

ный метан, образующийся при длительной метаморфизации органического вещества при повышенных температурах и давлении в ограниченных местах глубоко в недрах Земли [Леин, Иванов, 2009]. По результатам анализов изотопного состава углерода метана, образовавшегося при микробном метаногенезе в донных отложениях (ДО) пресноводных и морских водоемов, показано, что в пресных водоемах основным процессом является ацетокластический метаногенез, в котором метан образуется из метильных групп ацетата, метанола, метиламинов и метансульфидов (метилотрофный метаногенез): $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$; $4\text{HCOOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; в морских осадках преобладает гидрогенотрофный метаногенез по реакции: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Многие представители метаногенов могут получать энергию в процессах анаэробного окисления СО: $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$. Некоторые наиболее детально исследованные виды *Methanobacterium* используют в качестве доноров электронов первичные и вторичные спирты, окисляя их в соответствующие кислоты и кетоны [Louis et al., 2008; Леин, Иванов, 2009; Черницына и др., 2016].

Биогеохимический цикл метана в биосфере включает не только процесс образования метана – метаногенез, но и окисление метана – метаноокисление, происходящие при участии различных групп микроорганизмов. В группу облигатных метанотрофов входят разнообразные по морфологии аэробные грамотрицательные бактерии, которые выступают в качестве катализаторов окисления по реакции: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{биомасса} + \text{экзометаболиты}$. Эта реакция универсальна для метана любого генезиса (микробного, термогенного, абиогенного). В результате процесса микробного метаноокисления увеличивается пул CO_2 , происходит синтез *de novo* органического вещества (ОВ). Окисление метана может происходить и в отсутствие кислорода анаэробными метанотрофными археями и сульфатредуцирующими бактериями [Леин, Иванов, 2009]. Процесс метаноокисления в водной толще нивелирует поток CH_4 , поступающий из ДО и глубоких недр Земли. Например, в Азовском море поток метана из водной толщи в атмосферу составил $223\,228\text{ м}^3/\text{сут}$ ($\sim 4,22 \cdot 10^{-9}\text{ мгCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$), а из ДО в воду – $792\,378\text{ м}^3/\text{сут}$ ($\sim 1,50 \cdot 10^{-5}\text{ мгCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) [Гарькуша и др., 2016]. В Черном море эмиссия CH_4 из водной толщи в атмосферу составляла 0,48 млн $\text{м}^3/\text{сут}$ ($\sim 8,20 \cdot 10^{-10}\text{ мгCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$), ДО – 2914,20 млн $\text{м}^3/\text{сут}$ ($\sim 4,99 \cdot 10^{-6}\text{ мгCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) [Гарькуша, Федоров, 2020]. Большинство работ по изучению эмиссии метана проводилось в морских экосистемах [Стрелецкая и др., 2017; Малахова и др., 2020].

Отдельный интерес представляет изучение содержания и эмиссии метана из ДО в водохранили-

щах. Водохранилища являются искусственно созданными водоемами, в силу своего происхождения и функционально зависят от деятельности человека. В то же время протекание биологических процессов в водохранилищах идентично процессам в экосистемах естественных водоемов. В ходе различных исследований, которыми было охвачено порядка 100 водохранилищ более чем в 24 странах мира, были зафиксированы выбросы парниковых газов [Louis et al., 2000]. Метан в водохранилищах является как продуктом метаболизма при минерализации легкоокисляемых ОВ в водной толще, так и конечным продуктом деструкции ОВ в донных отложениях анаэробными бактериями.

С помощью теоретической модели и по материалам Международной комиссии по крупным дамбам (International Commission On Large Dams (ICOLD)) Всемирного реестра плотин (World register of dams) обнаружено, что крупнейшие водохранилища мира ежегодно выбрасывают в атмосферу около $104 \pm 7,2\text{ Тг CH}_4$ [Lima et al., 2008; IPCC..., 2014]. По предварительной оценке, основанной на базе данных натурных наблюдений на водохранилищах мира, расположенных в различных природно-климатических условиях, эмиссия с поверхности искусственных водоемов России составила 0,53–0,72 Тг $\text{CH}_4/\text{год}$ [Гречушникова, Школьный, 2019]. По сведениям [Гречушникова и др., 2019], удельная плотность потока метана для водохранилищ умеренного климата, в том числе расположенных на территории РФ, составила для олиго- и мезотрофных 0,1–8,5 $\text{мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, мезотрофных и эвтрофных со средней глубиной 25 м – 10–180 $\text{мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, с глубинами менее 2 м – 1623 (1720) $\text{мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, все с коэффициентом водообмена более 2; олиготрофных, преимущественно глубоководных со средней глубиной 44 м – 0,1–3,3 $\text{мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, мезотрофных и эвтрофных – 4,5–17 $\text{мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, все с коэффициентом водообмена менее 2.

Совсем мало исследований на водохранилищах посвящено изучению содержания метана и потока газа непосредственно из ДО. В зарубежной литературе подобные данные есть для ряда водохранилищ США, Канады, Польши, Финляндии, Бразилии [Lima et al., 2008; IPCC..., 2014]. На территории России такие исследования проводились всего на нескольких десятках водохранилищ (в стране их более 2500). Было оценено содержание метана в ДО Иваньковского $\sim 0,56 \cdot 10^{-4} - 0,36 \cdot 10^{-2}\text{ мг/л}$; Рыбинского $\sim 0,42 \cdot 10^{-4} - 128,57\text{ мг/л}$; Кубанского $\sim 0,15 \cdot 10^{-3} - 0,33 \cdot 10^{-2}\text{ мг/л}$ и других водохранилищ Волги и Камы (в среднем $\sim 0,98 \cdot 10^{-4} - 0,02\text{ мг/л}$). [Дзюбан, 2009; Гарькуша и др., 2014]. Наблюдения за эмиссией метана из донных отложений прове-

дены на Можайском водохранилище: содержание метана в летний период в ДО составляло $\sim 0,05$ – $1,79$ мг/л [Ломов и др., 2018], поток газа из илов изменялся от 56 до $196 \text{ мгCH}_4\text{-C}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ [Гречушникова и др., 2019]. Очевидно, что данных содержания метана в ДО водохранилищ недостаточно. Нами была поставлена цель: изучить содержание метана и оценить эмиссию метана из ДО на границе дно – вода в Выгозерском водохранилище.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выгозерское водохранилище расположено в восточной части Балтийского щита, является одним из крупнейших в России, находится в Сегежском районе Республики Карелия. Принадлежит бассейну Белого моря – водосбор Беломорско-Балтийского канала (ББК – р. Нижний Выг). Координаты центра: $63^\circ 30'$ с. ш., $34^\circ 49'$ в. д. Сток зарегулирован (1933 г.), через водоем проходит ББК. Площадь зеркала составляет 1251 км^2 , длина береговой линии – 658 км , объем – $7,2 \text{ км}^3$, длина – $89,2 \text{ км}$, ширина: средняя – $12,8 \text{ км}$, наибольшая – $28,5 \text{ км}$, глубина: средняя – $5,8 \text{ км}$, наибольшая – $25,0 \text{ км}$. Высота над уровнем моря 89 м БС [Озера Карелии..., 2013]. В водохранилище впадают реки Выг (Верхний Выг), Сегежа, Викша, Шоба и др., вытекает р. Нижний Выг.

Наблюдения проводились в начале сентября 2017 г. на трех станциях, расположенных в различных районах Выгозерского водохранилища, которые были выделены в соответствии с морфологией котловины и динамикой вод: юго-восточный район – затопленные устьевые участки рек Верхний Выг и Вожма и оз. Бобровое (станция 1706), центральный район – дно оз. Выгозера до затопления (станция 1715); северный район – зона влияния р. Сегежи и сточных вод Сегежского ЦБК (станция 1721) (рис. 1) [Белкина, 2014; 2015].

Пробоотбор воды выполняли батометром Рутнера. Отбор проб донных отложений и воды над осадком (ВНО, слой 10 см) для определения содержания метана производился из гравитационной трубки (модифицированный вариант стратометра Алексонсона [Nakanson, Jansson, 1983]). Предварительно в ней были сделаны отверстия с шагом 10 см , которые герметично заклеивались монтажной лентой. При отборе осадка из трубки пробоотборника ленту, закрывающую отверстия, аккуратно надрезали, осадок (1 мл для глинистых фракций, 2 мл для песчаных) отбирали шприцами с обрезанными носиками. В качестве флаконов использовали стеклянные виалы объемом 30 см^3 с полипропиленовыми накручивающимися крышками с септой PTFE/SILICONE. Пробу ДО выдавливали в виалы, заранее заполнен-

ные дистиллированной водой так, чтобы оставалось 5 см^3 воздушного пространства, добавляли 2–3 капли 50%-й H_2SO_4 и закрывали крышкой. Шприц, которым отбирали пробу, обратно вставляли в отверстие, используя его как заглушку.

Отбор ВНО в виалы объемом 30 см^3 проводили *in situ* с помощью сифона, опуская шланг в трубу пробоотборника почти до границы вода – осадок, немедленно в пробу добавляли консервант (50%-ю H_2SO_4) и герметично закрывали. Виалы заранее калибровали, так чтобы объем пробы воды составил 25 см^3 . Таким способом отбора удалось сохранить как растворенный, так и пузырьковый метан.

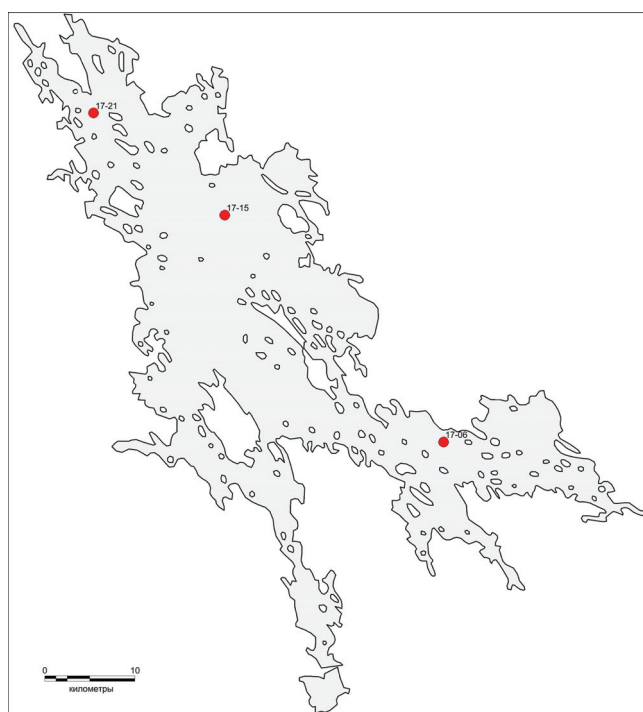


Рис. 1. Карта-схема отбора проб в Выгозерском водохранилище

Fig. 1. Schematic map of sampling points in the Vygozero reservoir

Использовали следующие методы анализа ДО и ВНО: pH – потенциометрический метод; Eh – потенциометрический метод с Pt электродами и медиатором Трилоном-Б, O_2 в ВНО – титрование по Винклеру, O_2 в ДО – потенциометрический метод, портативным газоанализатором. В ДО также определяли $\text{C}_{\text{орг}}$ – метод Тюрина; $\text{N}_{\text{орг}}$ – метод Кьельдаля с титриметрическим окончанием по методу Конвея; $\text{P}_{\text{общ}}$ – фотометрический метод после окисления персульфатом калия; $\text{P}_{\text{мин}}$ – фотометрическое определение с молибдатом аммония; Fe, Mn – атомно-абсорбционная спектроскопия; фульвовые (ФК) и гуминовые кислоты (ГК) – фотометрический метод после щелочной экстракции [Lorenzen, 1967;

Аринишкина, 1982], все определения выполнены в Институте водных проблем Севера КарНЦ РАН. Гранулометрический анализ ДО выполнен на базе Центра коллективного пользования (ЦКП) Института геологии КарНЦ РАН, анализ серы был выполнен модифицированным методом Ринькиса со спектрофотометрическим окончанием в ЦКП Института леса КарНЦ РАН.

Массовую долю метана в донных отложениях и в надилловой воде измеряли газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара [РД 52.24.512-2012; РД 52.24.511-2013]. Анализ метана проводили совместно на научном оборудовании ЦКП Института леса КарНЦ РАН.

Для определения эмиссии метана из ДО в воду использовали два варианта расчета:

– уравнение регрессии, аппроксимирующее зависимость между концентрацией метана в верхнем слое ДО и потоком из них, полученное на основе серии натурных замеров потоков метана на различных водных объектах, в том числе расположенных на территории Республики Карелия [Гарькуша и др., 2016]:

$$\lg F \text{ CH}_4 = 1,03891 \cdot \lg C \text{ CH}_4 + 1,4631 \\ (r = 0,84; n = 46; P < 0,01),$$

где $\lg F \text{ CH}_4$ – логарифм потока метана из отложений в воду, (нл/м²)/сутки; $\lg C \text{ CH}_4$ – логарифм концентрации метана в отложениях влажного осадка, нл/дм³;

– закон Фика, утверждающий, что плотность потока вещества при диффузии пропорциональна градиенту концентрации диффундирующего компонента:

$$J = -D \cdot dc/dx,$$

где J – количество вещества, проходящего перпендикулярно через единицу площади поверхности за единицу времени, м³/(м²с); D – коэффициент диффузии, м²/с ($1,9 \cdot 10^{-9}$ м²/с [Wise, Houghton, 1966]); dc/dx – градиент концентраций. Знак «минус» указывает на то, что диффузия происходит в направлении, обратном увеличению концентраций. В пористой среде диффузионные процессы замедляются, так как увеличивается путь молекул и ионов в жидкой фазе в результате их движения по извилистым поровым каналам, вокруг отдельных частиц. Кроме того, на снижение скорости диффузии оказывает влияние наличия тупиковых пор. Для того чтобы учесть влияние этих факторов вводят эффективный коэффициент диффузии: $D^* = por \cdot D$, где por – пористость ДО. Градиент концентрации можно представить как $dc/dx \approx (c_1 - c_2)/L$, где c_1 – концентрация растворенного в поверхностном слое ДО метана, c_2 – концентрация растворенного в ВНО метана, L – толщина слоя, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура воды в водной толще Выгозерского водохранилища находилась в диапазоне $10 \pm 1^\circ\text{C}$. В придонных горизонтах в заливах на станциях 1706 и 1721 температура воды составила $6,7^\circ\text{C}$, в центральной части водохранилища – $9,4^\circ\text{C}$. К концу лета вся водная толща Выгозерского водохранилища уже перемешалась и к моменту установления осенней гомотермии была достаточно хорошо насыщена кислородом, содержание кислорода в воде изменялось в пределах 70–86% ($8,08$ – $9,92$ мгО₂/л). Самое низкое содержание кислорода по всему водному профилю было отмечено в центральном районе ($8,08$ – $8,55$ мгО₂/л), самое высокое – в северном районе ($9,54$ – $10,64$ мгО₂/л). От поверхностных к нижележащим слоям воды насыщение кислородом понижалось на всех станциях, особенно значительно на станции 1706.

Содержание СО₂ в воде составило 3–5 мг/л. Самое высокое значение обнаружено в придонных горизонтах на станции 1706. В северном районе на станции 1721 было замечено повышение содержания СО₂ на глубинах 15–22 м. На станции 1715 различий уровня СО₂ не наблюдалось.

Исследованные ДО Выгозерского водохранилища представлены алевроитовыми осадками коричневого цвета (юго-восточный и центральный районы) и черного цвета (северный район) (табл. 1). Фракции с размером частиц 0,05–0,1 и 0,25–0,1 (соответствующие размеру песка (0,05–1–2 мм) по классификации [Blott, Pye, 2001]), являлись преобладающими. Большая доля песчаной фракции (в среднем 67%) свидетельствует о продолжающихся абразионных процессах, особенно в северной части водоема, где в отличие от донных отложений других районов в поверхностном слое присутствует фракция крупного песка (диаметр 0,5–2,0 мм; от 0,06 до 5%). В ДО центральной части водохранилища (ст. 1715) присутствие этой фракции зафиксировано в нижележащих слоях (11–12 и 21–22 см), где содержание крупного песка оказалось самым высоким (1–2 и 5–9% соответственно).

По своим физико-химическим свойствам ДО Выгозерского водохранилища относятся к слабовосстановленным Eh ($-75 + 75$ мВ), pH преимущественно нейтральный ($6,50$ – $7,56$) (табл. 2). Отличительной чертой ДО являлось высокое содержание ОВ – 37–48% (в среднем – 45%) (табл. 3). Доля $C_{\text{орг}}$ в отложениях значительная и составляла 17–20% (в среднем – 18%). Доминирующей частью ОВ в поверхностных слоях ДО юго-восточной части являлись ФК, что указывает на высокую подвижность гумуса и преобладание растительной органики (ФК/ГК = 1,8). В центральной и северной частях превалируют ГК, образующие

медленный пул (медленно разлагающееся) ОВ, отношение ФК/ГК = 0,2–0,4. Подобное ОВ физически защищено от разложения посредством связи с микроагрегатами, к нему относят фракции окклюдированного (внутриагрегатного) органического вещества, а также гидролизующееся ОВ, связанное с глинистыми частицами [Холодова и др., 2020]. Концентрация $N_{\text{орг}}$ в осадках низкая (0,27–0,86%). Величина отношения C/N = 24–79 указывает на крайне низкое содержание азота в ОВ осадков. Концентрации фосфора, как валового, так и минерального, в осадках сравнительно невысокие ($P_{\text{мин}}$ –

0,008–0,17%, $P_{\text{общ}}$ – 0,14–0,21%), с максимумом в поверхностном слое на всех станциях. По величине отношения C/P = 221–407, очевидно, что фосфор в отложениях не накапливается, а в процессе минерализации ОВ поступает в поровые и придонные слои воды. Концентрации пигментов в осадках станций 1706, 1715 и 1721 варьировали: хлорофилл А – 110–227 мкг/г, хлорофилл В – 11–54 мкг/г, хлорофилл С – 28–111 мкг/г и феофитин – 171–343 мкг/г. Превалирование феофитина в осадках указывает на интенсивное разложение всех растительных пигментов.

Таблица 1

Гранулометрический состав донных отложений Выгозерского водохранилища

Район озера, № станции	Горизонт отбора, см	Размер частиц, мм							
		2,0–1,0	1,0–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	<0,005
Юго-восточный район, ст. 1706	1–2	0,00	2,81	12,88	27,84	25,48	27,58	3,22	0,19
	11–12	0,00	0,00	8,33	38,43	20,59	26,65	5,76	0,25
Центральный район, ст. 1715	1–2	0,00	0,00	2,60	37,42	24,34	30,29	5,17	0,19
	11–12	1,04	5,20	12,12	29,72	22,83	24,27	4,03	0,20
	21–22	2,48	8,64	13,73	25,93	19,38	24,17	4,25	0,19
Северный район, ст. 1721	1–2	0,45	5,46	10,80	22,52	21,67	35,19	3,72	0,18
	11–12	0,06	3,98	12,81	31,34	20,04	27,01	4,54	0,23

Валовые концентрации железа в ДО повсеместно высокие – 7–19%. Наибольшее содержание его обнаружено в поверхностных слоях ДО. Ниже 10 см слоя концентрация железа уменьшалась на порядок на всех станциях. Наличие железосодержащих озерных руд в водоеме отмечалось и ранее [Потахин и др., 2018]. Содержание серы в осадках относительно низкое – 0,09–0,20%. Максимальный уровень серы в осадках выявлен на ст. 1721 – 0,14–0,20% (табл. 3).

Содержание метана в ВНО Выгозерского водохранилища изменялось в диапазоне – $0,75 \cdot 10^{-3}$ – $0,17 \cdot 10^{-2}$ мг/л, в ДО 0,13–1,17 мг/л (см. табл. 2).

В юго-восточной части концентрация метана в ДО достаточно высокая и варьировала от 0,27 до 0,61 мг/л. Осадки этого района относятся к слабавосстановленным, Eh в верхних слоях имел отрицательное значение, pH слабощелочной (7,65), вниз по колонке – нейтральный (7,01). На ст. 1706 обнаружено высокое содержание детрита в поверхностных слоях осадков, частицы детрита представляют собой осевшие на дно фрагменты ОВ, поступающего с заболоченного водосбора рек Верхний Выг, Вожа, Тянука, Шигеренджа. Это, на наш взгляд, основная причина максимального содержания метана в поверхностном слое осадков по сравнению с теми же горизонтами на двух других станциях. Также во всех исследованных слоях осадков этой станции

зафиксированы высокие показатели $C_{\text{орг}}$ (18–19%), пигментов и феофитина до 325 мкг/г, вглубь ила концентрация $C_{\text{орг}}$ повышалась. В ОВ ДО преобладали лабильные ФК – 1,35%.

В ДО центральной части водохранилища концентрация метана изменялась в пределах 0,13–1,17 мг/л. Содержание CH_4 в подповерхностном слое в девять раз выше, чем в поверхностном слое. Вниз по колонке слабощелочная (7,56) среда осадков сменялась нейтральной (7,14), Eh варьировал – 8–64 мВ. Содержание ОВ ($C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$, $P_{\text{мин}}$), Fe, Mn в верхних слоях было выше, чем в осадках двух других станций, вглубь ила концентрации $N_{\text{орг}}$, $P_{\text{мин}}$, Fe, Mn понижались, количество $C_{\text{орг}}$ – увеличивалось. Содержание хлорофилла А и феофитина вниз по колонке понижалось, хлорофилла В и С – незначительно повышалось. В ДО преобладали ГК. В силу гидродинамических особенностей именно в центральной части в период формирования новой чаши водоема преимущественно происходило накопление продуктов эрозии водосбора и продуктов размыва берегов [Белкина, 2015], в результате в ДО в этой части водохранилища к моменту формирования устойчивого абразионного профиля оказались законсервированы существенные объемы углерода, которые, в свою очередь, служат источником выбросов метана.

Таблица 2

Физико-химические условия, содержание метана в воде над осадком (ВНО) и донных отложениях (ДО), эмиссия метана в Выгозерском водохранилище

№ станции	Глубина станции, м	Объект	Горизонт отбора, см	Местонахождение станции, описание осадков	t, °C	Eh, mv	pH	d, г/мл	Пористость, por	Содержание CH ₄ , мг/л	Эмиссия, мгCH ₄ /(м ² · сут)	
											по ГАРЬКУША и др., 2016]	по Фику
1706	14	ВНО	0–30	Юго-восточный район	6,7	–*	6,63	–	–	0,17·10 ⁻²	14,16	2,27
		ДО	1–2	Коричневый плотный ил	–	–75	7,84	1,02	0,95	0,27		
			11–12	Коричневый плотный ил	–	59	7,01	1,06	0,95	0,61		
1715	16	ВНО	0–30	Центральный район	9,4	–	6,59	–	–	0,75·10 ⁻³	6,75	1,13
		ДО	1–2	Коричневый ил	–	8	7,56	1,02	0,96	0,13		
			11–12	Коричневый ил	–	64	7,14	1,06	0,91	1,09		
			21–22	Коричневый ил	–	35	6,96	1,09	0,9	1,17		
1721	23,5	ВНО	0–30	Северный район	6,7	–	6,87	–	–	0,96·10 ⁻³	6,36	1,05
		ДО	1–2	Черный жидкий ил	–	75	6,88	1,01	0,95	0,13		
			11–12	Черный жидкий ил	–	11	6,50	1,07	0,88	0,29		

Примечание. * Исследования не проводились.

Таблица 3

Химический состав ДО Выгозерского водохранилища

Химический состав ДО	Юго-восточный район, ст. 1706		Центральный район, ст. 1715			Северный район, ст. 1721	
	Горизонт отбора, см		Горизонт отбора, см			Горизонт отбора, см	
	1–2	11–12	1–2	11–12	21–22	1–2	11–12
мгО ₂ /л	0,2	3,8	1,0	3,8	2,0	1,9	3,7
C, %	18,3	19,8	18,4	19,4	18,8	17,8	17,1
ППП, %	44,0	44,8	46,1	43,4	41,0	40,4	34,6
N _{орг} , %	0,27	0,76	0,82	0,78	0,60	0,86	0,68
N(NH ₄), %	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007
P _{мин} , %	0,15	0,12	0,17	0,10	0,08	0,16	0,12
P _{общ} , %	0,21	0,17	0,21	0,14	0,12	0,21	0,16
C/N	79	30	26	29	36	24	29
C/P	221	297	224	363	407	217	281
S, %	0,09	0,10	0,12	0,16	0,07	0,14	0,20
Fe, %	12,62	6,63	18,87	6,99	6,66	10,51	7,25
Mn, %	–	–	1,69	0,60	0,48	0,37	0,34
ChlA, мкг/г	198	131	194	155	137	227	110
ChlB, мкг/г	20	17	26	25	31	54	19
ChlC, мкг/г	28	31	47	42	50	111	28
Fe _{орг} , мкг/г	325	190	300	235	189	343	171
ФК, %	1,350	–	0,440	0,207	–	0,594	0,317
ГК, %	0,770	–	1,788	0,567	–	1,868	1,148
ФК/ГК	1,8	–	0,2	0,4	–	0,3	0,3

На всех исследованных станциях наблюдалась отчетливая закономерность между распределением $S_{орг}$, концентрацией метана и гранулометрическим составом ДО: с увеличением в осадках мелких фракций содержание $S_{орг}$ и CH_4 увеличивалось. Максимальные концентрации газа обнаружены в осадках глубоководной центральной части, с преобладающим содержанием мелких частиц фракций и повышенным содержанием ОВ (см. табл. 2). Полученные данные согласуются с данными литературы, так в восстановленных осадках оз. Байкал содержание метана выше в более мелкозернистых фракциях ДО (преимущественно алевритовой и пелитовой размерности). Увеличение концентрации газа наблюдалось в направлении пески – алевриты сильнопесчаные и песчаные – алевриты глинисто-песчаные и песчано-глинистые – алевриты глинистые. В этом же направлении увеличивалось и количество ОВ [Гарькуша и др., 2019].

В более восстановленных осадках северного района содержание метана минимальное как в поверхностных (1–2 см), так и в подповерхностных (11–12 см) слоях. ДО окрашены в черный цвет (черный цвет осадков, по-видимому, обусловлен наличием в них сульфидов металлов). Сверху вниз по колонке

нейтральные условия среды сменялись слабокислыми, значения Eh закономерно уменьшались. Содержание $S_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{мин}$, Fe ниже, чем в других районах водохранилища, вглубь ила их концентрации также снижались. Причиной относительно низкого содержания метана в ДО этого района являлась выраженная конкуренция метанообразования и сульфатредукции. Разнообразные по составу сернистые органические соединения (лигнин, металмеркаптан, диметилсульфид, тиофенол и др.), являющиеся источником сульфата для сульфатредукторов, поступают в этот район водохранилища со сточными водами ЦБК [Лозовик, 2015] и частично осаждаются на дне. Также снижению метаногенеза способствовало образование дополнительного сероводорода при гниении ОВ и более интенсивное протекание анаэробного метаноокисления сообществом сульфатредуцирующих бактерий и метанотрофных архей, о чем свидетельствует специфический запах разлагающейся органики и повышенная доля серы в ДО, по сравнению с другими районами водохранилища.

Концентрация метана в поверхностном слое (1–2 см) всех изученных осадков на два-три порядка больше, чем в надиловой воде. Такая зависимость свидетельствует об активной диффузии

метана, обусловленной градиентом концентрации на границе вода – дно, что согласуется с данными, полученными при исследовании других водных объектов [Федоров и др., 1999; Дзюбан, 2002; Гарькуша и др., 2014; Ломов и др., 2018; Гречушникова и др., 2019; Гарькуша, Федоров, 2020].

Величина потока метана из ДО в воду прямо пропорциональна его концентрации в верхнем слое ДО (рис. 2). Расчеты по [Гарькуша и др., 2016] показали, что суммарная эмиссия метана из ДО Выгозерского водохранилища составила 11,4 т/сут. Максимум потока метана из ДО обнаружен в юго-восточной части – 14,16 мгCH₄/(м² · сут). В центральной части скорость эмиссии газа – 6,75 мгCH₄/(м² · сут). Минимальная скорость потока метана на границе дно – вода обнаружена в северной части водохранилища – 6,36 мгCH₄/(м² · сут). Согласно расчету эмиссии метана (по модели Фика) поток газа из ДО в воду для всего водоема составил 1,85 т/сут. Он, также как по модели [Гарькуша и др., 2016], выше в юго-восточной части – 2,27 мгCH₄/(м² · сут). В центральной части скорость потока равна 1,13 мгCH₄/(м² · сут). Минимальный поток газа отмечен в осадках северной части водохранилища – 1,05 мгCH₄/(м² · сут).

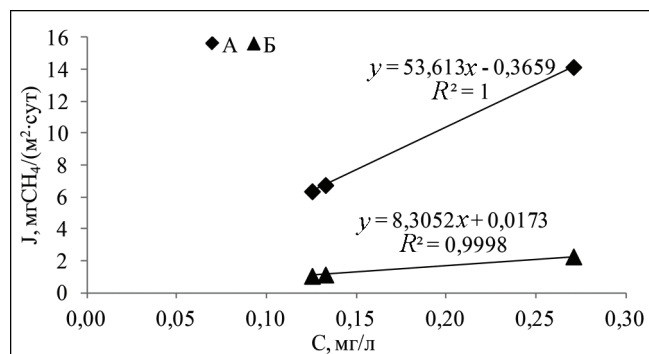


Рис. 2. Зависимость величины потока метана (J , мгCH₄/(м² · сут): А – по формуле [Гарькуша и др., 2016]; Б – по модели Фика от его концентрации (C) в верхнем слое ДО, мг/л, в Выгозерском водохранилище

Fig. 2. Dependence of methane flow values, mgCH₄/(m² · day): А – by the formula of [Garkusha et al., 2016]; Б – by the Fick's model, on its concentration in the upper layer of bottom sediments, mg/l, in the Vygozero reservoir

Полученные нами данные согласуются с данными литературы. Так, значения диффузионных потоков метана на границе ДО – вода для ряда северных водоемов, в мгCH₄/(м² · сут): Rzeszów Reservoir (Польша) 0,16–35,04; Wilcza Wola Reservoir (Польша) 0,16–2,24; Tuusulanjärvi Lake (Финляндия) – 72; Postilampi Lake (Финляндия) – 104,96; Soiviojärvi

Lake (Финляндия) – 8,64; Takajärvi Lake (Финляндия) – 4,8; Luminakajärvi Lake (Финляндия) – 27,04; Ranuajärvi Lake (Финляндия) – 76; Lokka Reservoir (Финляндия) – 0,48; Porttipahta Reservoir (Финляндия) – 24,96; Bled Lake (Словения) – 35,2; Orta Lake (Италия) – 2,08–117,92; Stechlin Lake (Германия) – 0,8–3,2 [Gruga-Rokosz, Tomaszek, 2015; Huttunen et al., 2006].

Разница между расчетами по модели Фика и [Гарькуша и др., 2016], по-видимому, составляет пузырьковую эмиссию метана – 9,55 т/сут, т. е. около 84% от общей эмиссии CH₄. По разным данным вклад пузырьковой эмиссии метана оценивается от 13 до 85%. Пузырьковый транспорт обеспечивает существенно более быстрый перенос метана, чем диффузия, и его необходимо учитывать в расчетах [Саломатин и др., 2014; Langenegger et al., 2019; McGinnis et al., 2006; Judd, 2003]. Однако следует отметить, что авторы модели [Гарькуша и др., 2016] в экспериментах устанавливали камеры на небольших глубинах (0,25–0,35 м), а в нашем исследовании глубины составляли 14–23,5 м, и полученные расчетные данные скорости потока метана из ДО по модели Гарькуши могут быть завышены.

ВЫВОДЫ

Распределение содержания метана в верхних слоях ДО Выгозерского водохранилища неравномерно. В поверхностном слое осадков самая высокая концентрация газа обнаружена на юго-востоке – 0,27 мг/л, в устьевой зоне рек, несущих ОБ болотного характера и с высоким содержанием детрита в отложениях. В северном районе водохранилища, где расположен Сегежский ЦБК, конкуренцию метаногенезу составляет активная сульфатредукция – содержание метана минимально как в поверхностном, так и в подповерхностном слое. Вглубь ила концентрация CH₄ повышается на всех исследованных станциях, максимум отмечен в центральном районе в слоях 11–12 и 21–22 см (1,09–1,17 мг/л, соответственно).

Концентрация газа в поверхностном (1–2 см) слое осадков изученных станций на два-три порядка больше, чем в надильовой воде, что указывает на поступление метана из донных отложений в водную толщу. Эмиссия метана отложениями Выгозерского водохранилища составила 11,4 т/сут, по [Гарькуша и др., 2016], и 1,85 т/сут, по уравнению Фика. Скорость поступления CH₄ со дна более значительна в юго-восточной части Выгозерского водохранилища.

Благодарности. Авторы благодарны сотрудникам аналитической лаборатории ИЛ и аналитического центра ИГ ЦКП КарНЦ РАН за сотрудничество в выполнении анализа метана ДО и ВНО, серы и гранулометрического состава ДО. Работа выполнена в рамках Госзадания ИВПС КарНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ариунушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1982. 490 с.
- Белкина Н.А. Донные отложения Выгозерского водохранилища // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях / под ред. Н.Н. Филатова. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 247–256.
- Белкина Н.А. Ретроспективная оценка состояния донных отложений Выгозерского водохранилища // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 3. С. 270–279.
- Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Оценка общего объема, эмиссии и окисления метана в воде и донных отложениях Черного моря // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. № 12-2(102). С. 6–13.
- Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Расчет элементов баланса метана в водных экосистемах Азовского моря и Мирового океана на основе эмпирических формул // Метеорология и гидрология. 2016. № 6. С. 48–58.
- Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Андреев Ю.А., Михайленко О.А. Метан в воде и донных отложениях озера Байкал // Водные ресурсы. 2019. Т. 46. № 5. С. 511–522.
- Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Пространственно-временные закономерности распределения содержания метана в водохранилищах // Геополитика и экогеодинамика регионов. 2014. Т. 10. № 1. С. 450–466.
- Гречушников М.Г., Ломова Д.В., Ломов В.А., Кременецкая Е.Р., Ефимова Л.Е., Репина И.А. Эмиссия метана на границах «вода – донные отложения» и «вода – атмосфера» в слабопроточном долинном водохранилище. Научные проблемы оздоровления российских рек и пути их решения: сб. науч. трудов. 2019. С. 327–331.
- Гречушников М.Г., Школьный Д.И. Оценка эмиссии метана водохранилищами России // Водное хозяйство России. 2019. № 2. С. 58–71.
- Дзюбан А.Н. Метан в донных отложениях Череповецкой зоны Рыбинского водохранилища и оценка его микробиологической трансформации и эмиссии // Гидробиологический журнал. 2009. Т. 45. № 6. С. 36–42.
- Дзюбан А.Н. Метан и микробиологические процессы его трансформации в воде верхневолжских водохранилищ // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 1. С. 68–78.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Лозовик П.А. Выгозерское водохранилище // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях / под ред. Н.Н. Филатова. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 227–241.
- Ломов В.А., Гречушников М.Г., Репина И.А., Степаненко В.М., Казанцев В.С., Артамонов А.Ю. Эмиссия метана с поверхности водохранилищ // Третьи виноградовские чтения. Грани гидрологии: сб. докладов Международной науч. конференции памяти Ю.Б. Виноградова / под ред. О.М. Макарьевой. 2018. С. 401–405.
- Малахова Т.В., Малахова Л.В., Будников А.А., Иванова И.Н. Пространственно-временная изменчивость содержания метана в Севастопольской бухте и его эмиссии в атмосферу // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2020. № 3. С. 73–80.
- Озера Карелии: справочник / под ред. Н.Н. Филатова, В.И. Кухарева. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. 464 с.
- Потахин М.С., Белкина Н.А., Слуковский З.И., Новицкий Д.Г., Морозова И.В. Изменение донных отложений Выгозера в результате многофакторного антропогенного воздействия // Общество. Среда. Развитие. 2018. № 3(48). С. 107–117.
- РД 52.24.511-2013. Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов н/Д: Гидрохим. ин-т, 2013. 19 с.
- РД 52.24.512-2012. Объемная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов н/Д: Гидрохим. ин-т, 2012. 23 с.
- Саломатин А.С., Юсупов В.И., Верецагина О.Ф., Черных Д.В. Акустическая оценка концентрации метана в водной толще в областях его пузырьковой разгрузки // Акустический журнал. 2014. Т. 60. № 6. С. 638–644.
- Стрелецкая И.Д., Лейбман М.О., Кизяков А.И., Облогов Г.Е., Васильев А.А., Хомутов А.В., Дворников Ю.А. Подземные льды и их роль в формировании воронки газового выброса на полуострове Ямал // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2017. № 1. С. 91–99.
- Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища: распределение и биогеохимические особенности образования // Деп. в ВИНТИ РАН 02.06.99. № 1756-В-99. Ростов н/Д, 1999. 82 с.
- Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л. Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020. Т. 53. № 6. С. 39–748.
- Черницына С.М., Мамаева Е.В., Ломакина А.В., Погодаева Т.В., Галачянц Ю.П., Букин С.В., Пименов Н.В., Хлыстов О.М., Земская Т.И. Структура микробных сообществ в донных отложениях Посольской Банки, озеро Байкал // Микробиология. 2016. Т. 85. № 6. С. 672–680.
- Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments, *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, vol. 26, iss. 11, p. 1237–1248, DOI: 10.1002/esp.261.
- Deemer R., Harrison A., Li S., Beaulieu J., Delsontro T. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis, *BioScience*, 2016, vol. 66, no. 11, p. 949–964.
- Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P. et al. Changes in atmospheric constituents and in Radiative Forcing, *Asses. Report of the IPCC*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007, p. 129–217.
- Gruca-Rokosz R., Tomaszek J.A. Methane and Carbon Dioxide in the Sediment of a Eutrophic Reservoir: Production Pathways and Diffusion Fluxes at the Sediment – Water Interface, *Water Air Soil Pollut.*, 2015, vol. 226:16, DOI: 10.1007/s11270-014-2268-3.

- Hakanson L., Jansson M. Principles of lake sedimentology, Berlin, 1983, 316 p.
- Huttunen J.T., Väisänen T.S., Hellsten S.K., Mertikainen P.J. Methane fluxes at the sediment – water interface in some boreal lakes and reservoirs, *Boreal Environmental Research*, 2006, no. 11, p. 27–34.
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, R.K. Pachaur, L.A. Meyer (eds.), IPCC, Geneva, Switzerland, 151 p.
- Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed, *Geo-Marine Letters*, 2003, vol. 23, no. 34, p. 47–154, DOI: 10.1007/s00367-003-0136-z.
- Langenegger T., Vachon D., Donis D., McGinnis D.F. What the bubble knows: Lake methane dynamics revealed by sediment gas bubble composition, *Limnology and Oceanography*, 2019, vol. 64, p. 1526–1544, DOI: 10.1002/lno.11133.
- Lima I.B.T., Ramos F.M., Bambace L.A.W., Rosa R.R. Methane Emissions from Large Dams as Renewable Energy Resources: A Developing Nation Perspective, *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change*, 2008, no. 13, p. 193–206, DOI: 10.1007/s11027-007-9086-5.
- Lorenzen C.J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations, *Limnology and Oceanography*, 1967, vol. 12, no. 2, p. 343–346.
- Louis V.L., Kelly C.A., Duchemin E., Rudd J.W.M., Rosenberg D.M. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate, *Bioscience*, 2000, vol. 50, p. 766–775.
- McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wüest A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, 2006, vol. 111, no. 9, C09007, DOI: 10.1029/2005JC003183.
- Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, 1994, no. 37.
- Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, 2010, no. 52.
- Wise D.L., Houghton G. The diffusion coefficient of ten slightly soluble gases in water of 10–60°C, *Chemical Engineering Science*, 1966, vol. 21, no. 11, p. 999–1010.

Поступила в редакцию 21.05.2021

После доработки 01.03.2022

Принята к публикации 13.05.2022

EMISSION OF METHANE FROM BOTTOM SEDIMENTS OF THE VYGOZERO RESERVOIR

I.V. Morozova¹, N.A. Belkina², M.S. Potakhin³, E.V. Gatalskaya⁴

^{1–4} Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, sediment research group

¹ Junior Scientific Researcher; e-mail: irinamorozova1502@gmail.com

² Head of the group, D.Sc. in Geography; e-mail: bel110863@mail.ru

³ Senior Scientific Researcher, PhD in Geography; e-mail: mpotakhin@mail.ru

⁴ Junior Scientific Researcher; e-mail: katusha9210@yandex.ru

The paper presents the results of studying the distribution of methane in near-bottom waters and bottom sediments in different parts of the Vygozero reservoir, which were identified in accordance with the morphology of the basin and various conditions of bottom sediments formation: South-Eastern area, former flooded bogs, river mouths and the Bobrovoe Lake; Central area, i. e. the Vygozero Lake before flooding; and the Northern region in which currents are influenced by the Segezha River, and which is affected by waste waters from the Segezha Pulp and Paper Mill.

It was found that the methane content in the Vygozero reservoir is comparable to the data for other temperate water bodies. The non-uniform gas distribution is shown (from $0,75 \cdot 10^{-3}$ to $1,7 \cdot 10^{-3}$ mg/l in bottom water and from 0,1 to 1,2 mg/l in bottom sediments). The highest concentrations were recorded in the South-Eastern region, and the minimum in the Northern region, which is determined by both qualitative composition of organic matter (the fulvate humus in the South-Eastern region, in contrast to the predominance of humic acids in other regions, as well as the higher sulfur content in the sediments of the Northern region) and thermal conditions (the warmer shallow South-Eastern region).

The rate of gas inflow from bottom sediments varied from 6,36 to 14,16 mgCH₄/(m²·day) depending on the region: the maximum was recorded in the South-Eastern part, and the minimum in the Northern part of the reservoir. The total methane flux from bottom sediments was more than 11 tons/day. We proved that the spatial heterogeneity of methane distribution in the reservoir depends on the morphology of the basin, the uneven distribution of river runoff and actual anthropogenic load, and is also largely determined by the history of the reservoir, namely, the burial of organic matter of different genesis during the formation of a new reservoir bed after its flooding.

Keywords: greenhouse gases, methane concentration, methane flow at the water-bottom boundary

Acknowledgments. The authors are grateful to the staff of the analytical laboratory of the Forest Research Institute and the analytical center of the Institute of Geology of the Center for Collective Use, the RAS Karelian Scientific Center, for their cooperation in the analysis of bottom sediments methane and over-silt water, sulfur, and particle size distribution of bottom sediments. The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Water Problems of the North of the RAS Karelian Scientific Center.

REFERENCES

- Arinushkina E.V. *Rukovodstvo po himicheskomu analizu pochv* [Manual for Chemical Analysis of Soils], Moscow, Moscow State University Publ., 1982, 490 p. (In Russian)
- Belkina N.A. [Bottom sediments of the Vygozero reservoir], *Kрупнейшие озера-водохранилища Северо-западной европейской территории России: современное состояние и изменении экосистем при климатических и антропогенных воздействиях* [The largest lakes-reservoirs in north-western European Russia: actual state and ecosystem changes under climatic and anthropogenic impacts], N.N. Filatov (ed.), Petrozavodsk, Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences Publ., 2015, p. 247–256. (In Russian)
- Belkina N.A. Retrospective assessment of bottom sediment condition in the Vygozero reservoir], *Water Resources*, 2014, vol. 41, no. 3, p. 270–279.
- Blott S.J., Pye K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments, *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, vol. 26, iss. 11, p. 1237–1248, DOI: 10.1002/esp.261.
- Chernitsyna S.M., Mamaeva E.V., Lomakina A.V., Pogodaeva T.V., Galach'yants Y.P., Bukin S.V., Khlystov O.M., Zemskaya T.I., Pimenov N.V. Phylogenetic diversity of microbial communities in the Posolsk Bank bottom sediments, Lake Baikal, *Mikrobiology*, 2016, vol. 85, no. 6, p. 672–680.
- Deemer R., Harrison A., Li S., Beaulieu J., Delsontro T. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis, *BioScience*, 2016, vol. 66, no. 11, p. 949–964.
- Dzjuban A.N. Metan v donnyh otlozhenijah Cherepoveckoj zony Rybinskogo vodохранилища i ocenka ego mikrobiologicheskoy transformacii i emissii [Methane in bottom sediments of the Cherepovets zone of the Rybinsk reservoir and the assessment of its microbiological transformation and emission], *Gidrobiologicheskij zhurnal*, 2009, vol. 45, no. 6, p. 36–42. (In Russian)
- Dzjuban A.N. Methane and the microbiological processes of its transformation in the water of the Upper Volga reservoirs, *Water Resources*, 2002, vol. 29, no. 1, p. 61–71.
- Fedorov Ju.A., Tambieva N.S., Gar'kusha D.N., Horoshevskaja V.O. *Metan v vode i donnyh otlozhenijah Rybinskogo vodохранилища: raspredelenie i biogeohimicheskie osobennosti obrazovaniya* [Methane in water and bottom sediments of the Rybinsk reservoir: distribution and biogeochemical characteristics of its formation], Rostov-on-Don, Institute for Scientific and Technical Information Publ., 1999, no. 1756-V-99, 82 p. (In Russian)
- Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P. et al. Changes in atmospheric constituents and in Radiative Forcing, *Asses. Report of the IPCC*, Cambridge University Press., Cambridge, 2007, p. 129–217.
- Gar'kusha D.N., Fedorov Y.A., Tambieva N.S. Computing the methane cycle elements in the aquatic ecosystems of the Sea of Azov and the World Ocean based on empirical formulae, *Russian Meteorology and Hydrology*, 2016, vol. 41, no. 6, p. 410–417.
- Gar'kusha D.N., Fedorov Y.A., Tambieva N.S., Andreev Y.A., Mikhailenko O.A. Methane in water and bottom sediments of Lake Baikal, *Water Resources*, 2019, vol. 46, no. 5, p. 726–737.
- Garkusha D.N., Fyodorov Yu.A. Ocenka obshhego ob'ema, emissii i okisleniya metana v vode i donnyh otlozhenijah Chernogo morja [Estimation of the total volume, emission and oxidation of methane in water and bottom sediments of the Black Sea], *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal*, 2020, no. 12-2 (102), p. 6–13. (In Russian)
- Gar'kusha D.N., Fedorov Ju.A., Tambieva N.S. Prostranstvenno-vremennye zakonomernosti raspredeleniya sodержaniya metana v vodохранилищah [Spatial-temporal patterns of methane distribution in reservoirs], *Geopolitika i ekogeodinamika regionov*, 2014, vol. 10, no. 1, p. 450–466. (In Russian)
- Grechushnikova M.G., Lomova D.V., Lomov V.A., Kremeneckaja E.R., Efimova L.E., Repina I.A. [Emission of methane at “water – bottom sediments” and “water – atmosphere” boundaries in a low-flow valley reservoir], *Nauchnye problemy ozdorovleniya rossijskikh rek i puti ih resheniya. Sbornik nauchnyh trudov* [Scientific problems of Russian rivers restoration and ways to solve them. Collection of scientific papers], 2019, p. 327–331. (In Russian)
- Grechushnikova M.G., Shkol'nyj D.I., Ocenka emissii metana vodохранилищami Rossii [Estimation of methane emission from reservoirs of Russia], *Vodnoe hozyajstvo Rossii*, 2019, no. 2, p. 58–71. (In Russian)
- Gruca-Rokosz R., Tomaszek J.A. Methane and Carbon Dioxide in the Sediment of a Eutrophic Reservoir: Production Pathways and Diffusion Fluxes at the Sediment – Water Interface, *Water Air Soil Pollut*, 2015, vol. 226:16, DOI: 10.1007/s11270-014-2268-3.
- Hakanson L., Jansson M. *Principles of lake sedimentology*, Berlin, 1983, 316 p.
- Holodov V.A., Yaroslavceva N.V., Farkhodov Y.R., Yashin M.A., Ivanov A.L., Lazarev V.I., Iliyn B.S., Philippova O.I., Volikov A.B. Optical properties of the extractable organic matter fractions in typical chernozems of long-term field experiments, *Eurasian Soil Science*, 2020, vol. 53, no. 6, p. 39–748.
- Huttunen J.T., Väisänen T.S., Hellsten S.K., Mertikainen P.J. Methane fluxes at the sediment–water interface in some boreal lakes and reservoirs, *Boreal Environmental Research*, 2006, no. 11, p. 27–34.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report*, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)], IPCC, Geneva, Switzerland, 151 p.
- Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed, *Geo-Marine Letters*, 2003, vol. 23, no. 3–4, p. 147–154, DOI: 10.1007/s00367-003-0136-z.
- Langenegger T., Vachon D., Donis D., McGinnis D.F. What the bubble knows: Lake methane dynamics revealed by sediment gas bubble composition, *Limnology and Oceanography*, 2019, vol. 64, iss. 4, p. 1526–1544, DOI: 10.1002/lno.11133.
- Lein A.Ju., Ivanov M.V. *Biogeoхимический цикл метана в океане* [Biogeochemical cycle of methane in the ocean], Moskva, Nauka Publ., 2009, 576 p. (In Russian)
- Lima I.B.T., Ramos F.M., Bambace L.A.W., Rosa R.R. Methane Emissions from Large Dams as Renewable Energy Resources: A Developing Nation Perspective, *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change*, 2008, no. 13, p. 193–206, DOI: 10.1007/s11027-007-9086-5.
- Lomov V.A., Grechushnikova M.G., Repina I.A., Stepanenko V.M., Kazancev V.S., Artamonov A.Ju. [Emission of methane from the surface of reservoirs], *Tret'i vinogradovskie chtenija. Grani gidrologii. Sbornik докладов mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii pamjati vydajushhegosja russkogo gidrologa Jurija Borisovicha Vinogradova* [Third Vinogradov readings. Facets of hydrology. Collection of reports of the international scientific conference in memory of the outstanding Russian hydrologist Yuri Borisovich Vinogradov], O.M. Makar'eva (ed.), 2018, p. 401–405. (In Russian)
- Lorenzen C.J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations, *Limnology and Oceanography*, 1967, vol. 12, no. 2, p. 343–346.
- Louis V.L., Kelly C.A., Duchemin E., Rudd J.W.M., Rosenberg D.M. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate, *Bioscience*, 2000, vol. 50, no. 9, p. 766–775.
- Lozovik P.A. [Vygozero reservoir], *Krupnejshie ozeravodohranilishha Severo-zapada evropejskoj territorii Rossii: sovremennoe sostojanie i izmenenij ekosistem pri klimaticeskikh i antropogennyh vozdeystvijah* [The largest lakes-reservoirs in north-western European Russia: actual state and ecosystem changes under climatic and anthropogenic impacts], N.N. Filatov (ed.), Petrozavodsk, Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences Publ., 2015, p. 227–241. (In Russian)
- Malahova T.V., Malahova L.V., Budnikov A.A., Ivanova I.N. Prostranstvenno-vremennaja izmenchivost' soderzhanija metana v Sevastopol'skoj buhte i ego jemissii v atmosferu [Spatio-temporal dynamics of methane content in the Sevastopol Bay and its emissions to the atmosphere], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2020, no. 3, p. 73–80. (In Russian)
- McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wüest A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, 2006, vol. 111, no. 9, p. C09007, DOI: 10.1029/2005JC003183.
- Ozera Karelii. Spravochnik* [Lakes of Karelia. Handbook], N.N. Filatov, V.I. Kuharev (eds.), Petrozavodsk, Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences Publ., 2013, 464 p. (In Russian)
- Potahin M.S., Belkina N.A., Slukovskij Z.I., Novickij D.G., Morozova I.V. Izmenenie donnyh otlozhenij Vygozera v rezul'tate mnogofaktornogo antropogennogo vozdeystvija [Changes in bottom sediments of Vygozero as a result of multifactorial anthropogenic impact], *Obshchestvo. Sreda. Razvitie*, 2018, no. 3 (48), p. 107–117. (In Russian)
- RD 52.24.511-2013, *Massovaja dolja metana v donnyh otlozhenijah. Metodika izmerenij gazohromatograficheskimi metodami s ispol'zovaniem analiza ravnovesnogo para* [Guidance document 52.24.511-2013, Mass fraction of methane in bottom sediments. Gas chromatographic measurement technique using equilibrium vapor analysis], Rostov-on-Don, Hydrochemical Institute, 2013, 19 p. (In Russian)
- RD 52.24.512-2012, *Ob'emnaja koncentracija metana v vodah. Metodika izmerenij gazohromatograficheskimi metodami s ispol'zovaniem analiza ravnovesnogo para* [Guidance document 52.24.512-2012, Volumetric concentration of methane in waters. Gas chromatographic measurement technique using equilibrium vapor analysis], Rostov-on-Don, Hydrochemical Institute, 2012, 23 p. (In Russian)
- Salomatin A.S., Yusupov V.I., Vereshchagina O.F., Chernykh D.V. An acoustic estimate of methane concentration in a water column in regions of methane bubble release, *Acoustical Physics*, 2014, vol. 60, no. 6, p. 671–677.
- Scientific Assessment of Ozone Depletion, 1994*, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, 1994, no. 37.
- Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2010*, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, 2010, no. 52.
- Streleckaja I.D., Lejbman M.O., Kizjakov A.I., Oblogov G.E., Vasil'ev A.A., Homutov A.V., Dvornikov Ju.A. Podzemnye l'dy i ih rol' v formirovanii voronki gazovogo vybrosa na poluostrove Jamal [Ground ice and its role in the formation of gas-emission crater in the Yamal Peninsula], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2017, no. 2, p. 91–99. (In Russian)
- Wise D.L., Houghton G. The diffusion coefficient of ten slightly soluble gases in water of 10–60°C, *Chemical Engineering Science*, 1966, vol. 21, no. 11, p. 999–1010.

Received 21.05.2021

Revised 01.03.2022

Accepted 13.05.2022