

СЕЗОННЫЕ И СУТОЧНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОДЕРЖАНИЯ И ПОТОКОВ МЕТАНА В ЭСТУАРИИ РЕКИ ЧЕРНОЙ (КРЫМ)

Т.В. Малахова¹, А.А. Будников², И.Н. Иванова³, А.И. Мурашова⁴

^{1,4} Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, отдел радиационной и химической биологии

^{2,3} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики моря и вод суши

¹ Ст. науч. сотр., канд. биол. наук; e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

² Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук; e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

³ Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук; e-mail: ivair@yandex.ru

⁴ Вед. инженер; e-mail: alenamyra@mail.ru

Эстуарии являются важными источниками поступления метана (CH_4) в атмосферу. Оценки эмиссии этого парникового газа необходимы для определения его вклада в глобальный атмосферный бюджет. В работе рассматриваются результаты измерения временной динамики концентрации CH_4 и его эмиссии на границе вода – воздух в эстуарии реки Черной, подверженном воздействию сейшевых волн. Гидрохимические исследования в комплексе с гидрофизическими измерениями при помощи мультипараметрического зонда RCM 9 LW (Aanderaa) проводились в зимний, весенний и летний сезоны 2021 г. Показаны высокая скорость и широкий диапазон изменения концентрации CH_4 в воде эстуария реки Черной, в суточном масштабе времени, соответствовавшие динамике зарегистрированных волновых процессов. Рассчитанные периоды колебаний гидрологических параметров составили 45, 19–21, 14–17 и 9 мин. Тенденция изменения концентрации CH_4 согласовывалась с изменением солёности: пресным водам соответствовали более высокие значения CH_4 , морским – более низкие. Наиболее сильная связь получена между значениями концентрации CH_4 и температурой воды ($R = 0,61$), а также содержанием растворенного кислорода ($R = -0,61$). Рассчитанный поток CH_4 с поверхности воды в атмосферу для различных сезонов находился в диапазоне от 71 до 1680 мкмоль/м² в сут. Балансовые оценки показали, что время оборота растворенного метана в эстуарии реки Черной, рассчитанное как отношение содержания метана в 1 м³ к сумме его потоков из дна и в атмосферу, для выбранных условий не превышает одного дня. Показано, что высокая скорость и широкий диапазон изменения концентрации CH_4 в районах, подверженных волновым процессам, и закономерности таких изменений имеют высокую значимость в контексте оценки потоков метана в атмосферу.

Ключевые слова: эмиссия метана, гидрология эстуария, временные колебания концентрации CH_4 , сейшевые колебания

DOI: 10.55959/MSU0579-9414-5-2022-6-27-39

ВВЕДЕНИЕ

Оценка эмиссии природных парниковых газов является одним из важных вопросов в контексте проблемы глобального потепления климата [Bousquet et al., 2006]. Значительная вариабельность содержания метана в прибрежных зонах и эстуариях отмечается не только в пространственном распределении, но также и во временном. В течение года концентрация метана в прибрежных мелководных районах и его потоки в атмосферу могут меняться на несколько порядков [Borges et al., 2018; Малахова и др., 2020], а районы, подверженные приливно-отливным и волновым процессам, могут характеризоваться суточными ритмами содержания метана в воде и его потоков из дна и с поверхности воды в атмосферу [Sturm et al., 2017]. В связи с этим региональные исследования динамики изменений содержания метана в различных временных масштабах и его потоков с поверхности воды имеют высокую значимость для

глобальной задачи оценки вклада морского метана в общий бюджет парниковых газов.

Исследования содержания метана в поверхностном слое воды Севастопольской бухты показали, что во все сезоны в кутовой части бухты наблюдались повышенные концентрации, которые осенью достигали 200 нмоль/л [Малахова и др., 2020]. Такое распределение типично для акваторий эстуарного типа, к которым относится Севастопольская бухта. Считается, что для мелководных районов на содержание метана в воде значительное влияние могут оказывать его потоки из донных осадков [Borges et al., 2018; Малахова и др., 2020]. Однако исследования содержания метана в донных осадках показали, что максимальные концентрации определены в центральной части бухты, тогда как в месте впадения реки значения были на несколько порядков ниже во все сезоны [Малахова и др., 2018]. Это свидетельствует о том, что высокие концентрации

метана в воде кутовой части бухты могут быть обусловлены поступлением воды реки Черной.

Весной 2020 г. в эстуарной зоне реки Черной ловушечным методом были проведены измерения концентрации метана в воде и донных осадках, а также потоков флюидной метановой разгрузки из дна на четырех станциях вдоль градиента солености [Малахова, Мурашова, 2022]. Показано, что концентрация метана в толще донных осадков и флюидные потоки на солоноватоводных станциях были на два порядка ниже по сравнению с пресноводными. Диапазон средних концентраций метана в воде на исследованных станциях весной 2020 г. изменялся от 285 для самой мористой станции до 813 нмоль/л – для пресноводной. В воде отмечен колебательный характер изменения концентраций метана, что предположительно было связано с волновыми процессами в эстуарии.

Цель работы заключалась в оценке содержания метана в воде и его потоков в атмосферу в сезонном и суточном масштабах времени в эстуарии реки Черной, подверженной воздействию волновых процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились в феврале, марте, апреле, июне и июле 2021 г. (табл. 1). В апреле на девяти станциях вдоль градиента солености было определено пространственное распределение CH_4 . На станции с координатами 44°35'45,94 с. ш. и 33°36'32,61 в. д., расположенной приблизительно в 1,5 км от места впадения реки в бухту, был проведен мониторинг сезонной и суточной динамики изменения концентрации и эмиссии CH_4 в комплексе с гидрологическими измерениями (рис. 1).

По химическому составу вода реки Черной относится к гидрокарбонатному классу кальциевой группы ($\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) средней (0,3–0,5 г/л), иногда повышенной (>0,5–1,0 г/л) минерализации, слабощелочному (pH 6,8–8,5) типу [Орехова и др., 2018]. Концентрации минеральных форм азота и фосфора, измеренные весной 2020 г. на исследованной станции, составили NO_2^- – 29, NO_3^- – 682, NH_4^- – 130, H_2PO_4^- – 127 мкг/л [Малахова, Мурашова, 2022].

Таблица 1

Гидрологические параметры и концентрации CH_4 в воде на исследованной станции в эстуарии реки Черной в феврале, марте, июне и июле 2021 г.

Дата	S , ‰	O_2 , мг/л	V , см/с	NTU	T , °C	Максимальный перепад уровня, м	CH_4 , нмоль/л
02.02	$\frac{8,1 \pm 1,3}{5,1-10,7}$	$\frac{8,3 \pm 0,1}{8,1-8,7}$	$\frac{15 \pm 11}{0,6-41,4}$	$\frac{98 \pm 22}{45-184}$	$\frac{9,5 \pm 0,1}{9,2-9,7}$	0,50	$\frac{414 \pm 48}{350-505}$
15.03	$\frac{9,6 \pm 2,1}{4,9-14,9}$	$\frac{13,5 \pm 1,4}{8,3-15,8}$	$\frac{5,1 \pm 3,9}{0,3-22,9}$	$\frac{7 \pm 3}{3-26}$	$\frac{8,5 \pm 0,4}{7,5-9,1}$	0,20	$\frac{440 \pm 41}{375-526}$
25.03	$\frac{8,7 \pm 1,4}{6,1-13,6}$	$\frac{10,9 \pm 0,5}{9,7-12,8}$	$\frac{8,6 \pm 5,3}{0,3-29,9}$	$\frac{14 \pm 7}{5-44}$	$\frac{7,8 \pm 0,2}{7,4-8,5}$	0,40	$\frac{672 \pm 86}{469-818}$
08.06	$\frac{12,7 \pm 1,0}{9,2-14,8}$	$\frac{4,9 \pm 0,4}{3,9-5,9}$	$\frac{8,7 \pm 5,8}{0,3-25,2}$	$\frac{27 \pm 7}{14-63}$	$\frac{21,5 \pm 0,5}{20,2-22,7}$	0,38	$\frac{1132 \pm 41}{805-1359}$
23.07	$\frac{6,5 \pm 1,5}{4,0-11,1}$	$\frac{5,3 \pm 0,4}{4,3-6,1}$	$\frac{6,4 \pm 3,9}{0,6-19,0}$	$\frac{17 \pm 7}{8-57}$	$\frac{24,2 \pm 0,5}{23,3-25,7}$	0,20	$\frac{720 \pm 33}{636-792}$

Примечание. В числителе – среднее значение $\pm$ среднеквадратическое отклонение; в знаменателе – диапазон величин.

Электропроводность воды σ , температура T , содержание растворенного кислорода O_2 , скорость течения V , мутность Tu измерялись с помощью мультипараметрического зонда RCM 9 LW (Aanderaa). Точности измерений T , σ , Tu и O_2 составляли 0,02°C, 0,02 мСм/см, 0,4 NTU (в международных единицах мутности) и 0,25 мг/л соответственно. Зонд был установлен при помощи штатива на дно реки, так что датчики находились на расстоянии около 0,5 м от дна. Время экспозиции составило от

2,5 до 4,5 часов. Периоды колебаний гидрологических параметров определялись путем анализа временных рядов данных с помощью быстрого Фурье-преобразования.

Отбор проб для последующего газохроматографического определения содержания CH_4 производился в моменты достижения минимального и максимального уровней воды в реке, после которых происходила смена направления движения водного потока. Уровень воды в реке отслеживал-

ся при помощи измерительной линейки, закрепленной на дне. Пробы отбирались в двух повторностях с поверхности воды в виаллы объемом 25 мл с добавлением ингибирующего реагента (КОН) согласно методу фазово-равновесной дегазации [Большаков, 1987]. Содержание CH_4 измерялось газохроматографически в ЦКП «Спектрометрия и Хроматография» ФИЦ ИнБЮМ на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой. Параметры хроматографической системы были следующими: температура испарителя – 120°C , температура колонки – 50°C , тем-

пература детектора – 200°C , газ-носитель – азот. Ошибка определения содержания метана не превышала 7%.

Расчет эмиссии метана из воды в атмосферу F проводился по методике [Wanninkhof, 2014] согласно уравнению:

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

где k – коэффициент скорости обмена; – наблюдаемые концентрации растворенного метана в поверхностном слое воды; C_{eq} – равновесная концентрация CH_4 в поверхностном слое морской воды с атмосферным воздухом.



Рис. 1. Карта-схема района работ в эстуарии реки Черной. На врезке столбцами отмечены концентрации CH_4 на станциях (точки) вдоль градиента солености в эстуарии: в мае 2020 г. (белые столбцы), в феврале 2021 г. (черные столбцы) и апреле 2021 г. (серые столбцы). Звездой обозначена станция, на которой проводился мониторинг суточной динамики гидрологических параметров

Fig. 1. Schematic map of the study area in the estuary of the Chernaya River. In the inset, columns indicate CH_4 concentrations at stations (points) along the salinity gradient in the estuary: in May 2020 (white columns), February 2021 (black columns), and April 2021 (gray columns). The star denotes the station at which the daily dynamics of hydrological parameters was monitored

Коэффициент скорости обмена k зависит от скорости ветра, приземной температуры и солености воды и рассчитывался по уравнению:

$$k = 0,31u^2\sqrt{660/S_c}, \quad (2)$$

где u – скорость ветра (м/с), S_c – число Шмидта, рассчитанное как

$$S_c = 2039,2 - 120,31T + 3,4209T^2 - 0,40437T^3, \quad (3)$$

где T – *in situ* температура воды на поверхности (К).

Время оборота метана в воде эстуария рассчитывалось как отношение содержания метана в 1 м^3 к сумме его потоков из дна $F_{\text{sed}_{\text{CH}_4}}$ и в атмосферу $F_{\text{air}_{\text{CH}_4}}$:

$$T = \frac{V_{\text{CH}_4}}{F_{\text{sed}_{\text{CH}_4}} - F_{\text{air}_{\text{CH}_4}}}. \quad (4)$$

Для расчетов были взяты потоки флюидной метановой разгрузки из донных осадков $F_{\text{sed}_{\text{CH}_4}}$, которые были получены ловушечным методом для ст. 3 весной 2020 г. (методика и полученные результаты подробно описаны в статье [Малахова, Мурашова, 2022]).

Флюидные потоки рассчитывали, как отношение объема поступившего в ловушку газа за время экспозиции ловушки по формуле:

$$F_{\text{sed}_{\text{CH}_4}} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{ST}, \quad (5)$$

где $Fsed_{CH_4}$ – поток флюидной разгрузки CH_4 (ммоль/м² · сут); V_{CH_4} – объем CH_4 (ммоль); S – площадь сечения ловушки ($1,3 \cdot 10^{-3}$ м²); T – время экспозиции (0,21 сут).

Объем газа рассчитывался по формуле:

$$V_{CH_4} = (C_{2CH_4} - C_{1CH_4}) V_{inst}, \quad (6)$$

где C_{2CH_4} – концентрация CH_4 в конечный момент (моль/л); C_{1CH_4} – концентрация CH_4 в начальный момент (моль/л); V_{inst} – объем ловушки (1 л).

Для определения суммы скоростей процессов продукции и окисления метана был поставлен инкубационный эксперимент. Пробы отбирались в двух повторностях аналогично отбору для определения концентрации метана в воде без добавления ингибирующего реагента (КОН) и хранились в лаборатории при температуре, максимально близкой к температуре воды во время их отбора. Концентрация метана в пробе определялась с шагом 2–5 дней, время экспозиции составило от 10 до 12 дней. Скорость роста/уменьшения концентрации метана в пробе рассчитывалась как разница между концентрацией в первый и последний день экспозиции.

Различия между соответствующими гидрологическими параметрами и концентрациями CH_4 , полученными в ходе серии экспедиций, были оценены статистически. Для этого данные были проверены на нормальность распределения и затем проведен анализ вариации (ANOVA). Для оценки влияния измеренных физико-химических факторов на концентрацию CH_4 был проведен корреляционный анализ с помощью программного обеспечения Statistica.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В апреле 2021 г. было исследовано пространственное распределение CH_4 на девяти станциях в эстуарии реки Черной вдоль градиента солености от солоноватоводного района в месте впадения реки в бухту до пресноводного на расстоянии около 1,5 км от места впадения (см. рис. 1). Как и для данных, полученных в мае 2020 г., показано увеличение концентрации метана в воде в направлении от устья к истоку реки с концентрационным максимумом в точке между станциями 3 и 4 [Малахова, Мурашова, 2022]. В апреле 2021 г. концентрация CH_4 в воде на наиболее мористой станции составила 232 нмоль/л, тогда как максимальная концентрация CH_4 была равна 1019 нмоль/л (см. рис. 1). В зонах эстуарного типа, к которым можно отнести и экосистему устьевой части реки Черной, биогеохимические процессы трансформации веществ и формиро-

вание определенного гидрохимического режима локализуются в активных зонах, получивших название геохимических барьерных зон. Как показано в работе [Орехова и др., 2018], предполагаемая граница зоны биогеохимического барьера реки Черной находится на расстоянии 1,2 км от места впадения в бухту вверх по течению. Концентрационный максимум, обнаруженный в апреле 2021 г. в районе станции 3, может быть связан с попаданием станции в область биогеохимического барьера реки Черной, отложением большей части взвешенного материала и интенсивными процессами его биodeградации.

Временная динамика гидрологических параметров и CH_4 . Для мониторинговых исследований временной динамики гидрологических параметров из четырех выполненных в 2020 г. станций, расположенных в эстуарии реки Черной, была выбрана станция 3, где во время тестовых зондирований наблюдался максимальный диапазон измеренных гидрологических значений. Изменение параметров (S , O_2 , NTU и концентрации CH_4) на этой станции в различные сезоны 2021 г. представлено на рис. 2, диапазоны измеренных значений – в табл. 1.

Наибольшие амплитуды колебаний солености S (9,5–10‰) были зарегистрированы 15 марта, наименьшие (5,6‰) – 2 февраля и 8 июня (см. табл. 1). Содержание растворенного кислорода O_2 больше всего изменялось 15 марта (7,5 мг/л), меньше всего – 2 февраля. Максимальное среднее значение содержания O_2 было получено 15 марта, минимальное – 8 июня. Наиболее значительные изменения скорости течения наблюдались в феврале, ее среднее значение в это время составило 15 ± 11 см/с (при разбросе 0,6–41,4 см/с). Из особенностей изменения концентрации примесей следует отметить, что самые малые значения NTU были получены 15 марта, когда наблюдалось наибольшее значение содержания O_2 . Изменения температуры в целом соответствуют дневным и сезонным особенностям.

Также наблюдались моменты остановки и дальнейшей смены направления поверхностного течения реки Черной.

Диапазон средних значений концентрации CH_4 в воде за весь период наблюдений находился в пределах от 414 до 1132 нмоль/л в феврале и июне соответственно (см. табл. 1). Наибольший размах концентрации CH_4 в течение одной выполненной станции получен в июле. Установлен рост средних значений концентрации CH_4 , а также смещение диапазонов в сторону больших величин с февраля по июнь и их значительное снижение в июле (см. рис. 2).

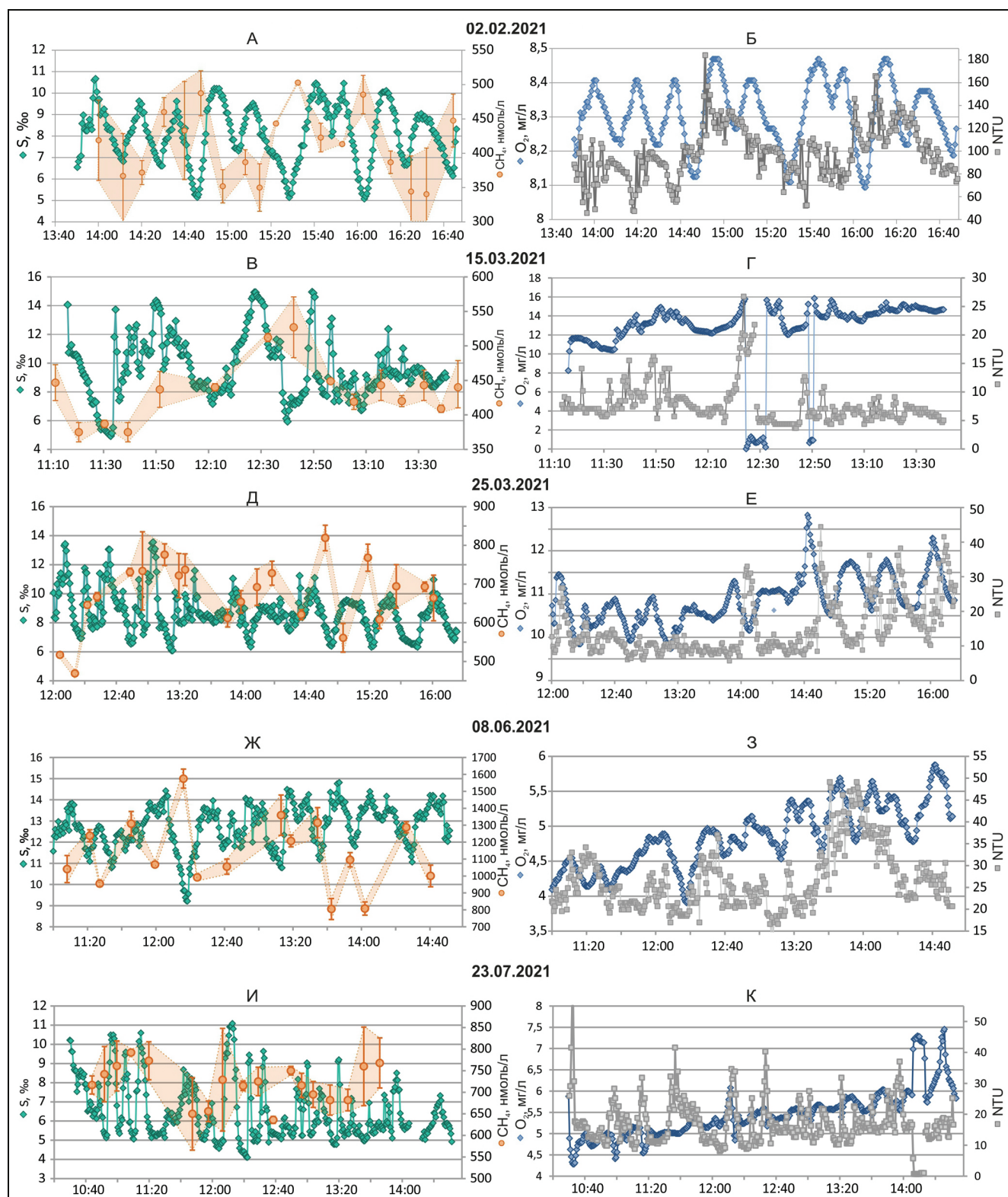


Рис. 2. Изменение солёности S , концентрации CH_4 , концентрации кислорода O_2 и мутности NTU в воде эстуария реки Черной 2 февраля (А; Б), 15 марта (Б; Г) и 25 марта (Д; Е) 2021 г.
Засечками показано стандартное отклонение значений концентрации CH_4

Fig. 2. Changes in salinity S , concentration of CH_4 , concentration of dissolved oxygen O_2 and turbidity NTU in the estuary of the Chernaya River on February 2 (A; Б), on March 15 (Б; Г), on March 25 (Д; Е), 2021.
The standard deviation of the CH_4 concentration values is shown by ticks

Поток метана с поверхности воды в атмосферу был рассчитан для соответствующей температуры воды, солености и скорости ветра. Насыщение метаном поверхностного слоя воды на исследованной станции достигало $21 \cdot 10^3\%$, а рассчитанные средние значения эмиссии в атмосферу за весь период наблюдений лежали в диапазоне от 71 до

1680 $\text{мкмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{сут.}$ 15 марта и 08 июня скорость ветра составляла 2 и 1 м/с соответственно (рис. 4), поэтому рассчитанные потоки были незначительными, несмотря на высокие значения концентрации 8 июня. Диапазоны изменчивости концентрации CH_4 в воде и его эмиссии в атмосферу в эстуарии реки Черной для различных сезонов в 2021 г. показаны на рис. 3.

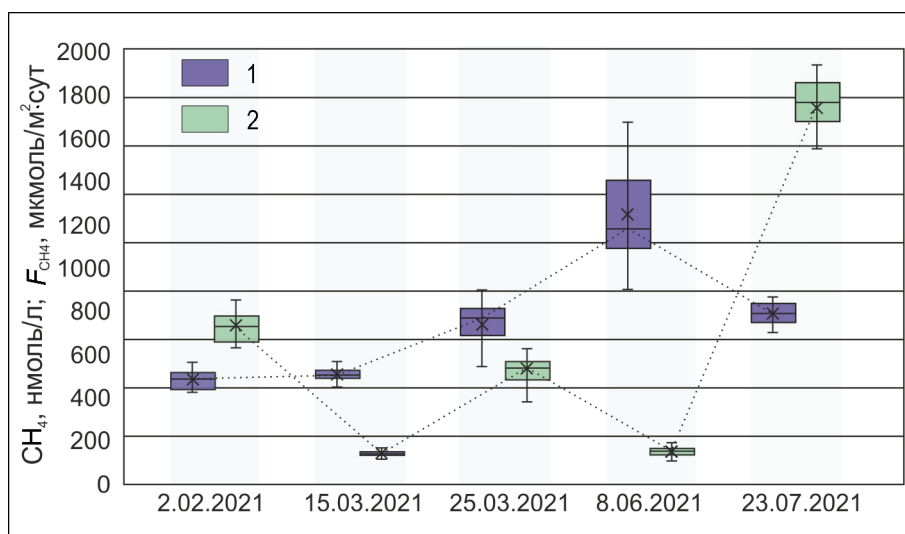


Рис. 3. Диапазоны изменчивости концентрации CH_4 в воде (1) и его эмиссии в атмосферу (2) в эстуарии реки Черной для различных сезонов в 2021 г.

Fig. 3. Ranges of CH_4 concentration variability in water (1) and its emissions into the atmosphere (2) in the estuary of the Chernaya River for different seasons in 2021

Волновые процессы в эстуарии. В результате проведенных измерений весной и летом 2021 г. были получены длительные записи изменения гидрологических параметров воды в реке Черной и отслежены изменения уровня воды. В целом временная динамика изменений гидрологических параметров T , S , O_2 и концентрации примесей NTU в воде исследованной станции хорошо описывается гармонической функцией. Проведенный анализ временных рядов данных с помощью быстрого Фурье-преобразования позволил выделить колебания с различными периодами. Наиболее часто за время измерений в феврале, марте, июне и июле для гидрологических параметров встречаются периоды колебаний 45, 19–21, 14–17 и 9 мин, для колебаний уровня воды чаще всего повторялись периоды 40 и 20 мин.

На рис. 4 представлены диаграммы изменения скорости и направления течения в эстуарии реки Черной для всех измерений, а также скорости и направления ветра. Периодичность колебаний скорости течения была наиболее сильно выражена 2 февраля и 25 марта. Хорошо прослеживалось течение вверх по реке и обратно в сторону моря. Смена направления течения соответствовала минимальным и максимальным значениям колебаний уровня

воды. Влияние ветра на периодичность колебаний не было отмечено, поэтому в данном случае можно не рассматривать сгонно-нагонный механизм возбуждения волновых процессов.

Выделенные периоды колебаний гидрологических параметров воды хорошо совпадают с расчетными периодами баротропных сейш 48; 22; 16; 10; 6 мин для модельных бассейнов, имеющих характерные размеры Севастопольской бухты, которые приводятся в [Манилюк и др., 2020]. Достаточно часто при колебаниях уровня встречался период 30–32 мин, а для параметров воды более длительные периоды колебаний – 54 мин и 1,2 часа (вероятно, относятся к сейшевым колебаниям всего Черного моря в целом) [Манилюк, 2018].

Некоторое расхождение с результатами в приведенных работах вероятнее всего связано с тем, что измерения проводились в устьевой части реки Черной, а не в самой бухте. Ранее в литературе авторам не встречалось описание сейшевых колебаний в самой реке выше по течению от места ее впадения в Севастопольскую бухту и в зоне биогеохимического барьера, хотя наблюдаемые колебания уровня в этой области достаточно существенны по сравнению с глубиной и составили 1,5–50 см. Максимальные колебания уровня 40–50 см были получены 2 февраля 2021 г. Следует

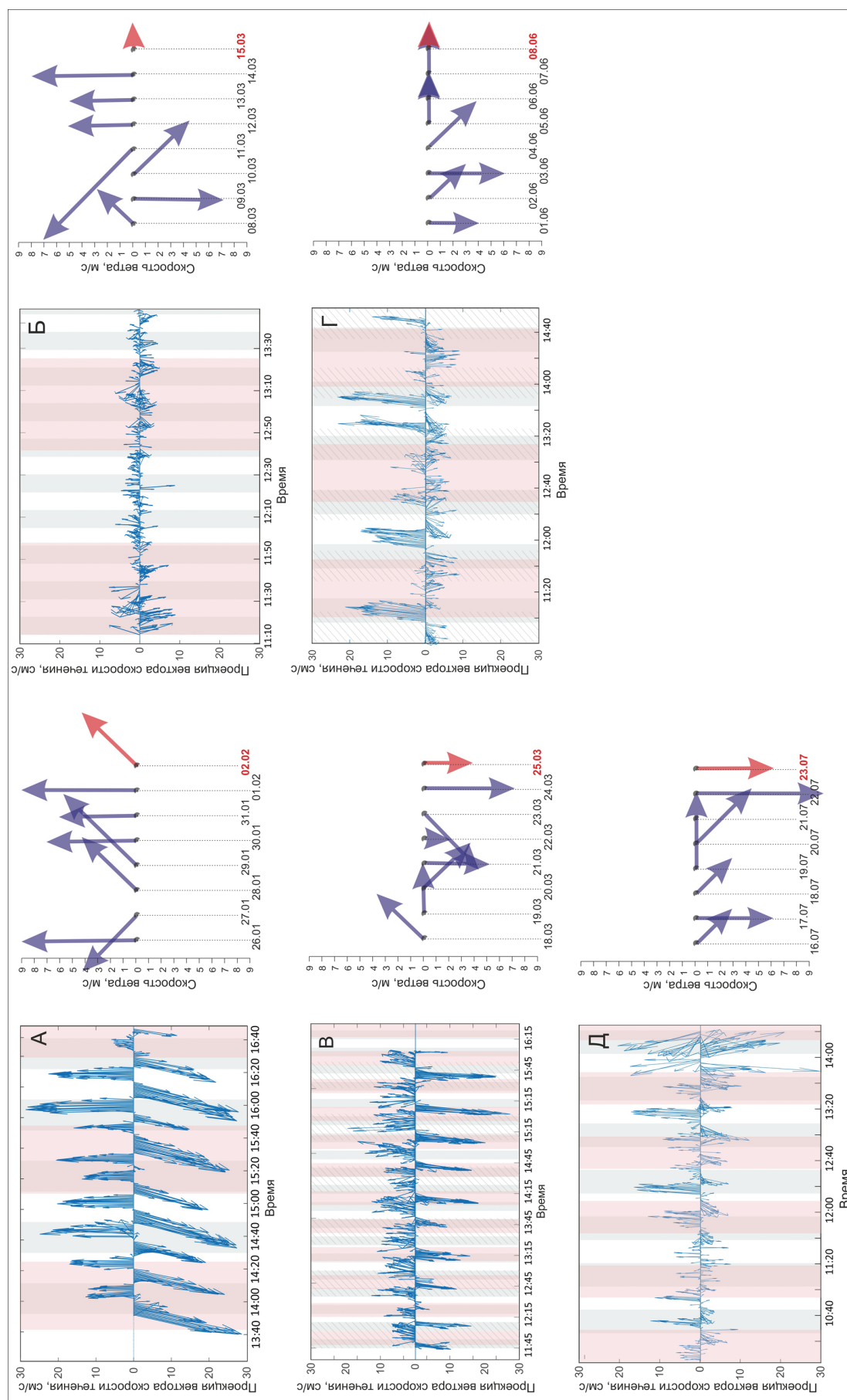


Рис. 4. Диаграммы изменения скорости и направления течения, а также скорости ветра в эстуарии реки Черной в 2021 г.: 2 февраля (А); 15 марта (Б); 25 марта (В); 8 июня (Г) и 23 июля (Д). Длина вектора соответствует модулю горизонтальной составляющей скорости течения, угол относительно оси X показывает направление течения.

Тонированные области соответствуют периодам колебаний, рассчитанным с помощью быстрого Фурье-преобразования по результатам измерения скорости течения

Fig. 4. Diagrams of the current speed and direction changes in the estuary of the Chernaya River in 2021: February 2 (A), March 15 (B), March 25 (B), June 8 (G), July 23 (D). The vector length corresponds to the modulus of the horizontal component of the current speed; the angle relative to the X axis indicates the direction of the current. The shaded areas correspond to the periods of oscillation calculated using the FFT based on the current speed measurements

отметить, что если сейшсы с периодом 50 мин и амплитудой 3–4 см в центральной части Севастопольской бухты наблюдаются достаточно часто [Горячкин и др., 2002], то натурные данные о низкочастотных колебаниях и значительных амплитудах колебаний уровня (40–50 см) вблизи вершинной части Севастопольской бухты практически отсутствуют.

При средней глубине реки 2 м колебания уровня амплитудой 50 см являются значимыми в отношении поступления метана из дна в воду. Как было показано, уменьшение гидростатического давления может приводить к интенсификации потоков растворенных газов и провоцированию пузырьковой разгрузки. Во время мониторинга на станции 3 не было зарегистрировано пузырьковых газовыделений, однако их наличие не исключено на верхних по течению реки станциях в летний сезон.

Влияние волновых процессов в эстуарии на содержание CH_4 в воде. Концентрация растворенного CH_4 , так же как и гидрологические параметры в воде эстуария, изменялась волнообразно (см.

рис. 2). Частота отбора проб воды для определения концентрации CH_4 соответствовала изменению уровня воды в реке. Однако, как показали данные мультипараметрического зонда, период колебаний уровня воды не всегда совпадал с периодом изменения солёности. На рис. 2 видно, что тенденция изменения концентрации CH_4 согласовывалась с изменением солёности: пресным водам соответствовали более высокие значения CH_4 , морским – более низкие. Коэффициенты детерминации между концентрацией CH_4 и солёностью воды, а также другими гидрологическими параметрами для всего периода исследований представлены в табл. 2. Наиболее сильная связь получена между значениями концентрации CH_4 , температурой воды и содержанием растворенного кислорода: для температуры и CH_4 эта связь положительная ($R = 0,61$), для кислорода и CH_4 – отрицательная ($R = -0,61$). Между содержанием растворенного кислорода и температурой воды закономерно получена обратная зависимость ($R = -0,86$; см. табл. 2).

Таблица 2

Корреляционная матрица концентрации метана в воде (C_{CH_4}) и гидрологических параметров за весь период наблюдений ($n = 87$)

	C_{CH_4} в воде, нмоль/л	O_2 , мг/л	Мутность, NTU	V , см/с	T , °C	S , ‰
C_{CH_4} в воде, нмоль/л	–					
O_2 , мг/л	–0,61	–				
Мутность, NTU	–0,35	–0,13	–			
V , см/с	–0,29	0,04	0,51	–		
T , °C	0,61	–0,86	–0,22	–0,30	–	
S , ‰	0,40	–0,05	–0,02	–0,03	0,00	–

Диапазон значений эмиссии метана в атмосферу за весь исследованный период составил 71–1680 мкмоль/ $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$. Эти значения попадают в интервал от 3 до 68 955 мкмоль/ $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$, который был продемонстрирован в обзорной работе по различным водным объектам, в том числе и эстуарным районам [Ortiz-Llorente, Alvarez-Cobelas, 2012]. Значения потоков в нашей работе получены расчетным методом с учетом величины концентрации CH_4 в поверхностном слое воды, солёности, температуры воды и скорости ветра (см. раздел «Материалы и методы исследования»). Как показано в работе [Wanninkhof, 2014], основным фактором, влияющим на величину потока, является скорость ветра. Очевидно, что изменения в скорости течения воды также являются важным фактором, определяющим эмиссию метана. В работе [Sturm et al., 2017] показано, что измеренный при помощи ловушек поток метана был наименьшим после

высоких приливов, когда скорость течения в этой системе была наименьшей, тогда как в середине прилива и непосредственно перед отливом, когда скорость течения была наивысшей, потоки CH_4 были самыми высокими. Доминирующей причиной турбулентности на поверхности воды в эстуарных районах является ее течение, сравнительно меньший вклад вносит турбулентность, создаваемая ветром [Borges et al., 2018; Beaulieu et al., 2014]. Сумма этих двух процессов определяет коэффициент переноса газа и, как следствие, величину потока на границе раздела вода – воздух. Это следует учитывать в дальнейших исследованиях при оценке потоков парниковых газов в атмосферу в районах, подверженных приливо-отливным или интенсивным волновым эффектам, так как истинный поток с учетом скорости течения в русле может оказаться значительно выше расчетных величин.

Баланс CH_4 в эстуарии. Концентрация CH_4 в воде зависит от суммы процессов его поступления и оттока. В мелководных распресненных водоемах приток метана в воду происходит преимущественно за счет диффузии из донных осадков, также продукция метана может происходить непосредственно в толще воды. Отток обусловлен процессами микробного потребления и эмиссии метана в атмосферу с поверхности воды. Как правило, скорости микробных процессов образования и окисления метана значительно ниже скоростей диффузии из дна и эмиссии в атмосферу. Это было подтверждено серией инкубационных экспериментов, поставленных с пробами воды, отобранными 21 апреля и 8 июня. Результаты продемонстрировали различную динамику изменения концентраций CH_4 в течение инкубационного периода (рис. 5). В апреле для всех

без исключения отобранных проб в течение девяти дней экспозиции концентрации снизились относительно изначальных. Это свидетельствует о том, что в комплексе микробных процессов метанового цикла, протекающих в воде в этот период, преобладали процессы его окисления. Тогда как в июне, напротив, в трех пробах из четырех отобранных концентрации CH_4 за время экспозиции выросли и только в одной снизились (см. рис. 5). Увеличение концентрации CH_4 в пробах указывает на то, что скорость продукции метана превышала скорости его потребления. Максимальная скорость снижения концентрации составила $36 \text{ нмоль/л} \cdot \text{сут}$ (21 апреля, время 11:25), а максимальный рост – $15 \text{ нмоль/л} \cdot \text{сут}$ (8 июня, время 14:27), что на три и более порядка ниже по сравнению со скоростями диффузии из дна и эмиссии в атмосферу.

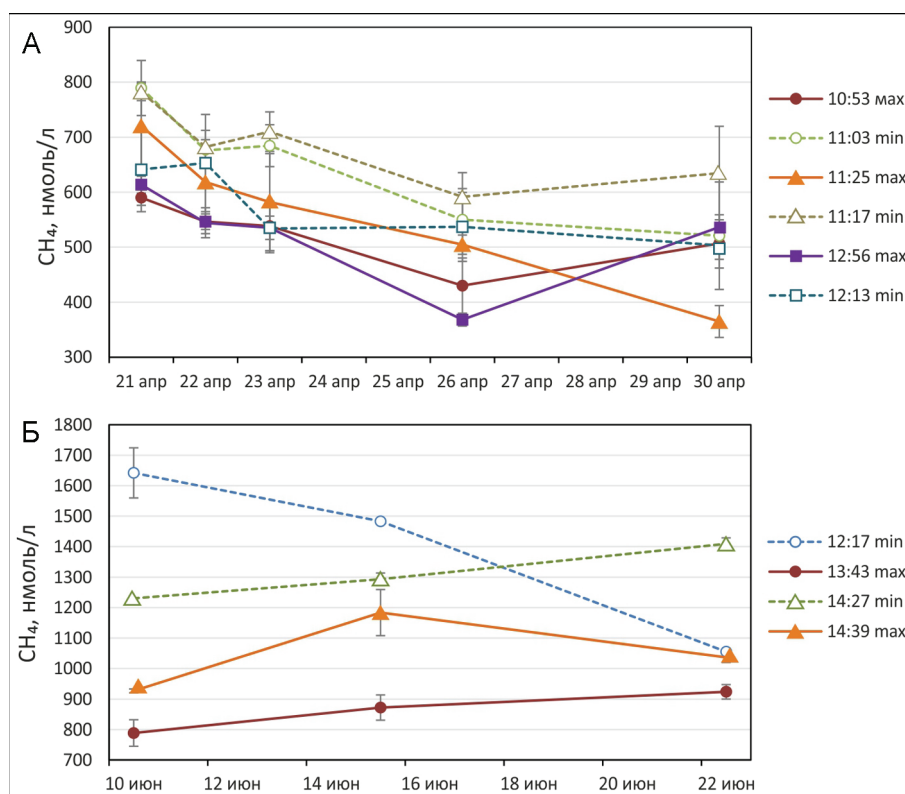


Рис. 5. Изменение концентрации CH_4 в воде в течение инкубационных экспериментов: А – шесть образцов, отобранных 21 апреля, время экспозиции – 10 дней; Б – четыре образца, отобранные 8 июня, время экспозиции – 12 дней

Fig. 5. Changes in the concentration of CH_4 in water during incubation experiments: А – six samples taken on April 21, exposure time 10 days; Б – four samples taken on June 8, exposure time 12 days

На рис. 6 изображена диаграмма различных состояний системы, которые зависят от двух динамических параметров: притока метана из дна и оттока в процессе эмиссии в атмосферу. Для графического представления были рассчитаны потоки метана в атмосферу для различных скоростей ветра при концентрации CH_4 в воде 672 нмоль/л ,

равной среднему значению для 25 марта 2021 г. Поток из дна был принят равным $4 \text{ ммоль/м}^2 \cdot \text{сут}$, полученный для станции 3 в мае 2020 г. [Малахова, Мурашова, 2022].

Положительная область диаграммы иллюстрирует условия, при которых вода в эстуарии реки Черной при заданных параметрах будет пополняться

метаном, отрицательная – обедняться. Из диаграммы видно, что потоки компенсируют друг друга при скорости ветра около 10 м/с (см. рис. 6). Показано, что время оборота растворенного метана в эстуа-

рии реки Черной, рассчитанное как отношение содержания метана в 1 м³ к сумме его потоков из дна и в атмосферу, для выбранных условий не превышает одних суток (см. рис. 6).

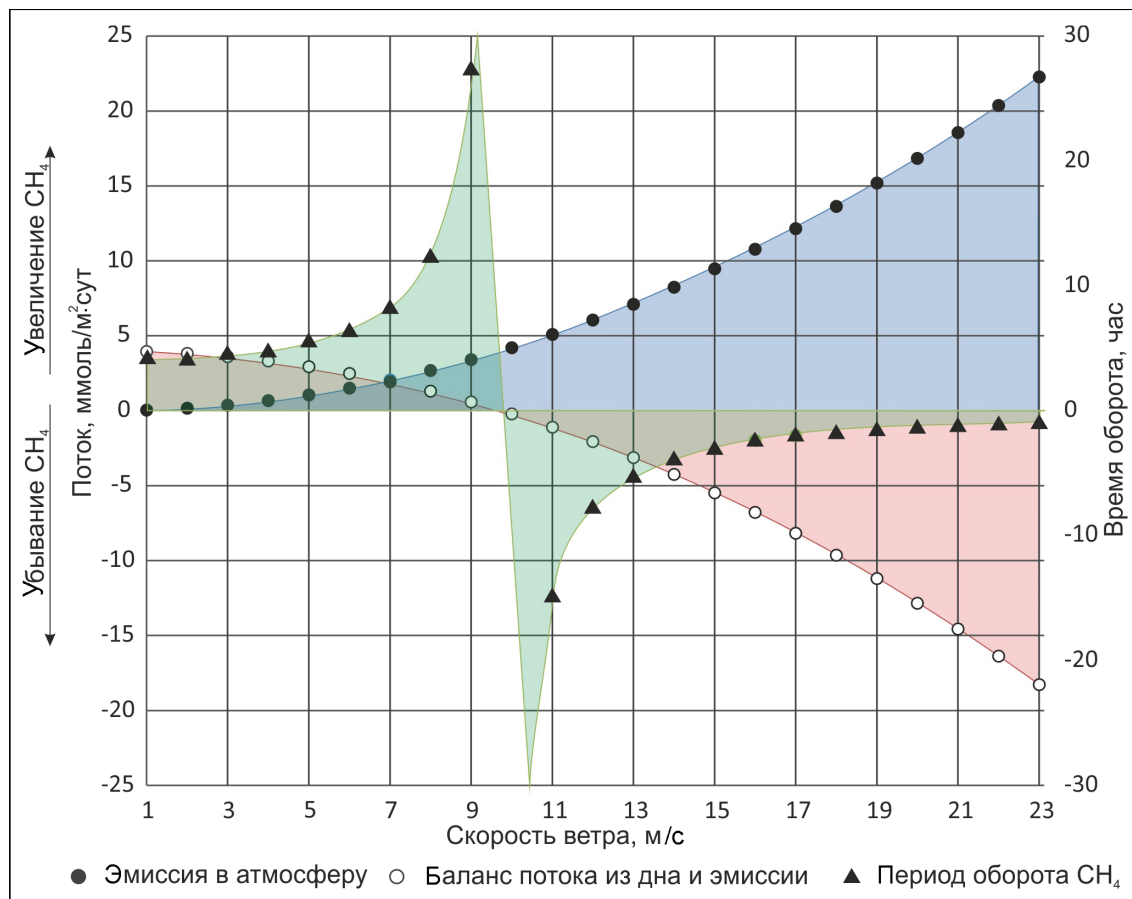


Рис. 6. Диаграмма балансовой оценки потоков метана и времени оборота метана в воде в результате оттока или притока в эстуарии реки Черной в зависимости от скорости ветра

Fig. 6. Diagram of the balance estimate of methane fluxes and the time of methane turnover in water as a result of outflow or inflow in the estuary of the Chernaya River depending on the wind speed

ВЫВОДЫ

Результаты многочасовых измерений концентрации метана и гидрологических параметров воды (соленость S , температура T , содержание растворенного кислорода O_2 , скорость течения V , мутность Tu) в зоне смешения речных и морских вод в различные сезоны 2021 г. показали значительный размах средних значений параметров как за исследованный период, так и в течение отдельных серий измерений. Диапазоны средних значений составили: для концентрации CH_4 в воде 411–1132 нмоль/л, солёности 6,5–12,7‰, растворенного кислорода 4,9–10,9 мг/л; мутности 7–98 NTU, скорости течения 5,1–15,2 см/с. Проведенный анализ временных рядов гидрологических данных с помощью быстрого Фурье-преобразования позволил выделить колебания с различными периодами, среди которых наи-

более часто встречались 45, 19–21, 14–17 и 9 мин. Колебания уровня воды соответствовали периодам около 40 и 20 мин.

Пространственное распределение метана на исследованных станциях имело типичный эстуарный характер и согласовывалось с изменением солёности воды: солоноватоводным станциям соответствовали более высокие значения CH_4 , морским – более низкие. Суточная динамика изменения концентрации растворенного в воде CH_4 , как и гидрологических параметров, имела колебательный характер. Наиболее тесная связь получена между значениями концентрации CH_4 и температурой воды ($R = 0,61$), а также содержанием растворенного кислорода ($R = -0,61$).

Рассчитанный поток CH_4 с поверхности воды в атмосферу для различных сезонов находился в диа-

пазоне от 71 до 1680 мкмоль/м² · сут. Балансовые оценки показали, что время оборота растворенного метана в эстуарии реки Черной, рассчитанное как отношение содержания метана в 1 м³ к сумме его потоков из дна и в атмосферу, для выбранных условий не превышает одних суток.

Показано, что высокая скорость и широкий диапазон изменения концентрации СН₄ в районах, подверженных волновым процессам, и за-

кономерности таких изменений имеют высокую значимость в контексте оценки потоков метана в атмосферу. Полученные авторами результаты показывают, что для проведения работ по изучению эмиссии метана в атмосферу в таких высоко динамичных районах, как эстуарии рек, необходим подход, учитывающий пространственные и временные вариаций его концентрации и потоков.

Благодарность. Работа выполнена по теме государственного задания «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем», регистрационный номер 1210315005150-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*. 1987. Т. 27. № 5. С. 861–862.
- Горячкин Ю.Н., Иванов В.А., Репетин Л.А., Хмара Т.В. Сейши в Севастопольской бухте // *Труды Украинского гидрометеорологического института*. Вып. 250. 2002. С. 342–353.
- Малахова Т.В., Мурашова А.И. Флюидная эмиссия метана из донных отложений эстуария реки Черной (Севастопольский регион, Крым) // *Геохимия*. 2022. Т. 67. № 9. С. 872–880.
- 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.
- Малахова Т.В., Канапакский Т.А., Сидоров И.Г., Русанов И.И., Малахова Л.В., Прокурнин В.Ю., Пименов Н.В. Сезонная динамика микробных процессов в донных осадках Севастопольской морской акватории // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 4 (Приложение). С. S21–S29. DOI: 10.1134/S0030157418070031.
- Манилюк Ю.В., Лазоренко Д.И., Фомин В.В. Исследование сейшевых колебаний в смежных бухтах на примере Севастопольской и Карантинной бухт // *Морской гидрофизический журнал*. Т. 36. № 3. 2020. С. 261–276. DOI: 10.22449/0233-7584-2020-3-261-276.
- Манилюк Ю.В. Сейши и тягун в Севастопольской бухте // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2018. № 3. С. 4–12. DOI: 10.22449/2413-5577-2018-3-4-12.
- Орехова Н.А., Медведев Е.В., Овсяный Е.И. Влияние вод реки Черной на гидрохимический режим Севастопольской бухты (Черное море) // *Экологическая без-*
- опасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2018. № 3. С. 84–91. DOI: 10.22449/2413-5577-2018-3-84-91.
- Beaulieu J.J., Smolenski R.L., Christopher T.N., Townsend-Small A., Elovitz M.S. High methane emissions from a midlatitude reservoir draining an agricultural watershed, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol. 48, iss. 19, p. 11100–11108, DOI: 10.1021/es501871g.
- Borges A.V., Speekaert G., Champenois W., Scranton M.I., Gypens N. Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the Southern Bight of the North Sea, *Ecosystems*, 2018, vol. 21, iss. 4, p. 583–599, DOI: 10.1007/s10021-017-0171-7.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J.B., Dlugokencky E.J., Hauglustaine D.A., Prigent C., Werf van der G.R., Peylin P., Brunke E.G., Carouge C., Langenfelds R.L., Lathière J., Papa F., Ramonet M., Schmidt M., Steele L.P., Tyler S.C., White J. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature*, 2006, vol. 443, p. 439–443, DOI: 10.1038/nature05132.
- Ortiz-Llorente M.J., Alvarez-Cobelas M. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 59, p. 328–337, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.031.
- Sturm K., Werner U., Grinham A., Yuan Z. Tidal variability in methane and nitrous oxide emissions along a subtropical estuarine gradient, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, vol. 192, p. 159–169, DOI: 10.1016/j.ECSS.2017.04.027.
- Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited, *Limnology Oceanography: Methods*, 2014, vol. 12, iss. 6, p. 351–362, DOI: 10.4319/lom.2014.12.351.

Поступила в редакцию 07.12.2021

После доработки 05.04.2022

Принята к публикации 13.05.2022

SEASONAL AND DAILY PATTERNS OF METHANE CONTENT AND EMISSION IN THE ESTUARY OF THE CHERNAYA RIVER (CRIMEA)

T.V. Malakhova¹, A.A. Budnikov², I.N. Ivanova³, A.I. Murashova⁴

^{1,4} A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Department of Radiation and Chemical Biology

^{2,3} Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Chair of Physics of Sea and Inland Water

¹ Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Biology; e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

² Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Physics and Mathematics; e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

³ Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Physics and Mathematics; e-mail: ivair@yandex.ru

⁴ Leading Engineer; e-mail: alenamyra@mail.ru

Estuaries are important sources of methane (CH₄) to the atmosphere. Estimates of the emission of this greenhouse gas are necessary to determine its contribution to the global atmospheric budget. The paper discusses the results of measuring the temporal dynamics of CH₄ concentration and its emission at the atmosphere-water boundary in the Chernaya River estuary, influenced by the seiche waves. The hydrochemical studies together with hydrophysical measurements were carried out in 2021 winter, spring and summer seasons using the RCM 9 LW (Aanderaa) multi-parameter sound. High rates and a wide range of daily-measured CH₄ concentration changes in water of the Chernaya River estuary was shown which correspond to the dynamics of recorded wave processes. The calculated periods of hydrological parameters oscillation were 45, 19–21, 14–17 and 9 min. The trend of CH₄ concentration variations was consistent with salinity changes: higher CH₄ values correspond to fresh waters, and lower values to seawaters. The highest correlation was between the values of CH₄ concentration and water temperature ($R = 0,61$), and the content of dissolved oxygen ($R = -0,61$). The calculated CH₄ flux from water surface to the atmosphere for different seasons was in the range from 71 to 1680 μmol/m²·day. Balance estimates showed that the turnover time of dissolved methane in the estuary of the Chernaya River, i. e. the ratio of methane content in 1 m³ to the sum of its fluxes from the bottom and into the atmosphere, did not exceed one day for the selected conditions. It was shown that high rates and a wide range of changes in CH₄ concentration in areas subject to wave processes, as well as the patterns of such changes, are of high importance in the context of assessing methane fluxes into the atmosphere.

Keywords: methane emission, estuary hydrology, temporal dynamics of CH₄ concentration, seiche oscillations

Acknowledgement. The study was carried out under the state task theme “Molismological and biogeochemical bases of the homeostasis of marine ecosystems” (reg. no. 1210315005150-8).

REFERENCES

- Beaulieu J.J., Smolenski R.L., Christopher T.N., Townsend-Small A., Elovitz M.S. High methane emissions from a midlatitude reservoir draining an agricultural watershed, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol. 48, iss. 19, p. 11100–11108, DOI: 10.1021/es501871g.
- Bol'shakov A.M., Egorov A.V. Ob ispolzovanii metodiki fazovo-ravnovesnoj degazatsii pri gazometricheskikh issledovaniyakh [Using of phase-equilibrium degassing in gasometric studies], *Okeanologiya*, 1987, vol. 27, no. 5, p. 861–862. (In Russian)
- Borges A.V., Speeckaert G., Champenois W., Scranton M.I., Gypens N. Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the Southern Bight of the North Sea, *Ecosystems*, 2018, vol. 21, iss. 4, p. 583–599, DOI:10.1007/s10021-017-0171-7.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J.B., Dlugokencky E.J., Hauglustaine D.A., Prigent C., Werf van der G.R., Peylin P., Brunke E.G., Carouge C., Langenfelds R.L., Lathière J., Papa F., Ramonet M., Schmidt M., Steele L.P., Tyler S.C., White J. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature*, 2006, vol. 443, p. 439–443, DOI:10.1038/nature05132.
- Goryachkin Yu.N., Ivanov V.A., Repetin L.A., Khmara T.V. Seishi v Sevastopol'skoi bukhte [Seishes in the Sevastopol Bay], *Trudy Ukrainskogo gidrometeorologicheskogo in-ta*, vyp. 250, 2002, p. 198. (In Russian)
- Malakhova T.V., Kanapatskiy T.A., Sidorov I.G., Rusanov I.I., Malakhova L.V., Proskurnin V.Yu., Pimenov N.V. Seasonal Dynamics of Microbial Processes in Bottom Sediments of the Sevastopol Coastal Area // *Oceanology*, 2018, vol. 58, iss. 6, p. 909–917. DOI: 10.1134/S0001437018070032.
- Malakhova T.V., Malakhova L.V., Budnikov A.A., Ivanova I.N. Prostranstvenno-vremennaya izmenchivost' soderzhaniya metana v Sevastopol'skoi bukhte i ego emissii v atmosferu [Spatio-temporal dynamics of methane content in the Sevastopol Bay and its emission to the atmosphere], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2020, no. 3, p. 73–80, URL: <https://vestnik5.geogr.msu.ru/jour/article/view/674>. (In Russian)
- Malakhova T.V., Murashova A.I. Flyuidnaya emissiya metana iz donnykh otlozhenii estuariya reki Chernoi (Sevastopol'skii region, Krym) [Fluid emission of methane from bottom sediments of the Chernaya River estuary (Sevastopol region, Crimea)], *Geokhimiya*, 2022, vol. 67, no. 9, p. 872–880. (In Russian)
- Manilyuk Yu.V. Seishi i tyagun v Sevastopol'skoi bukhte [Seiches and Harbor Oscillations in the Sevastopol Bay], *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*,

- 2018, no. 3, p. 4–12, DOI: 10.22449/2413-5577-2018-3-4-12. (In Russian)
- Manilyuk Yu.V., Lazorenko D.I., Fomin V.V. Investigation of Seiche Oscillations in the Adjacent Bays by the Example of the Sevastopol and the Quarantine Bays, *Physical Oceanography*, 2020, vol. 36, iss. 3, p. 242–256, DOI:10.22449/1573-160X-2020-3-242-256.
- Orehova N.A., Medvedev E.V., Ovsyanyi E.I. Vliyanie vod reki Chernoi na gidrokhimicheskii rezhim Sevastopol'skoi bukhty (Chernoe more) [Influence of the Chernaya River water on the hydrochemical regime of the Sevastopol Bay (the Black Sea)], *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, 2018, no. 3, p. 84–91, DOI: 10.22449/2413-5577-2018-3-84-91. (In Russian)
- Ortiz-Llorente M.J., Alvarez-Cobelas M. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 59, p. 328–337, URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.031>.
- Sturm K., Werner U., Grinham A., Yuan Z. Tidal variability in methane and nitrous oxide emissions along a subtropical estuarine gradient, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, vol. 192, p. 159–169, DOI: 10.1016/J.ECSS.2017.04.027/
- Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited, *Limnology Oceanography: Methods*, 2014, vol. 12, iss. 6, p. 351–362, URL: <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>.

Received 07.12.2021

Revised 05.04.2022

Accepted 13.05.2022