

УДК 556.047

Т.В. Малахова¹, Л.В. Малахова², А.А. Будников³, И.Н. Иванова⁴

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЕ И ЕГО ЭМИССИИ В АТМОСФЕРУ

В различные сезоны 2017–2018 гг. определена концентрация метана (CH_4) в воде Севастопольской бухты и рассчитаны потоки эмиссии CH_4 с ее поверхности в атмосферу. Содержание CH_4 в воде измерялось методом фазово-равновесной дегазации на газовом хроматографе HP 5890 и на поверхности изменялось в широком диапазоне от 2 до 210 нмоль/л, при этом уровень насыщения CH_4 варьировался от 61 до 6814% относительно равновесных значений. Концентрация CH_4 зависела от сезона исследования: его минимальное содержание зафиксировано в июне, максимальное – в ноябре; максимумы CH_4 наблюдались также в центральной части бухты в августе и феврале. В течение всего периода наблюдений с поверхности воды происходил отток метана в атмосферу в пределах от 17 до 112 мкмоль/м² сут. Время оборота растворенного метана в воде Севастопольской бухты за счет эмиссии составило от 12 до 37 дней.

Ключевые слова: метан, эмиссия в атмосферу, стратификация, метод фазово-равновесной дегазации, газовая хроматография, Севастопольская бухта, Черное море

Введение. Оценка эмиссии природных парниковых газов является одним из важных вопросов в контексте проблемы глобального потепления климата. Второй по значимости после CO_2 парниковый газ – метан – был обнаружен в атмосфере Земли относительно недавно – в 1940-е гг., когда его концентрация составляла 1,7 млн⁻¹. С того времени наблюдается ее глобальный рост с переменной во времени скоростью. В 1960-е и 1970-е гг. она составляла 1% в год, в 1980-е гг. снизилась с 12 до 4 млрд⁻¹ в год [Bousquet, 2006]. По имеющимся оценкам океан вносит относительно небольшой вклад в бюджет атмосферного метана. Эмиссия CH_4 в атмосферу из всех морских источников, включая открытый океан, континентальный шельф, лиманы и сипы континентальных окраин оценивается в диапазоне от 8,3 до 45,9 Тг CH_4 в год [Bakker et al., 2014]. Предполагается, что на долю континентального шельфа приходится до 75% от общего объема выбросов CH_4 в океане, что связано с его высокой продуктивностью [Bange et al., 1994]. Значительное содержание CH_4 в растворенной форме в воде прибрежья, а также в пузырьковой – в газонасыщенных осадках мелководных районов, обуславливает значительную эмиссию CH_4 в атмосферу.

В связи с недостатком региональных данных существует большая неопределенность в оценке потоков метана. Значительная вариабельность его содержания в прибрежных зонах Мирового океана отмечается не только в пространственном, но также и во временном распределении. В течение года концентрация метана в прибрежных мелководных

районах и его потоки в атмосферу могут меняться на несколько порядков величины [Bousquet, 2006; Borges et al., 2017]. В связи с этим региональные исследования пространственно-временных изменений содержания метана и его потоков с поверхности воды имеют большую значимость для глобальной задачи оценки вклада морского метана в общий бюджет парниковых газов.

Исследования в летний сезон 2008 г. в прибрежных районах Севастопольской бухты показали, что уровень концентрации метана в поверхностной воде связан с температурой среды и глубиной станции. Максимальные значения концентрации и насыщения метаном воды (2970 нмоль/л и 105% соответственно) наблюдались в районах с глубиной до 1 м, где его источником являлись газонасыщенные донные отложения [Malakhova et al., 2010; Пименов и др., 2013; Малахова и др., 2015].

Цель работы состояла в определении сезонных особенностей пространственно-временной динамики содержания метана в Севастопольской бухте и его эмиссии в атмосферу.

Материалы и методы исследований. Исследования проводились в Севастопольской бухте в июне, августе и ноябре 2017 г., а также в феврале и апреле 2018 г. с борта маломерного судна ФГБУН ИМБИ по единой схеме станций. На 25 станциях в поверхностном слое воды была определена концентрация CH_4 , а также рассчитаны насыщение и потоки метана в атмосферу.

Содержание CH_4 в воде измеряли методом фазово-равновесной дегазации [Большаков, Егоров,

¹ Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, г. Севастополь, ст. науч. с., канд. биол. н.; e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

² Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, г. Севастополь, вед. науч. с., канд. биол. н.; e-mail: malakh2003@list.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, ст. науч. с., канд. физ.-мат. н.; e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, ст. науч. с., канд. физ.-мат. н.; e-mail: ivair@yandex.ru

1987] на хроматографе HP 5890 с набивной колонкой и пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях: газ-носитель – азот, объемная скорость – 30 мл мин⁻¹, температура детектора – 225°C, инжектора – 120°C, колонка стальная набивная, длина колонки – 1 м, внутренний диаметр – 2 мм, сорбент – «Porapak Q» 80/100 меш. («Serva»). На каждой станции пробы отбирались дважды. Ошибка определения метана не превышала 7%.

Расчет эмиссии метана в атмосферу проводили по описанной в работе [Wanninkhof, 2014] методике согласно уравнению:

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

где C_{CH_4} – наблюдаемые концентрации растворенного метана в поверхностной воде; C_{eq} – равновесная концентрация CH_4 в поверхностном слое морской воды с атмосферным воздухом; k – коэффициент скорости обмена, который зависит от скорости ветра и температуры воды.

Для расчетов равновесной концентрации метана использовалось уравнение [Wiesenburg, Guinasso, 1979]:

$$\ln C_{eq} = \ln CH_4 + A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100^2)], \quad (2)$$

где C_{eq} – равновесная растворимость метана (нмоль/л), T – абсолютная температура (К), S – соленость (‰), A_n и B_n – константы (нмоль/л).

Коэффициент k рассчитывали согласно следующему уравнению, представленному в [Wanninkhof, 2014]:

$$k = 0,31u^2 (Sc/660) - 1/2, \quad (3)$$

где u – скорость ветра (м/с), Sc – число Шмидта, рассчитанное также по [Wanninkhof, 2014]:

$$Sc = 2039,2 - 120,31T + 3,4209T^2 - 0,40437T^3, \quad (4)$$

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

Время оборота растворенного метана в воде Севастопольской бухты за счет эмиссии рассчитывали по формуле:

$$T_{emission} = \frac{V_{bay} \times C_{\text{CH}_4}}{F \times S_{bay}}, \quad (5)$$

где V_{bay} – объем воды в бухте (0,081 км³); C_{CH_4} – средняя концентрация метана в воде для соответствующего сезона; F – среднее значение эмиссии с поверхности бухты для соответствующего сезона; S_{bay} – площадь водной поверхности бухты (7,17 км²).

Гидрологические параметры (температуру – T , соленость – S , содержание растворенного кислорода – O_2 , мутность) определяли с помощью зондов RCM 9 LW (Aanderaa) и YSI 600 OMS в толще воды на 8 станциях, расположенных по разрезу Севастопольской бухты от устьевой зоны к ее кутовой части (р. Черная). Скорость ветра измеряли с борта судна с помощью портативной метеостанции Kestler 4500NV (диапазон измерений от 0,4 до 60 м/с с точностью до 0,1 м/с). Расчет частоты Вайсяля–Брента проводился по формуле:

$$N = \sqrt{-\frac{q}{\rho(z)} \frac{d\rho(z)}{dz}}, \quad (6)$$

где $\rho(z)$ – зависящая от глубины z плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести.

Результаты исследований и их обсуждение.

Распределение метана в поверхностном слое воды и его эмиссия в атмосферу. За весь период наблюдений в 2017–2018 гг. диапазон значений концентрации CH_4 находился в пределах от 2 до 210 нмоль/л. Установлено, что минимальные концентрации метана наблюдались в апреле, максимальные – в ноябре (табл.). Во все сезоны повышенные концентрации CH_4 определены в кутовой части бухты (ст. 18, 19), а также в Южной бухте (ст. 6, 7, 8), характеризующейся усиленным антропогенным воздействием.

Пространственное распределение метана было неравномерным, и отличалось по сезонам. Летом и зимой оно имело эстуарный тип: концентрация мета-

Таблица

Расчет концентраций и потоков метана в поверхностных водах Севастопольской бухты по данным съемок 2017–2018 гг.

Сезон	Концентрация CH_4 , нмоль/л	Степень насыщения метаном SR, %	Поток CH_4 из воды в атмосферу, мкмоль/(м ² сут)	Период оборота, сут
Июнь 2017 г.	$\frac{55}{17-92}$	$\frac{2187}{673-3621}$	$\frac{17}{5-28}$	37
Август 2017 г.	$\frac{64}{22-122}$	$\frac{4803}{1556-8653}$	$\frac{22}{6-40}$	33
Ноябрь 2017 г.	$\frac{114}{2-210}$	$\frac{3698}{61-6814}$	$\frac{112}{0-209}$	12
Февраль 2018 г.	$\frac{74}{11-188}$	$\frac{2109}{312-5320}$	$\frac{61}{6-160}$	14
Апрель 2018 г.	$\frac{43}{6-109}$	$\frac{1342}{196-3434}$	$\frac{19}{2-51}$	26

Примечание: в числителе – средние значения; в знаменателе – диапазон значений.

на равномерно уменьшалась в направлении от кутовой части к открытому морю (рис. 1 А, В). В ноябре были обнаружены локальные максимумы CH_4 в центральной и устьевой частях бухты (рис. 1 Б). Общий сезонный цикл CH_4 в Севастопольской бухте (в среднем по всем станциям) указывает на его повышенное содержание осенью (см. табл., рис. 1 Б). Средние значения эмиссии метана в атмосферу для различных сезонов находились в диапазоне от 17 до 112 $\text{мкмоль/м}^2\text{сут}$ (см. табл., рис. 1).

Гидрологические условия. В августе 2017 г. в Севастопольской бухте определена значительная плотностная стратификация (средняя по глубине

частота Вайсяля–Брента $N = 19 \cdot 10^{-2}$ Гц). В период наблюдений преобладал северо-восточный ветер со скоростью 2 м/с при температуре воздуха 31–32°C, волнение моря не превысило 0–1 балла. Распределение температуры (T), мутности (NTU) и солёности воды (S) представлено на рис. 2. Заметного распреснения воды в бухте не наблюдалось. Более холодная и чистая вода из открытого моря фактически блокировала интрузию вод р. Черной в центральной части Севастопольской бухты (см. рис. 2). По данным измерений в придонных слоях воды содержание O_2 летом снижалось до значений 2 мл/л, что соответствует верхней границе условной гипоксии.

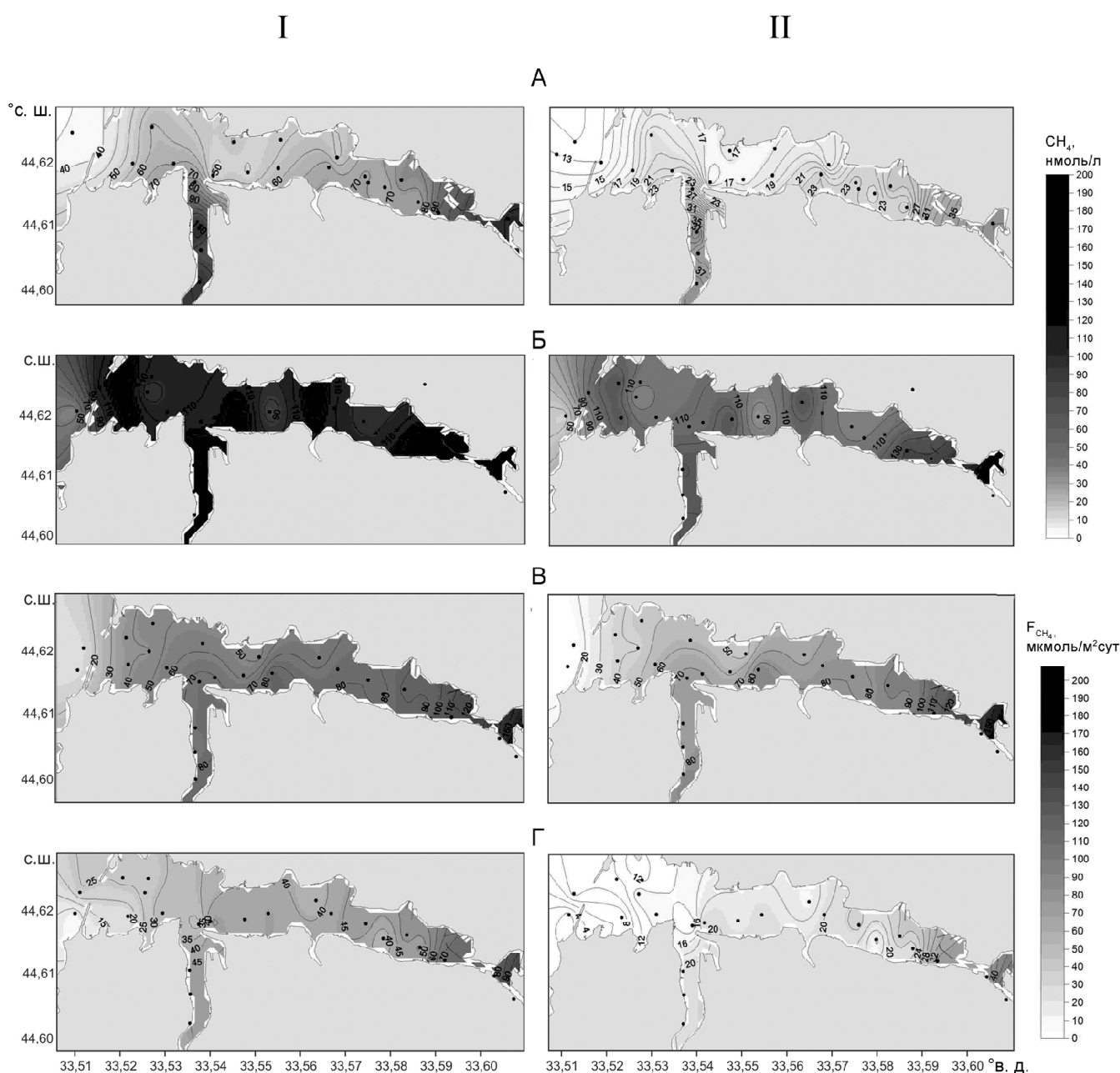


Рис. 1. Распределение концентрации CH_4 (I) в поверхностном слое воды Севастопольской бухты и эмиссия метана (II) с поверхности воды: А – август 2017 г.; Б – ноябрь 2017 г.; В – февраль 2018 г.; Г – апрель 2018 г.

Fig. 1. Distribution of CH_4 concentration (I) in the surface water layer of the Sevastopol Bay and methane emission (II) from the water surface: А – August 2017; Б – November 2017; В – February 2018; Г – April 2018

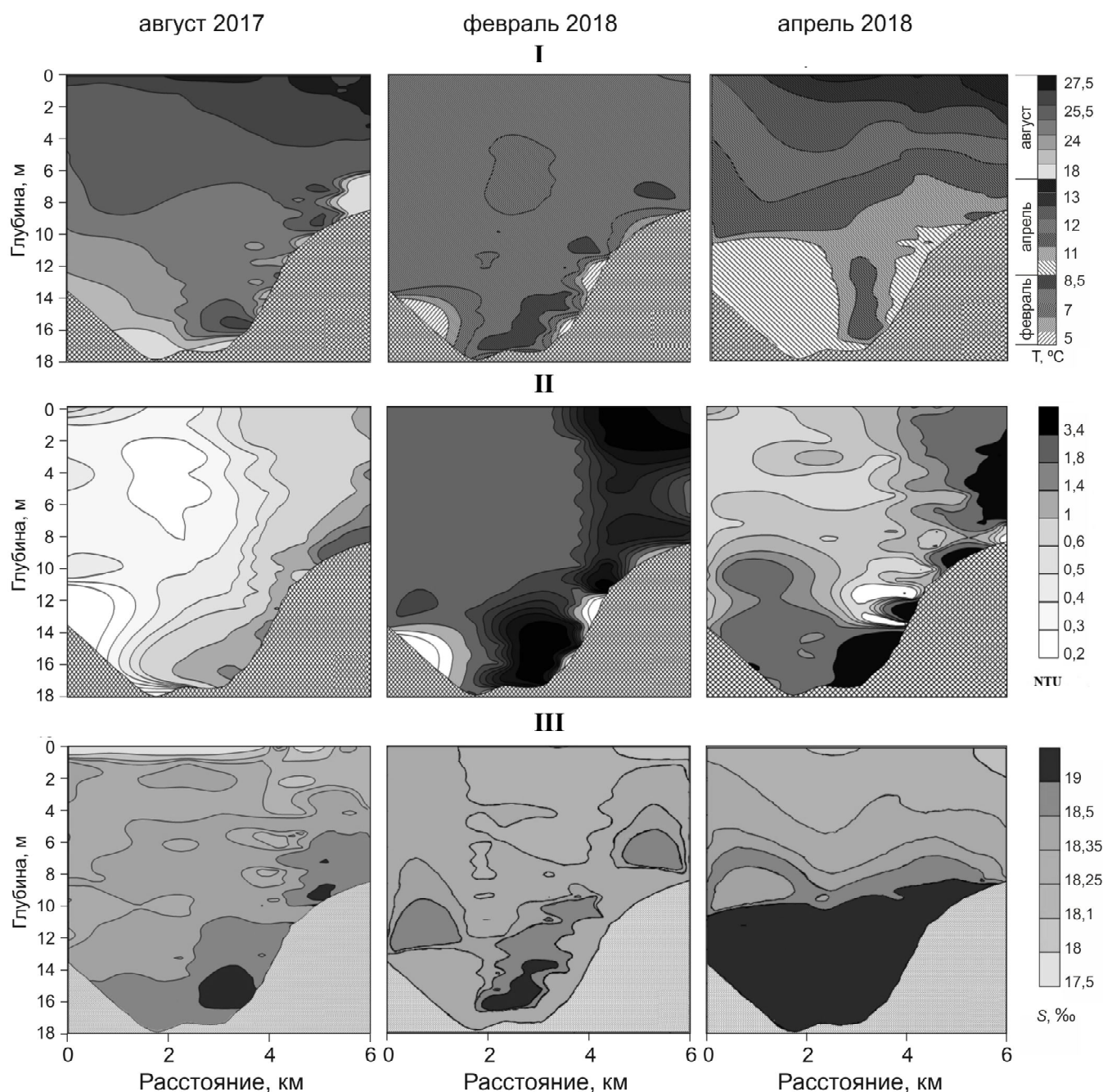


Рис. 2. Распределение температуры T (I); мутности NTU (II) и солёности S (III) по разрезу от устьевой к кутовой части Севастопольской бухты по данным съёмки 2017–2018 гг.

Fig. 2. Depth distribution of temperature T (I); turbidity NTU (II) and salinity S (III) along the section from the mouth zone to the apex of the Sevastopol Bay (according to 2017–2018 survey data)

Формирование придонных зон гипоксии связано с устойчивой стратификацией, которая затрудняет аэрацию, и интенсивными биохимическими процессами потребления кислорода.

В зимний период происходило интенсивное конвективное опускание холодных поверхностных вод, что приводило к их равномерному перемешиванию. Данные были получены при слабой зимней стратификации (средняя по глубине частота Вейселя–Брента $N=7 \cdot 10^{-2}$ Гц), ветре со скоростью 5–6 м/с северо-восточного направления, температуре воз-

духа 5–6°C, волнении 1–2 балла. Наблюдалось достаточно сильное дрейфовое течение на поверхности и равномерное перемешивание вод по всей глубине кроме устьевой области р. Черной, где зафиксировано увеличение температуры на 1–2°C. Здесь же отмечалось заметное распреснение воды на поверхности и уменьшение содержания O_2 на 0,2–0,3 мл/л по сравнению с остальной акваторией бухты, что соответствует увеличению температуры на 1°C. Измерения в зимний период показывают, что при слабой стратификации и северо-восточном вет-

ре 5–6 м/с воды р. Черной практически не влияют на гидрофизические процессы в бухте.

Обсуждение полученных результатов. Севастопольская бухта расположена по линии субширотного разлома, протянувшегося от г. Севастополя до г. Симеиз. Мощность донных отложений в ней колеблется от 28 м в кутовой части до 40 м в устьевой, где они представлены детрито-раковинными песками и глинистыми илами соответственно [Иванов, 2014]. Гидролого-гидрохимические параметры вод Севастопольской бухты характеризуются значительной пространственно-временной изменчивостью, что определяется интенсивностью ее водообмена с сопредельной акваторией Черного моря, особенностями циркуляции вод внутри бухты, режимом р. Черной и поступлением сточных вод [Иванов и др., 2006].

Пространственное распределение метана в поверхностном слое воды обусловлено наличием его источников и комплексом процессов его элиминации из экосистемы: эмиссии в атмосферу, пространственным переносом за счет течений, микробным окислением. При общем увеличении содержания метана от верховья бухты в сторону моря, локальный максимум CH_4 в ее центральной части хорошо согласуется с распределением мелкодисперсной фракции отложений в верхнем 5 см слое осадков и интегральным содержанием метана в верхних 25 см отложений (рис. 3). Для донных отложений бухты характерно неравномерное распределение мелкодисперсной фракции: в центральной части ее содержание достигает 70%, тогда как в устьевой части не превышает 20% при преобладании песка. Извест-

но, что чем мельче фракция отложений, тем больше органического вещества она содержит, что в свою очередь влияет на биологическую продуктивность микробного звена. В работе [Малахова и др., 2018] показано, что в центральной части бухты в донных отложениях были измерены устойчивые высокие концентрации метана, а в устьевой части – значительно более низкие. Таким образом, причиной образования локальных максимумов может быть диффузия CH_4 газонасыщенных осадков центрального района бухты.

По данным измерений в августе 2017 г. в бухте наблюдалась температурная стратификация, а в феврале и апреле 2018 г. водная толща характеризовалась относительно равномерной термохалинной структурой (см. рис. 2). В условиях интенсивного конвективного перемешивания вод поверхностные слои могут обогащаться метаном, поступающим в придонные слои за счет диффузии из донных осадков. Так, например, в работе [Мишукова и др., 2007] было показано сезонное изменение вертикального распределения метана в морской воде Охотского моря, связанное с гидрологическим режимом. Отмечено, что плотностная и температурная стратификация приводят к обогащению метаном придонных слоев в течение весеннего и летне-осеннего сезонов. Затем вследствие осенней конвекции происходит разрушение стратификации, что обуславливает вынос метана на поверхность и его более однородное распределение по глубине.

Принято считать, что в прибрежных районах, особенно водоемах эстуарного типа, главным фактором, влияющим на концентрацию метана в воде, яв-

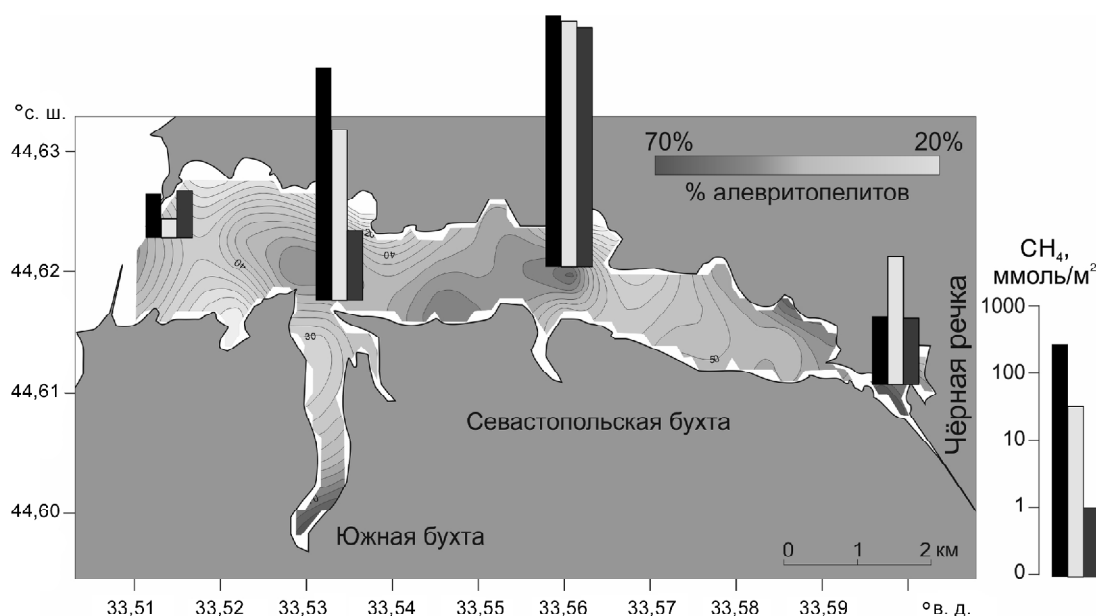


Рис. 3. Карта-схема распределения мелкодисперсной фракции (% алевритопелитов) в верхнем 5 см слое осадков [Моисеенко и др., 2011] и содержание метана в 25 см слое осадков для различных сезонов для 4 станций в Севастопольской бухте: февраль – черные, май – светло-серые, октябрь – темно-серые столбцы [Малахова и др., 2018]

Fig. 3. Schematic map of the distribution of fine fraction (% siltstone) in the upper 5 cm sediment layer [Moiseenko et al., 2011] and CH_4 content in the 25 cm sediment layer for different seasons at 4 stations in the Sevastopol Bay: February – black, May – light gray, October – dark gray columns [Malakhova et al., 2018]

ляется его поступление из донных осадков [Borges et al., 2017; Ветров и др., 2018]. Недостаточное внимание уделяется изучению потенциальной возможности генерации метана непосредственно в воде прибрежных гиперэвтрофированных районов, которая может быть связана с деструкцией различных метилированных молекул [Repeta et al., 2016; Keller et al., 1989]. В пресноводных водоемах концентрации CH_4 коррелируют с биомассой фитопланктона и величиной первичной продукции [Bogard et al., 2014], что объясняется метаногенезом архей, закрепленных в анаэробных нишах на поверхности клеток фитопланктона.

В [Borges et al., 2017] показано, что в воде прибрежных районов Северного моря был зафиксирован всплеск концентрации CH_4 после весеннего пика цветения. Авторы не исключают, что CH_4 мог продуцироваться из диметилсульфоксида (ДМСО) или диметилсульфониопропионата (ДМСП) или метилфосфоната, однако значимые корреляционные связи между этими параметрами не были получены. Максимальные концентрации метана были измерены в ноябре в поверхностной воде в Кадисском заливе [Sierra et al., 2017]. Авторы связывают изменения содержания CH_4 с сезонным колебанием температуры воды.

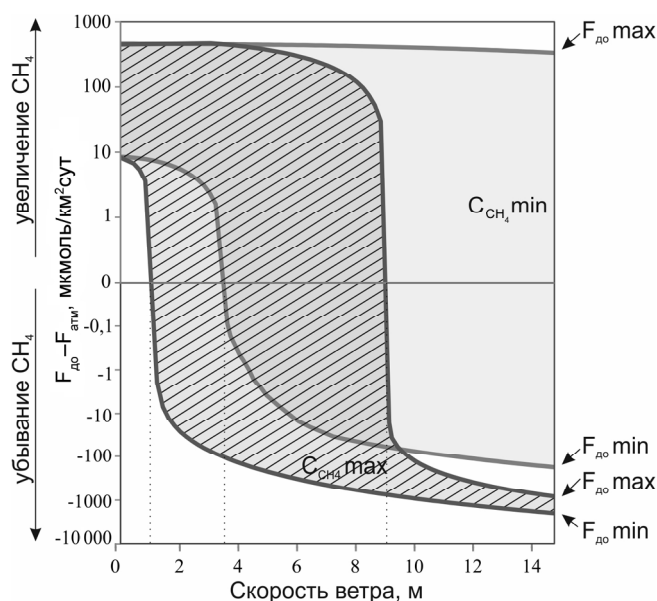


Рис. 4. Диаграмма балансовых оценок потоков метана в Севастопольской бухте. $F_{\text{до}} - F_{\text{атм}}$ – разность диффузионного потока из донных осадков и эмиссии в атмосферу

Fig. 4. Diagram of balance estimates of methane flows in the Sevastopol Bay. $F_{\text{до}} - F_{\text{атм}}$ is the difference between the diffusion flux from bottom sediments and the emissions into the atmosphere

Балансовые оценки. На рис. 4 изображена диаграмма различных состояний системы, которые зависят от двух динамических параметров: притока метана от дна за счет диффузии и оттока в процессе эмиссии в атмосферу. Для графического представления были выбраны крайние условия диффузии из донных отложений: 10 и 544 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{сут}$ [Малахова и др., 2012]. Интенсивность эмиссии метана зависит от его концентрации в поверхностном слое воды и скорости ветра. Заштрихованной области на рис. 4 соответствует рассчитанный диапазон балансовых значений для условий среднесезонного максимума CH_4 – 112 nmol/L (ноябрь, T воды 14°C), области без штриховки – для условий среднесезонного минимума – 17 nmol/L (июнь, T воды 22°C). Показано, что при заданных условиях скорость ветра может меняться в достаточно широком диапазоне значений, а потоки могут компенсировать друг друга. Для осеннего сезона (при максимальной эмиссии в атмосферу) он составляет от 1,3 до 9,1 м/с. При меньших скоростях ветра водная толща должна обогащаться метаном, при больших – обедняться. Для летнего сезона (при минимальной эмиссии в атмосферу) показано, что при скоростях ветра меньше 3,9 м/с содержание метана в воде Севастопольской бухты увеличивается. С учетом погодных условий расчетное время оборота растворенного метана в Севастопольской бухте за счет эмиссии составило от 12 до 37 дней (см. табл.).

Выводы:

– в различные сезоны 2017–2018 гг. определена концентрация метана (CH_4) в воде Севастопольской бухты. Содержание CH_4 в поверхностной воде изменялось в широком диапазоне: от 2 до 210 nmol/L , при этом уровень насыщения CH_4 относительно равновесных значений варьировался от 61 до 6814%;

– установлено, что концентрация CH_4 зависела от сезона исследований. Минимальное содержание CH_4 зафиксировано в июне, максимальное – в ноябре. В целом пространственное распределение метана в поверхностном слое воды имело эстуарный тип: концентрация увеличивалась по направлению к морской части. В августе и феврале в центральной части бухты наблюдались локальные максимумы CH_4 , пространственно совпадающие с зонами его высоких концентраций в донных осадках;

– в течение всего периода наблюдений фиксировалось поступление метана из воды в атмосферу со средней скоростью от 17 до 112 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2/\text{сут})$. Время оборота растворенного метана в воде Севастопольской бухты за счет эмиссии составило от 12 до 37 дней.

Благодарности. Работа подготовлена по теме государственного задания ФГБУН ИМБИ «Молекулярно-биологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (номер гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2).

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.
- Ветров А.А., Лобус Н.В., Дроздова А.Н., Беляев Н.А., Романкевич Е.А. Метан в воде и донных осадках на трех разрезах в Карском и Лаптевых морях // *Океанология*. 2018. Т. 8. № 2. С. 215–221.
- Иванов В.Е. Особенности осадконакопления в устьях рек юго-западного Крыма в позднем плейстоцене и голоцене // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2014. № 1(35).
- Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов. Севастополь: МГИ НАН Украины, 2006. 90 с.
- Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Пименов Н.В. Элементы баланса метана в донных осадках Севастопольской акватории // *Екологічна безпека берегової та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу*. 2012. Вип. 26(1). С. 217–231.
- Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Егоров В.Н. и др. Микробные процессы и генезис струйных метановых газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова // *Микробиология*. 2015. Т. 84. № 6. С. 743–752.
- Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Сидоров И.Г., Русанов И.И., Малахова Л.В., Проскурнин 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.
- Мишукова Г.И., Обжирова А.И., Мишуков В.Ф. Метан в пресных и морских водах и его потоки на границе вода–атмосфера в Дальневосточном регионе. Владивосток: Дальнаука, 2007. 112 с.
- Моисеенко О.Г., Орехова Н.А. Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в экосистеме Севастопольской бухты // *Морской гидрофизический журнал*. 2011. № 2. С. 72–84.
- Пименов Н.В., Егоров В.Н., Канапацкий Т.А. и др. Микробные процессы круговорота метана и сульфатредукция в осадках акватории Севастопольских бухт // *Микробиология*. 2013. Т. 82. № 5. С. 614–624.
- Bakker D.C., Bange H.W., Gruber N., Johannessen T., Upstill-Goddard R.C., Borges A.V., Santana-Casiano J.M. Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO₂, N₂O, CH₄) in a changing climate. In: *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles*, Eds. Peter L., Johnson M.T., Springer, Berlin Heidelberg, 2014, p. 113–169.
- Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andreae M.O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, vol. 8, p. 465–480.
- Bogard M.J., del Giorgio P.A., Boutet L. et al. Oxidic water column methanogenesis as a major component of aquatic CH₄ fluxes. *Nature Commun.*, 2014, vol. 5, p. 5350. DOI:10.1038/ncomms6350.
- Borges A.V., Speeckaert G., Champenois W., Scranton M., Gypens N. Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the southern bight of the North Sea. *Ecosystems*, 2017, p. 1–17. DOI:10.1007/s10021-017-0171-7.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J. et al. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 2006, vol. 443, p. 439–443. DOI:10.1038/nature05132.
- Keller M.D., Belows W.K., Guillard R.R.L. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton. *Biogenic sulfur in the environment*, Eds. Saltzman E., Cooper W.J., Washington, DC: American Chemical Society, 1989, p. 167–182.
- Malakhova L.V., Egorov V.N., Malakhova T.V. et al. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 2010, vol. 30, no. 3–4, p. 391–398.
- Repeta D.J., Ferrouk S., Sosa O.A. et al. Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2016, p. 884–887. DOI:10.1038/NGEO2837.
- Sierra A., Jimenez-Lopez D., Ortega T. et al. Spatial and seasonal variability of CH₄ in the eastern Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Sci. Total Environ.*, 2017, p. 695–707.
- Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 12, 2014, p. 351–362.
- Wiesenburg D.A., Guinasso Jr.N.L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1979, vol. 24, p. 356–360.

Поступила в редакцию 22.08.2019

После доработки 15.10.2019

Принята к публикации 20.12.2019

T.V. Malakhova¹, L.V. Malakhova², A.A. Budnikov³, I.N. Ivanova⁴

SPATIO-TEMPORAL DYNAMICS OF METHANE CONTENT
IN THE SEVASTOPOL BAY AND ITS EMISSION
TO THE ATMOSPHERE

Concentrations of methane (CH₄) in marine water of the Sevastopol Bay were measured during different seasons of 2017–2018 and its emissions from water to the atmosphere were calculated. The CH₄ content in water was measured by headspace method using the HP 5890 gas chromatograph. The CH₄ surface concentration varied over a wide range, from 2 to 210 nmol L⁻¹, and the CH₄ saturation level was 61 to 6814% as compared to the equilibrium values. It was found that CH₄ concentration depends on the

¹ A.O. Kovalevsky Institute of Biology of Southern Seas of the RAS, Senior Scientific Researcher, PhD. in Biology; e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

² A.O. Kovalevsky Institute of Biology of Southern Seas of the RAS, Leading Scientific Researcher, PhD. in Biology; e-mail: malakh2003@list.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Senior Scientific Researcher, PhD. in Physics and Mathematics; e-mail: aa.budnikov@physics.msu.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Senior Scientific Researcher, PhD. in Physics and Mathematics; e-mail: ivair@yandex.ru

season. The lowest values were found in June, and the highest in November. The water of Sevastopol Bay appeared to be a source of CH_4 for the atmosphere during the whole period of survey averaging from 17 to $112 \mu\text{mol m}^{-2}$ a day. The estimated time of dissolved methane emission turnover in the Sevastopol Bay ranges from 12 to 37 days.

Key words: methane, emission into the atmosphere, stratification, headspace method, gas chromatography, Sevastopol Bay, Black Sea

Acknowledgments. The study was carried out under the state task «Molismological and biogeochemical bases of marine ecosystems homeostasis» of A.O. Kovalevsky Institute of Biology of Southern Seas of the RAS (state registration number AAAA-A18-118020890090-2).

REFERENCES

- Bakker D.C., Bange H.W., Gruber N., Johannessen T., Upstill-Goddard R.C., Borges A.V., Santana-Casiano J.M. Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO_2 , N_2O , CH_4) in a changing climate. *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles*, Eds. Peter L., Johnson M.T., Springer, Berlin Heidelberg, 2014, p. 113–169.
- Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andreae M.O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, vol. 8, p. 465–480.
- Bogard M.J., del Giorgio P.A., Boutet L. et al. Oxidic water column methanogenesis as a major component of aquatic CH_4 fluxes. *Nature Commun.*, 2014, vol. 5, p. 5350. DOI:10.1038/ncomms6350.
- Borges A.V., Speeckaert G., Champenois W. et al. Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the southern bight of the North Sea. *Ecosystems*, 2017, p. 1–17.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J.B. et al. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 2006, vol. 443, p. 439–443. DOI:10.1038/nature05132.
- Bol'shakov A.M., Egorov A.V. Ob ispol'zovanii metodiki fazovo-ravnesnoj degazacii pri gazometricheskikh issledovaniyakh [On the use of headspace method in gasometric studies]. *Okeanologiya*, 1987, vol. 27, no. 5, p. 861–862. (In Russian)
- Ivanov V.A., Ovsjanyj E.I., Repetin L.N. et al. Gidrologo-gidrohimičeskij režim Sevastopol'skoj buhty i ego izmeneniya pod vozdejstviem klimaticheskikh i antropogennykh faktorov [Hydrological and hydrochemical regime of the Sevastopol Bay and its changes under the influence of climatic and anthropogenic factors]. Sevastopol', Marine Hydrophysical Institute of the Ukraine Academy of Sciences, 2006, 90 p. (in Russian)
- Ivanov V.E. Osobennosti osadkonakopleniya v ust'yah rek jugo-zapadnogo Kryma v pozdnem plejstocene i golocene [Specific features of sedimentation in river mouths of southwestern Crimea in the Late Pleistocene and Holocene] *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*, 2014, no. 1(35). (In Russian)
- Keller M.D., Belows W.K., Guillard R.R.L. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton. *Biogenic sulfur in the environment*. Eds. Saltzman E., Cooper W.J., Washington, DC: American Chemical Society, 1989, p. 167–182.
- Malakhova L.V., Egorov V.N., Malakhova T.V. et al. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea. *Geo-Marine Letters*, 2010, vol. 30, no. 3–4, p. 391–398.
- Malakhova T.V., Egorov V.N., Malakhova L.V., Pimenov N.V. Elementy balansa metana v donnykh osadkakh Sevastopol'skoj akvatorii [Elements of methane balance in bottom sediments of the Sevastopol water area]. *Ekologichna bezpeka pribrezhnoi ta shel'fovoi zon ta kompleksne vikoristannja resursiv shel'fu*. 2012, vip. 26(1), p. 217–231. (In Russian)
- Malakhova T.V., Kanapackij T.A., Egorov V.N. et al. Mikrobnyye processy i genesis strujnykh metanovykh gazovykh razdelenij pribrezhnykh rajonov Krymskogo poluostrova [Microbial processes and the genesis of jet methane gas emissions from the coastal regions of the Crimean Peninsula]. *Mikrobiologiya*, 2015, vol. 84, no. 6, p. 743–752. (In Russian)
- Malakhova T.V., Kanapackij T.A., Sidorov I.G., Rusanov I.I., Malakhova L.V., Proskurnin V.Ju., Pimenov N.V. Sezonnaya dinamika mikrobnyykh processov v donnykh osadkakh Sevastopol'skoj morskoy akvatorii [Seasonal dynamics of microbial processes in bottom sediments of the Sevastopol marine area]. *Okeanologiya*, 2018, vol. 58, no. 4, Application S, p. 21–29. DOI:10.1134/S0030157418070031. (In Russian)
- Mishukova G.I., Obzhirov A.I., Mishukov V.F. Metan v presnykh i morskikh vodakh i ego potoki na granice voda-atmosfera v Dal'nevostochnom regione [Methane in fresh and marine waters and its flows at the air-water interface in the Far Eastern region]. Vladivostok: Dal'nauka Publ., 2007, 112 p. (In Russian)
- Moiseenko O.G., Orekhova N.A. Issledovanie mehanizma mnogoletnej evolyucii cikla ugleroda v ekosisteme Sevastopol'skoj buhty [Investigation of the mechanism of long-term evolution of the carbon cycle in the ecosystem of the Sevastopol Bay]. *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2011, no. 2, p. 72–84. (In Russian)
- Repeta D.J., Ferrom S., Sosa O.A. et al. Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2016, p. 884–887. DOI:10.1038/NGEO2837.
- Pimenov N.V., Egorov V.N., Kanapackij T.A. i dr. Mikrobnyye processy krugovorota metana i sul'fatredukciya v osadkakh akvatorii Sevastopol'skikh buht [Microbial processes of the methane cycle and sulfate reduction in sediments of the Sevastopol bays]. *Mikrobiologiya*, 2013, vol. 82, no. 5, p. 614–624. (In Russian)
- Sierra A., Jimenez-Lopez D., Ortega T. et al. Spatial and seasonal variability of CH_4 in the eastern Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Sci. Total Environ.*, 2017, p. 695–707.
- Vetrov A.A., Lobus N.V., Drozdova A.N., Beljaev N.A., Romankevich E.A. Metan v vode i donnykh osadkakh na trekh razrezakh v Karskom i Laptevyykh moryakh [Methane in water and bottom sediments at three sections in the Kara and Laptev seas]. *Okeanologiya*, 2018, vol. 58, no. 2, p. 215–221. (In Russian)
- Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol. Oceanogr.*: Methods 12, 2014, p. 351–362.
- Wiesenburg D.A., Guinasso Jr. N.L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1979, vol. 24, p. 356–360.

Received 22.08.2019

Revised 15.10.2019

Accepted 20.12.2019