

## 2.6. Биогеохимический цикл метана в водной толще Черного моря

*И.И. Русанов, С.К. Юсупов, М.В. Иванов, Е.Е. Захарова, Д.Н. Засько, А.Ю. Леин, Н.В. Пименов*

В настоящей работе представлено обобщение результатов количественных измерений концентрации метана и скоростей микробных процессов круговорота метана на примере крупнейшего на планете водоема с анаэробной водной толщей – Черного моря. Изучение микробных процессов образования и окисления метана в биосфере представляет большой интерес для специалистов разного профиля по нескольким причинам: метан является одним из основных конечных продуктов микробного разложения органического вещества; метан – важнейший энергетический источник; метан обладает в 26 раз большим парниковым эффектом по сравнению с углекислотой.

Цикл метана является геохимически важным звеном глобального круговорота углерода. Основные процессы трансформации углерода в этом цикле осуществляются исключительно специфическими группами микроорганизмов.

Несмотря на то, что микробиологические исследования в Черном море проводят уже много лет [Исаченко, 1951], данные по распределению метана и активности микроорганизмов цикла метана в водной толще описывают единичные водные колонки и не позволяют с высокой достоверностью выходить на уровень обобщения процессов круговорота метана в водной толще этого водоема. Опубликованные к началу 90-х годов сведения о распределении метана в водной толще моря ограничивались тремя зарубежными публикациями [Atkinson, Richards, 1967; Hunt, 1974; Scranton, 1977]. Несколько более детально было исследовано распределение метана в придонной воде и донных осадках трех районов Черного моря: болгарский шельф [Большаков и др., 1984] и конусы выноса рек Кызыл-Ирмак и Дунай [Троцюк и др., 1987; Берлин и др., 1987]. Результаты изучения биогеохимической деятельности метаногенов и метанотрофов в осадках Черного моря были опубликованы в единственной работе, проведенной в болгарском секторе Черного моря [Иванов и др., 1984].

В середине 90-х годов прошлого столетия активизировались усилия международного научного сообщества по комплексному изучению Черного моря. В том числе были проведены работы по распределению и биогеохимическому циклу метана в воде и донных осадках, а также по эмиссии метана с акватории Черного моря в атмосферу (проекты EROS, BigBlack, CRIMEA, GOSTdAbs и другие). Актуальность количественных оценок роли микроорганизмов в круговороте метана в Черном море особенно возросла после обнаружения струйных выделений мета-

на из донных осадков, полей газовых гидратов и действующих грязевых вулканов [Шнюков и др., 1986; Поликарпов и др., 1989; Иванов М.В. и др., 1989, 1991; Dimitrov, 1989, 2002; Конюхов и др., 1990; Геворкьян и др., 1991; Ivanov et al., 1996; Мейснер и др., 1996; Ткешелашвили и др., 1997; Шнюков, 1999; Егоров и др., 2003; Blinova et al., 2003; Pape et al., 2004; Леин, 2005].

Последние десятилетия продолжает расти научный интерес к динамике биосферного цикла метана – как к одному из ключевых объектов внимания целого ряда научных направлений: биогеохимии, экологии, климатологии, астробиологии, биотехнологии, исследований экстремальных экосистем и др. Концентрация метана в различных экотопах, где идут активные процессы биогенного образования и окисления метана, несоизмеримо выше, чем в атмосфере. Выход метана в атмосферу обусловлен *дисбалансом* между процессами метаногенеза и метаноокисления. В последнее время в литературе, посвященной исследованию цикла метана в океане, появился термин «океанический метановый парадокс». Суть его в том, что поверхностные кислородсодержащие воды бывают часто пересыщены метаном, по сравнению с его концентрацией в атмосфере [Scranton, Farrington, 1977; Brooks et al., 1977; Oremland, 1979; Sieburth, 1987, 1991; Kiene, 1991; Marty, 1993; Егоров, 2002]. Учитывая тот факт, что метаногенные археи, образующие метан – строго анаэробные микроорганизмы, возникает вопрос – каковы механизмы его образования в аэробной водной толще.

К настоящему времени известно [Ivanov et al., 2002; Amouroux et al., 2002; Егоров, 2002; Schmale et al., 2005], что вся акватория Черного моря «газит» (метаном) в атмосферу. Известно также, что анаэробная водная толща Черного моря, составляющая порядка 90% по объему, содержит очень высокие концентрации растворенного метана по сравнению с другими морями. Предполагается массовое распространение в донных осадках залежей метановых газогидратов. На обширных территориях закартированы действующие грязевые вулканы и метановые сипы, вносящие свой вклад в поток  $\text{CH}_4$  в водную толщу.

Тем не менее, все еще остаются актуальными многие важные вопросы, ответов на которые до сих пор не получено. Вот некоторые из них.

– Каков вклад разных источников в «насыщение» метаном водной толщи Черного моря?

– Существует ли баланс между микробными процессами продукции и окисления метана в водной толще?

– Консервативны ли глубинные воды по содержанию метана в разные сезоны, или существует горизонтальный и вертикальный газовый перенос?

– Влияют ли анаэробные воды и многочисленные метановые сипы и грязевые вулканы на содержание метана в верхних кислородсодержащих водах?

– Какова природа пиков концентрации метана в верхних (кислородсодержащих) горизонтах водной толщи?

## Материалы исследований

Начиная с 1990 г. сотрудники лаборатории микробиологии и биогеохимии водоемов (Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН), в тесном сотрудничестве с коллегами из ИМБЮМ им. А.О. Ковалевского (г. Севастополь) и ИО им. П.П. Ширшова (г. Москва), приняли участие в многочисленных комплексных научных экспедициях (в том числе по изучению цикла метана) в различных частях Черного моря.

Период наших исследований составляет более четверти века, с 1984 г. по 2017 г., включительно (рис. 2.6.1).

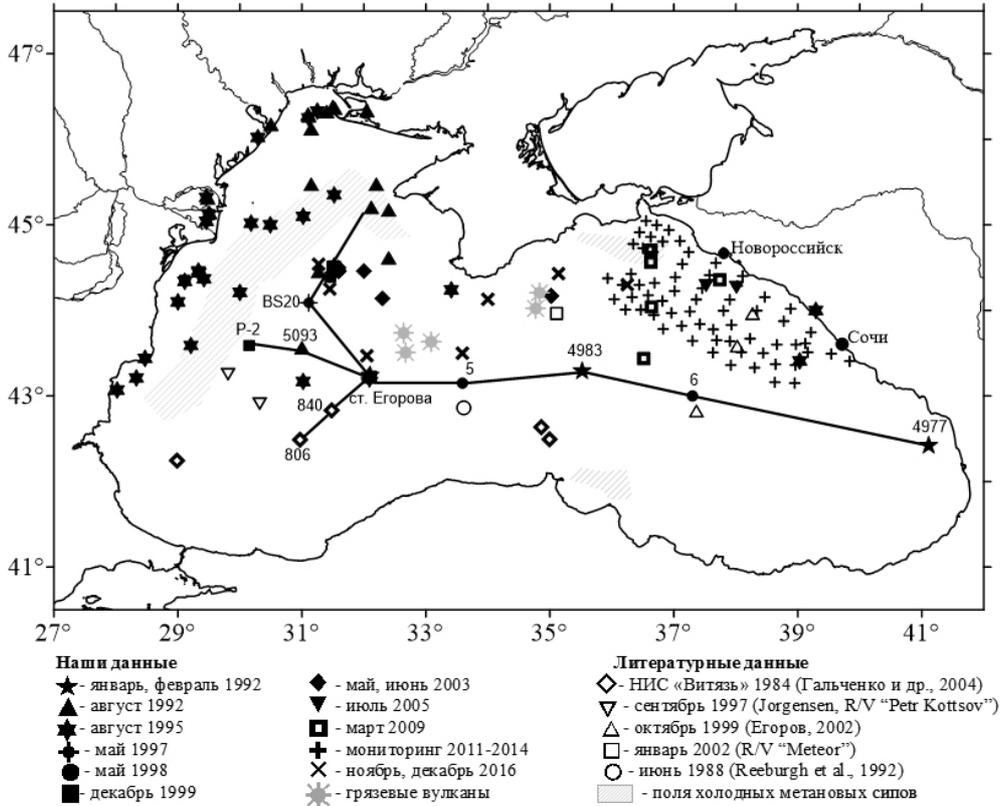
Материал для исследований собран по единым методикам в серии экспедиций в различные сезоны и годы. В тесном сотрудничестве с учеными из других институтов была получена обширная база данных по распределению содержания метана в водной толще и донных осадках, по микробным процессам продукции и окислению метана в различных биогеохимических зонах Черного моря. Анализ полученных результатов (в том числе неопубликованных) в сочетании с литературными данными позволил сделать некоторые обобщения и выводы, представленные в настоящей работе.

## Методы исследований

Методы исследований биогеохимического цикла метана подробно описаны в работах [Большаков, Егоров, 1987; Гальченко, 1994, 2001; Гальченко и др., 2004а, б; Пименов и др., 1997, 2000; Русанов и др., 1998, 2002, 2004; Саввичев и др., 2005; Леин, Иванов, 2009 и др.].

В ходе выполнения проекта использовали самые современные методы и оборудование, которые полностью соответствуют уровню ведущих зарубежных лабораторий, проводящих комплексные микробиологические, биогеохимические, гидрологические и молекулярно-биологические исследования морских водоемов.

Отбор проб проводили прицельно, с высокой точностью, в разных гидрохимических зонах водной толщи. Обязательным условием было наличие повторностей и контролей. Для каждой гидрохимической зоны и разных сезонов изучали динамику зависимости от времени инкубации проб. Интенсивности микробных процессов циклов метана и углерода исследовали радиоизотопным методом, который позволяет в краткосрочных экспериментах и в условиях *in situ* количественно оценить биогеохимическую активность микроорганизмов основных физиологических групп, участвующих в трансформации углеродных соединений в экосистемах различных типов. Полученные результаты сопоставимы с мировым уровнем и дополняют общий массив данных, полученных отечественными и зарубежными



**Рис. 2.6.1.** Карта-схема расположения исследованных станций (собственные и литературные данные). Линиями показаны широтный и меридиональный разрезы, по которым выполнены вертикальные профили распределения концентрации метана в водной толще

исследователями. Особо следует отметить, что большинство экспериментов было проведено непосредственно на борту научно-исследовательских судов сразу после подъема образцов на борт.

## Распределение содержания метана и микробные процессы цикла метана в Черном море

### Анаэробная водная толща

Из опубликованной литературы следует, что к началу 90-х годов имелось всего 4 единичных измерения вертикального распределения концентрации метана в

водной толще центральной части Черного моря [Atkinson, Richards, 1967; Hunt, 1974; Scranton, 1977; Reeburgh et al., 1991]. При совпадении общей тенденции профиля содержания метана (линейное увеличение концентрации от зоны появления сероводорода до горизонтов 600–700 м, а далее до дна отсутствие существенных изменений) абсолютные значения разных исследователей различались. В.С. Рибург с соавторами предположили, что эти несовпадения возникли из-за разных методов (например, у всех было разное время от отбора проб до анализа) определения концентрации метана [Reeburgh et al., 1991]. Вопрос о том, что концентрация метана не постоянна, а изменяется во времени и географически, не рассматривался. Существовало положение (некоторые так считают и до сих пор), что глубинные воды консервативны, концентрация метана постоянна на одинаковых глубинах в разных частях моря, а источником метана являются глубинные разломы и древние отложения.

Несколько более детально было исследовано распределение метана в придонной воде и донных осадках трех районов Черного моря: болгарский шельф [Большаков и др., 1984] и конусы выноса рек Кызыл-Ирмак и Дунай [Троцюк и др., 1987; Берлин и др., 1987]. Результаты изучения биогеохимической деятельности метаногенов и метанотрофов в осадках Черного моря были опубликованы в единственной работе, проведенной в те же годы в болгарском секторе Черного моря [Иванов и др., 1984]. Было показано, что процессы метаногенеза и окисления метана происходят во всей толще исследованных донных осадков вплоть до максимальной глубины отбора (325 см). Авторы получили первые количественные оценки скоростей круговорота метана и рассчитали баланс этих процессов для осадков шельфа, континентального склона и глубоководной впадины болгарского сектора Черного моря. Проведенные ими эксперименты с радиоактивно меченым метаном не только подтвердили результаты зарубежных исследователей о возможности микробного анаэробного окисления метана [Alperin, Reeburgh, 1985], но и показали, что в донных осадках микроорганизмами окисляется до 30% метана, образующегося при микробном метаногенезе [Иванов и др., 1984].

В начале 2000-х годов было опубликовано еще несколько работ по распределению метана в глубоководной зоне. В работах А.В. Егорова приведены данные по распределению метана в северо-восточной части Черного моря, от Джубги и Геленджика до центра восточной халистазы [Егоров, 2002]. Автор отмечает, что резкий рост концентрации метана начинается с глубин 100–130 м (что характерно для северо-восточной части моря с резким свалом глубин) и возрастает линейно до 400 м. Далее рост продолжается плавно, до глубины 600 м, где достигает, по версии автора, максимальных значений. Точка максимума получена условно путем экстраполяции, поскольку стандартные глубины отбора соответствуют горизонтам 500 и 750 м [Егоров, 2002]. Ниже, до самого дна, величина концентрации существенно не изменяется, слегка уменьшаясь по абсолютным значениям. Все кривые распределения метана от Джубги до центра восточной ха-

листазы, аккуратно укладываются друг на друга без особых вариаций, каждой точкой подтверждая версию В.С. Рибурга с соавторами о том, что концентрация метана постоянна на одних и тех же горизонтах по всей глубоководной зоне моря [Reeburgh et al., 1991]. Таким образом, А.В. Егоров на основе анализа полученных им вертикальных профилей также отмечает, что распределение метана имеет однотипную структуру вне зависимости от расположения станций [Егоров, 2002]. При этом автор делает вывод, что поскольку аномально высокие концентрации метана в анаэробных водах Черного моря ограничены сверху и снизу локальными минимумами концентрации метана (на границе аэробных и анаэробных вод и на разделе вода–осадок), то следует признать, что концентрационные аномалии метана можно объяснить только его образованием в самой водной толще. Этот вывод полностью совпадает с нашими данными по микробным процессам цикла метана (см. ниже). Есть и другой вывод А.В. Егорова – из однородности содержания глубинного метана по горизонтали следует, что отсутствуют зоны локальных внедрений в них метана. А этот вывод не соответствует как нашим данным, так и данным других авторов [Гальченко и др., 2004а, б], которые располагали большим охватом акватории и, соответственно, большим массивом данных по распределению метана в глубоководной зоне моря.

Другая работа по распределению метана в водной толще Черного моря, которую необходимо отметить, выполнена также на значительном количестве станций, но, в отличие от работы А.В. Егорова, не на прямом разрезе от свала глубин к центру халистазы, а на 4 полигонах в разных географических точках моря. В.Ф. Гальченко с соавторами проанализировали распределение метана в анаэробных водах Черного моря на Каламитском, Дунайском, Болгарском и Анатолийском полигонах, а также в восточной и западной халистазах [Гальченко и др., 2004а]. Значительная часть работы посвящена сравнению 4 методов обработки проб для анализа содержания метана в водной толще и донных осадках. Несмотря на различия методов, авторы приходят к выводу о правомочности их применения, поскольку получались практически одинаковые значения концентрации метана на одних и тех же горизонтах. Основной вывод относительно распределения метана в водной толще свидетельствует о том, что измеренные концентрации на 9 станциях 4 полигонов с разной мощностью водной толщи сопоставимы и могут быть графически выражены усредненным концентрационным профилем. Концентрация метана начинает резко увеличиваться от 150–200 м (характерная глубина появления сероводорода для южной и юго-западной части моря) до 700–1200 м, слабо изменяясь в нижележащих слоях. Авторы обращают внимание на пиковые значения концентрации метана на горизонтах 1000–1200 м некоторых глубоководных станций и анализируют вопрос об источнике этого повышения. Они считают, что поскольку микробные процессы образования метана (автотрофный и ацетокластический) так или иначе зависят от органического вещества, поступающего из фотической зоны и с материковым речным стоком, то ни один из этих источников не может быть от-

ветственен за выявленное локальное увеличение концентрации метана на глубинах около 1000–1200 м. Кроме того, авторы указывают на сходство концентрационных профилей на разных по удаленности от берега станциях, на которых поступление органических соединений должно существенно различаться. Исходя из этого, авторы предполагают, что глубинный метан, интенсивно образуемый или захороненный в донных осадках, выделяется в виде пузырьков, которые, частично растворяясь, задерживаются в слоях 1000–1200 м с плотностными аномалиями воды. Авторы также не исключают вероятность локального линзового переноса глубинных вод, содержащих намного больше метана, или поступления метана с мощными газовыми потоками с обширных полей метановых сипов [Гальченко и др., 2004а].

Таким образом, авторы получили профили распределения содержания метана в глубоководной зоне, сходные в целом как с нашими профилями, так и с полученными В.С. Рибургом (для центральной части) и А.В. Егоровым (для северо-восточной части). Тем не менее, выявляются и существенные различия. После зоны концентрационного максимума как у В.С. Рибурга, так и у А.В. Егорова содержание метана до дна изменялось незначительно. Но это изменение было направлено в сторону уменьшения концентрации. Такое же уменьшение было получено нами для центральной зоны и восточной халистазы. На станциях, исследованных В.Ф. Гальченко с соавторами, после зоны максимума следует сначала незначительное уменьшение содержания метана, а затем существенное его увеличение в нижних 300–500 м. Нами также было получено придонное увеличение метана для нижней части склона северо-западного сектора моря. В более южных частях Черного моря, к каковым относятся основные станции, исследованные Гальченко с соавторами, мы, к сожалению, не работали. Тем не менее нами было выявлено заглупление и размытость пика концентрации метана для центральной и восточной части Черного моря на глубинах 1000–1100 м. В работе же В.Ф. Гальченко с соавторами для большинства станций (несмотря на небольшое количество измеренных горизонтов в переломной зоне, так же как и у А.В. Егорова) максимальные концентрации глубинного пика метана залегают на горизонтах 700–1000 м. Выявляемый мощный пик на глубинах 1000–1200 м относится к Анатолийскому полигону. Станция расположена на небольшом удалении от берега, но в этом районе проходит наиболее резкий свал глубин для Черного моря. Более того, в этих районах находится большое скопление метановых сипов на континентальном склоне. Поэтому явное увеличение концентрации метана вполне объясняется боковым горизонтальным переносом насыщенных метаном вод. Тем более что в районе исследованной станции проходит Основное Черноморское течение (ОЧТ), характеризующееся мощными противотоками на разных глубинах, которые объясняют значительное придонное увеличение концентрации метана. Аналогичное распределение было получено нами на более мелководной станции (ст. 2, гл. 1600 м) северо-западного склона, также расположенной в зоне ОЧТ. Таким образом, из анализа этой работы видно, что профиль распределения концентрации метана имеет общую закономерность,

различаясь мощностью глубинных пиков в разных частях Черного моря. В отличие от разреза А.В. Егорова, в работе В.Ф. Гальченко с соавторами география исследованных станций очень широка. Это хорошо видно на карте станций, которая дана в другой работе того же коллектива авторов [Гальченко и др., 2004б].

В этой же статье опубликованы данные по микробной продукции и окислению метана в анаэробной водной толще и донных осадках Черного моря: В ней, как и в более ранней публикации [Иванов и др., 1984], основное внимание уделено микробным процессам цикла метана в донных осадках, но показаны результаты исследований микробной продукции метана (на 2 станциях) и его микробного окисления (на 3 станциях) в водной толще с анализом перехода углерода метана при его микробной трансформации в углекислоту, биомассу и внеклеточное органическое вещество. Эти результаты коррелируют с данными, полученными за время наших исследований [Иванов и др., 1991; Пименов и др., 1997, 2000; Леин и др., 1997; Русанов и др., 1994, 1998, 2002, 2004; Ivanov et al., 2000, 2002, 2003; Rusanov et al., 2005].

Открытие холодных метановых сипов, грязевых вулканов и приуроченных к ним глубоководных метановых сипов, а также залежей метаносодержащих газовых гидратов подтолкнуло международное научное сообщество к изучению цикла метана в Черном море [Гнатенко и др., 1986; Поликарпов и др., 1989; Dimitrov, 1989, 2002; Иванов и др., 1989; Конюхов и др., 1990; Ivanov et al., 1996; Мейснер и др., 1996; Ткешелашвили и др., 1997; Шнюков, 1999; Егоров и др., 2003; Blinova et al., 2003; Pape et al., 2004; Леин, 2005]. Но подавляющее большинство этих исследований было направлено на изучение оценки запасов углеводородного сырья, потока метана в водную толщу, микробных процессов анаэробного окисления метана. В этой связи необходимо отметить две работы, опубликованные по результатам нашей совместной международной экспедиции (CRIMEA), состоявшейся в 2003 г. В одной из них швейцарские коллеги попытались сравнить активность микробного окисления метана между станциями над полем сипов и вне зоны действия мелководных сипов (80–300 м), а также станций, находящихся над грязевыми вулканами и глубоководными сипами, со станциями, расположенными на значительном удалении от них [Durisch-Kaiser et al., 2005]. В этом сравнении изначально неудачно была выбрана глубоководная «фоновая» станция, оказавшаяся под влиянием мощного подтока метана. Авторы сообщают, что по микробному окислению метана они получили сходные профили, но меньшие интенсивности, чем в опубликованных ранее работах [Reeburgh et al., 1991; Пименов и др., 2000; Русанов и др., 2002, 2004; Гальченко и др., 2004б]. Однако, в отличие от российских исследований по микробному окислению метана, швейцарские коллеги использовали метан, меченый не по углероду, а по водороду. Но этот метод разработан для классического окисления метана в аэробных условиях, когда при полном окислении (без влияния других микробных процессов) метана весь углерод переходит в углекислоту, а водород обнаруживается только в воде. В работе [Durisch-Kaiser et al., 2005] после внесения метки и инкубации, интенсивность метаноокисления в анаэробных условиях опре-

деляли по обнаружению метки в воде. В этом случае нет возможности определить процентное соотношение перехода окисленного метана в углекислоту, биомассу и растворенные метаболиты. Более того, не понятен механизм, при котором водород метана может полностью переходить в воду. Учитывая принятый на сегодня предполагаемый механизм анаэробного окисления метана, когда метанотрофные археи трансформируют метан с образованием углекислоты и водорода, а образующийся водород используют ассоциированные с археями сульфатредукторы, то меченый водород метана скорее нужно искать в образующемся  $\text{HS}^-$ -ионе. Кроме этого, происходит значительный изотопный обмен между меченым водородом метана и водородом окружающей воды, что влечет дополнительные ошибки в интерпретации данных. В этой же работе было определено содержание архей как в анаэробной, так и в аэробной зоне. Результаты этих измерений, а также пики интенсивности аэробного окисления метана, по заявлению авторов, хорошо совпадали с исследованиями, выполненными нами ранее [Пименов и др., 2000].

По результатам экспедиции CRIMEA опубликована еще одна интересная работа, касающаяся изучения потоков метана в атмосферу [Schmale et al., 2005]. Немецкие коллеги исследовали потоки метана в районе мелководных и глубоководных сипов, сравнив их с фоновыми станциями. Они пришли к заключению о неправомерности гипотезы, что все черноморские сипы вносят вклад в атмосферный бюджет метана. По их расчетам, влиять на поверхностную воду и достигать атмосферы может только метан мелководных сипов, расположенных до глубины 100–150 м. Даже очень интенсивные газовыделения из дна, глубже этой границы, не влияют на поверхностное распределение метана. Высокие концентрации растворенного метана в анаэробной водной толще Черного моря также не влияют на его распределение в поверхностном слое. В связи с гидрографической структурой Черного моря различные редокс-условия создают эффективный механизм, препятствующий проникновению метана из этого резервуара в атмосферу. При этом определяемое инструментально пересыщение поверхностных вод открытой части Черного моря существенно не отличается от других продуктивных районов [Schmale et al., 2005].

Поскольку при изучении цикла метана важнейшим параметром является его содержание и распределение по горизонтам водной толщи и осадков, в наших исследованиях измерение концентрации метана проводили особенно подробно. Отбор проб водной толщи от поверхности до 200–250 м проводили с дискретностью 2–15 м, а ниже до дна шаг отбора составлял 25–100 м. Все пробы отбирали в двух повторностях.

Анализ полученной базы данных позволил выявить некоторые закономерности. На всех исследованных станциях за 5–10 м до появления сероводорода начинается относительно плавное нарастание содержания метана до середины переходной зоны (рис. 2.6.2). Ниже зоны проникновения  $\text{O}_2$  на всех без исключения станциях начиналось резкое нарастание содержания метана. На станциях верхней и средней части континентального склона увеличение концентрации  $\text{CH}_4$  просле-

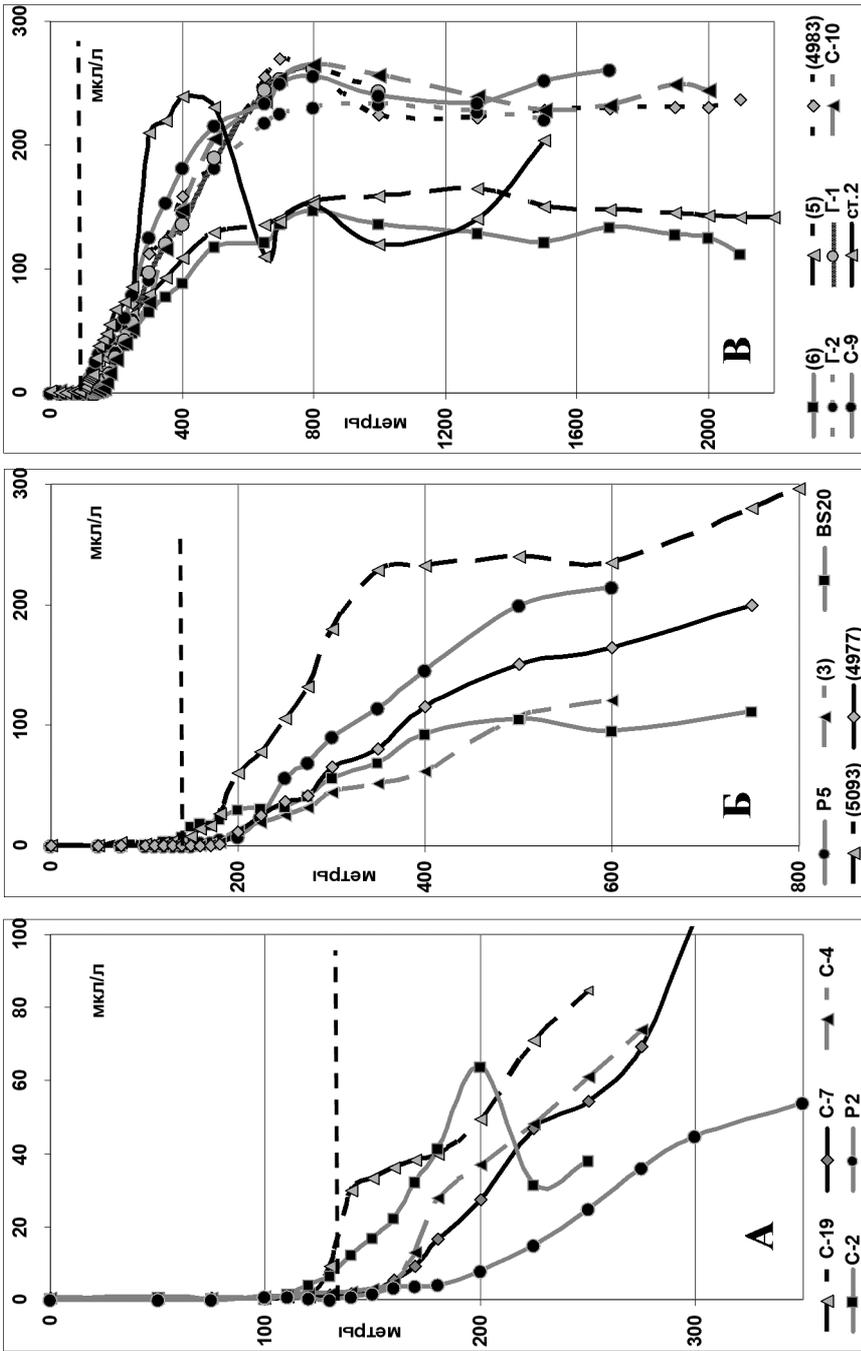


Рис. 2.6.2. Профили распределения концентрации метана в водной толще верхней (А), средней (Б) и нижней (В) части склона и глубинной котловины. Пунктирная линия – появление сероводорода.

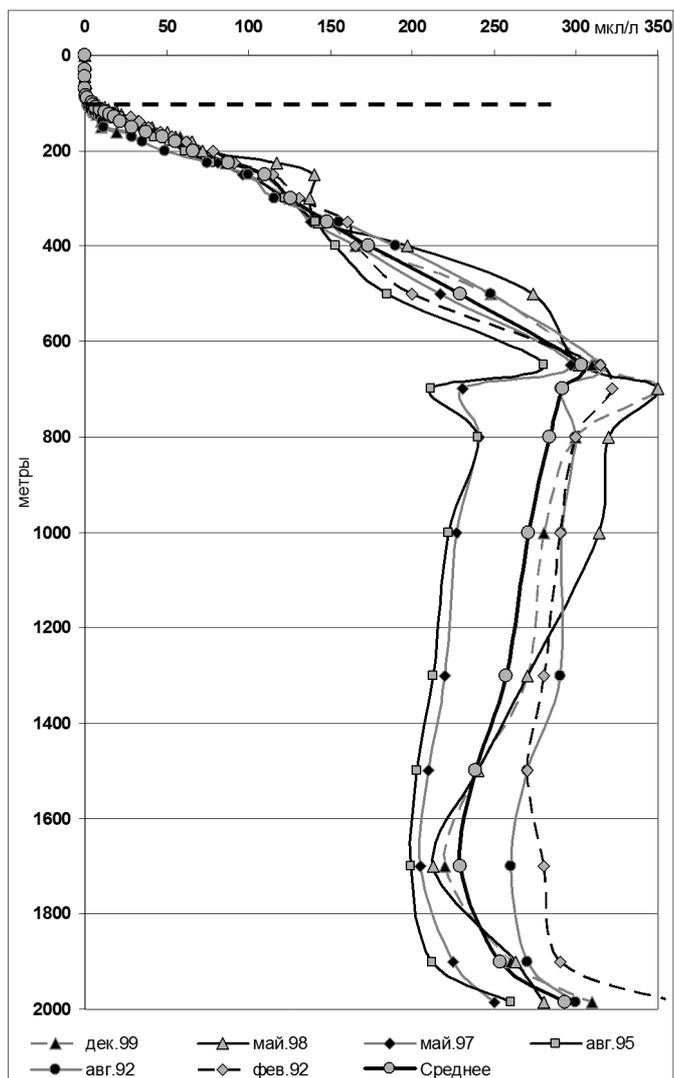
живалось практически до дна (см. рис. 2.6.2А, Б). На глубоководных станциях нижней части склона и котловины наблюдалось практически линейное увеличение концентрации метана с максимумом на горизонтах 500–800 м, после которого концентрация растворенного  $\text{CH}_4$  заметно падала или мало изменялась до дна (см. рис. 2.6.2В). Для всех станций континентального склона и западного циклонического круговорота характерно повышение содержания метана в придонных горизонтах. В центральной и восточной глубоководных областях придонный пик практически не обнаруживался, а глубинный максимум  $\text{CH}_4$  был менее выражен и обнаруживался несколько ниже, на горизонтах 1000–1200 м.

Ранее было принято считать, что глубинные сероводородные воды Черного моря консервативны и не подвержены значительным изменениям. Для выявления сезонных и межгодовых изменений концентрации метана и активностей его микробного образования и окисления нами были проведены многолетние исследования (в 6 экспедициях) на мониторинговой станции. Эта мониторинговая станция, которую условно назвали станция «Егорова», находится на периферии западного циклонического круговорота, у основания глубоководной котловины (глубина 1985–2000 м). Необходимо подчеркнуть, исходя из результатов наших исследований, что в анаэробной водной толще этой станции не наблюдалось выраженных сезонных изменений содержания метана. Однако амплитуда межгодовых изменений составляла около 25% (рис. 2.6.3).

Таким образом, профиль содержания метана в водном столбе от поверхности до дна не только нарастает линейно на определенных глубинах, а имеет выраженные максимумы и минимумы. Следовательно, на его распределение по горизонтам водной толщи могут оказывать влияние процессы, происходящие внутри водного столба. В первую очередь это интенсивность и направленность основных микробных процессов биогеохимического цикла метана – его микробная продукция и окисление. Однако, как и распределение концентрации метана, профили интенсивности обоих процессов в разных зонах не одинаковы и также имеют свои максимумы и минимумы.

### **Микробное образование метана в анаэробной зоне водной толщи**

В анаэробных зонах солоноватоводных водоемов терминальной фазой разложения ОВ являются микробные процессы сульфатредукции и метаногенеза (МГ). В глубоководной толще Черного моря концентрация метана достигает значительных величин. Высокое содержание метана может быть следствием активности метанобразующих микроорганизмов или поступления  $\text{CH}_4$  из других источников. Радиоизотопным методом были измерены интенсивности как автотрофного (из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ), так и ацетокластического (из метильной группы ацетата) микробного метаногенеза (МГ).



**Рис. 2.6.3.** Профили концентрации метана на мониторинговой станции «Егорова» в разные годы и сезоны.

В верхних горизонтах переходной зоны, там, где инструментально сероводород не определяется, обращает на себя внимание наличие относительно высокой интенсивности МГ (рис. 2.6.4). Возможно, это связано с наличием анаэробных микрозон (крупные частицы взвеси, пеллеты и т.д.), где создаются благоприятные условия для метаногенов. На нижней границе переходной и в верхней части се-

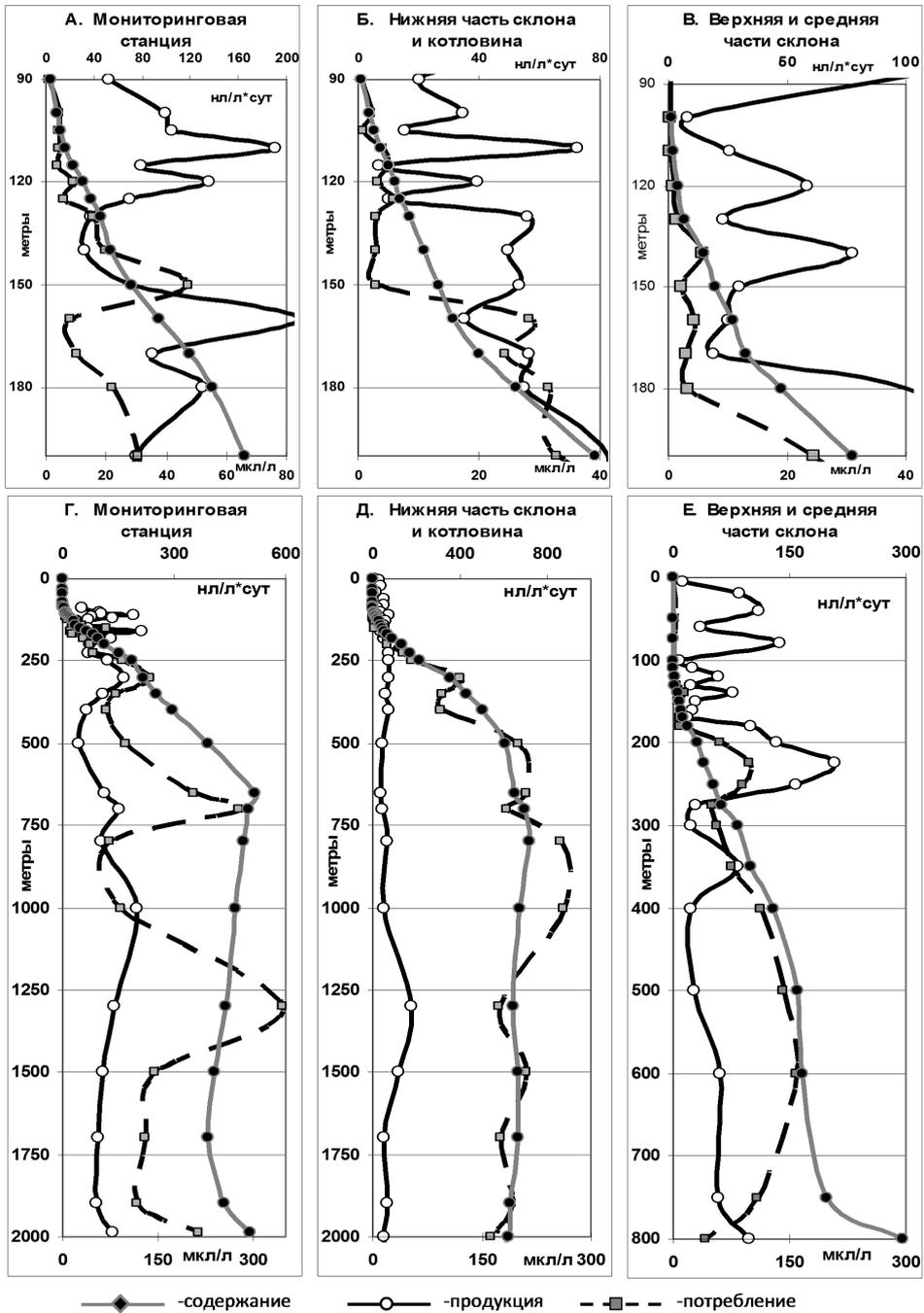


Рис. 2.6.4. Типовые профили концентрации, продукции и потребления метана. А, Б, В – переходная зона, Г, Д, Е – полный профиль.

роводородной зоны наблюдается значительное увеличение интенсивности сульфатредукции и резкое уменьшение суточной продукции метана [Пименов и др., 2000]. Затем интенсивность метаногенеза снова возрастает. Как правило, ниже 200–300 м интенсивность МГ заметно ослабевает, а профиль имеет плавное распределение скорости процесса до дна без выраженных пиков.

В анаэробной водной толще мониторинговой станции «Егорова» отмечаются значительные межгодовые изменения интенсивности интегрального образования метана. Максимальные интенсивности МГ выявлены в августе 1995 и мае 1997 г., минимальные – в августе 1992 и в мае 1998 г. В зимний период (февраль 1992 г. и декабрь 1999 г.) скорости метаногенеза оказались сходными. В водной толще ниже 200 м отмечается более равномерное распределение величин скорости МГ. На других станциях глубоководной зоны и континентального склона сохранялись примерно те же закономерности, что и на мониторинговой станции (см. рис. 2.6.4). Самые высокие интенсивности МГ в кубометре воды зарегистрированы в верхней и средней части континентального склона, а в центральной (ст. 5) и восточной (ст. 6 и 4983) части Черного моря они оказались существенно ниже. В расчете на весь водный столб наибольшее количество метана в водной толще образуется в нижней части континентального склона (ст. 2; «Егорова»; С-9-10) Черного моря.

### **Микробное окисление метана в анаэробной зоне водной толщи**

Анализ распределения метана и интенсивности его продукции в глубоководной зоне указывает на существование активных процессов его потребления, происходящих на разных глубинах (см. рис. 2.6.2, 2.6.4).

В аэробной водной толще большинства глубоководных станций скорости метаноокисления (МО) невелики и сравнимы с интенсивностями МО для открытой части шельфа, не подверженной прямому влиянию выноса рек [Русанов и др., 2002]. На нижней границе переходной зоны профиль потребления метана часто образует небольшой пик (см. рис. 2.6.4). Затем интенсивность МО несколько снижается, оставаясь, однако, выше, чем в аэробной зоне [Русанов и др., 1994, 1998; Пименов и др., 2000]. Эта же закономерность наблюдалась нами и в мелководных осадках с резким изменением окислительно-восстановительного потенциала [Леин и др., 1997; Русанов и др., 1998, 2002; Ivanov et al., 2002]. Это понижение интенсивности может являться зоной перехода от аэробного к анаэробному окислению метана, где за счет исчерпания окислителей интенсивность аэробного окисления метана затухает. Картина резко меняется сразу под зоной распространения кислорода. Здесь интенсивность, теперь уже анаэробного МО, на большинстве станций начинает вновь существенно увеличиваться, часто образуя зоны максимума [Пименов и др., 2000; Леин, Иванов, 2009; Rusanov et al., 2005; Русанов и др., 2018].

В целом, на всех станциях континентального склона и глубоководной зоны интенсивность МО возрастает, следуя за профилем распределения метана (см. рис. 2.6.4). Еще один пик скорости анаэробного потребления метана обнаруживается в области глубин 500–800 м, там же, где регистрируется максимум концентрации этого газа. На некоторых глубоководных станциях этот пик либо несколько заглублен, либо проявляется еще один максимум на глубине 1300–1500 м. Средняя интенсивность потребления метана, по расчетам для всего столба водной толщи, была существенно выше в западной части моря, чем в центральной и восточной областях. Наибольшие скорости микробного МО зафиксированы в нижней части континентального склона.

### **Влияние микробных процессов на круговорот метана в анаэробной зоне Черного моря**

Выше отмечалось, что содержание метана в водном столбе от поверхности до дна не только нарастает линейно до определенных глубин [Гальченко и др., 2004а, б; Егоров, 2002; Reeburgh et al., 1991], но также имеет определенные максимумы и минимумы (см. рис. 2.6.2), свидетельствующие об активности микроорганизмов цикла метана (см. рис. 2.6.4). Для оценки скоростей и сравнения вклада и направленности процессов микробного образования и окисления метана в различных зонах мы использовали как интегральные величины, рассчитанные на столб воды с сечением в  $1 \text{ м}^2$ , так и усредненные величины в кубометре воды – расчетная величина под  $\text{м}^2$ , деленная на глубину.

Профиль распределения метана на мониторинговой станции «Егорова» всегда имел характерный максимум на горизонтах 600–700 м, а годовые отличия содержания метана варьируют вокруг средних значений (см. рис. 2.6.3). Амплитуда годовых изменений интегральной концентрации в столбе воды в разные годы составляла около 100 л (25%) при среднем значении  $435 \text{ л/м}^2$ . Измеренные величины МГ (среднее значение –  $256 \text{ мл/м}^2$  в сутки) и МО (среднее значение –  $486 \text{ мл/м}^2$  в сутки) в разные годы существенно различались (амплитуда – 280% и 300%, соответственно), но не зависели от сезона. Интенсивность микробного МО в водной толще мониторинговой станции всегда была выше, чем его продукция микроорганизмами.

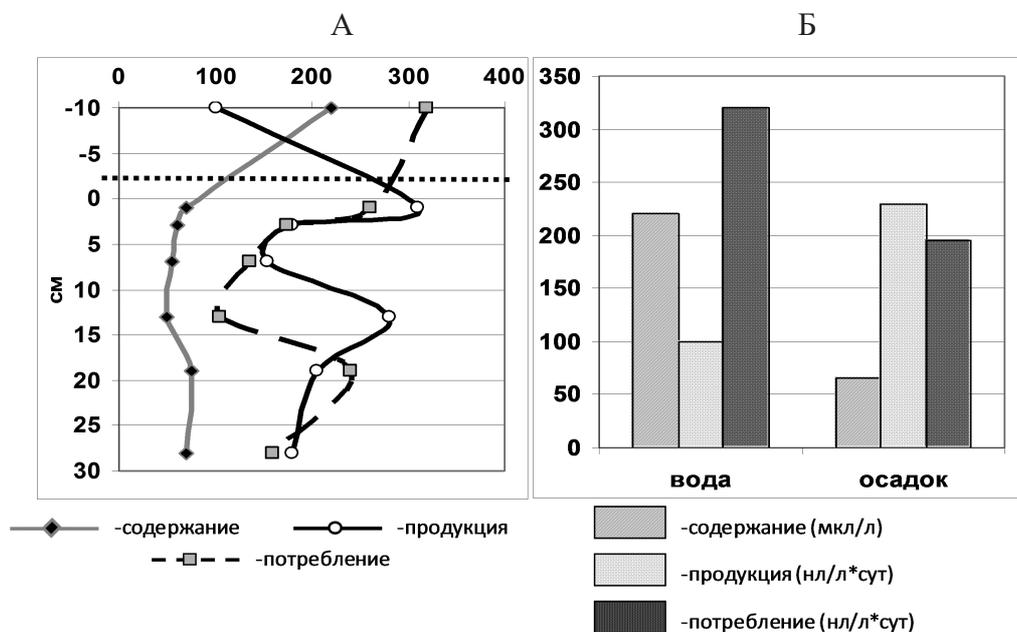
Как было показано ранее, концентрация метана на станциях пелагиали и континентального склона также высока, но абсолютные значения различаются территориально (см. рис. 2.6.2). При этом на подавляющем большинстве станций микробное потребление метана в водном столбе было выше, чем его микробная продукция. Исключение составляют лишь станции, исследованные на северо-западном склоне в районе ОЧТ.

Преобладание потребления метана над его продукцией указывает на то, что для основной анаэробной водной толщи должен существовать дополнительный

источник метана, позволяющий поддерживать существующее распределение концентраций метана и активностей микробных процессов его трансформации в определенном балансе.

Таким возможным дополнительным источником метана могли бы служить донные осадки. Интенсивность МГ в верхних горизонтах осадков на большинстве станций возрастает по сравнению с придонной водой, а активность МО несколько снижается (рис. 2.6.5А). Прослеживается заметное превышение микробной продукции метана в верхних горизонтах осадков над его потреблением (рис. 2.6.5Б). Однако это превышение значительно меньше, чем разница между потреблением и продукцией метана в придонных горизонтах водной толщи. Очевидно также, что глубоководные донные осадки не могут обеспечивать метаном водную толщу, поскольку в их верхних слоях концентрация метана значительно ниже, чем в придонной воде. Они скорее служат стоком метана для придонной водной толщи. Следовательно, микробная продукция метана для основной анаэробной зоны водной толщи и поверхностных горизонтов осадков не обеспечивает масштабов его микробного потребления и трансформации.

Поэтому должны существовать другие, внешние по отношению к водной толще и верхнему слою осадков, источники поступления метана. Таким источником могут служить многочисленные метановые сипы, обнаруженные по всему кон-



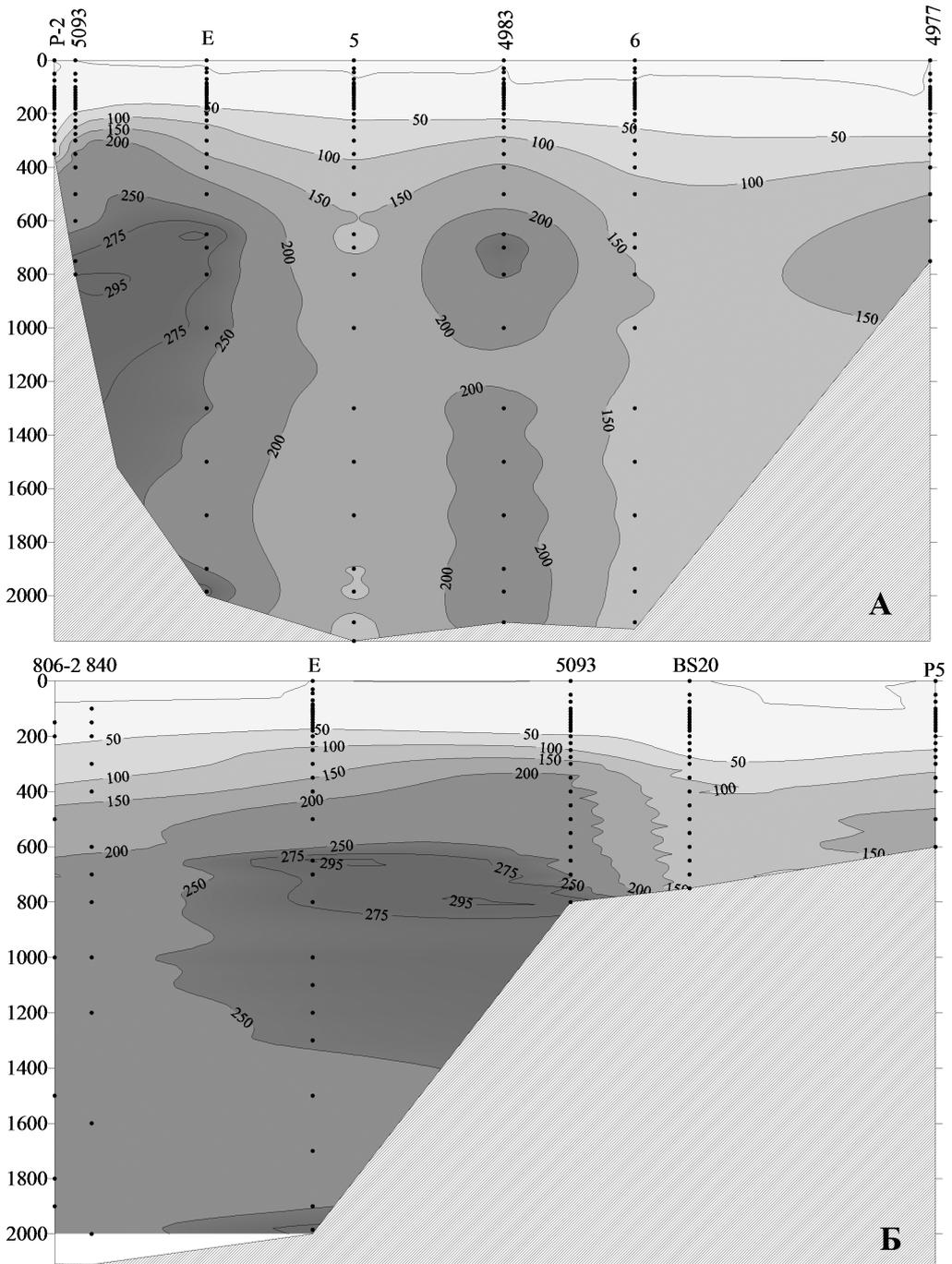
**Рис. 2.6.5.** Типовые профили (А) и интегральные соотношения (Б) содержания метана и микробных процессов МГ и МО в верхних горизонтах глубоководных осадков (0–30 см) и в придонной водной толще.

тинентальному склону [Егоров и др., 2011]. Профиль распределения содержания метана в водной толще на исследованных станциях всегда имел закономерный максимум – в районе 400–500 м на западном и северо-западном континентальном склоне, 600–800 м в западной и восточной халистазах, а в районе мониторинговой станции опускался до 1000–1200 м (см. рис. 2.6.2). На основании собственных и некоторых литературных данных [Гальченко и др., 2004а] мы решили сделать два вертикальных концентрационных разреза (см. рис. 2.6.1; рис. 2.6.6). Широтный разрез (А) проходил от северо-западного склона, где обнаружены многочисленные метановые сипы, через центр моря, западную и восточную халистазы, до восточного побережья, где также обнаружены метановые сипы на континентальном склоне. Меридиональный разрез (Б) проходил от северо-западного склона на юг (см. рис. 2.6.1, 2.6.6). На рисунках хорошо видно, что на глубинах 600–1000 м обнаруживается боковой подток  $\text{CH}_4$ . Следовательно, дополнительными источниками метана для анаэробной водной толщи Черного моря служат многочисленные метановые сипы на континентальном склоне (см. рис. 2.6.6). Они подпитывают глубоководную зону посредством бокового горизонтального переноса.

Свой вклад дополнительного источника метана в водную толщу вносят также глубинные метановые сипы и грязевые вулканы. Это хорошо видно на эхограммах глубоководных метановых сипов, полученных сотрудниками ИМБИ им. А.О. Ковалевского РАН (г. Севастополь), в районе грязевого вулкана, исследованного нами в совместной международной экспедиции [Егоров и др., 2003]. Мы измерили в этом районе над глубоководными сипами и грязевыми вулканами несколько вертикальных профилей распределения метана, а также интенсивности микробных процессов цикла метана. Выделяющиеся пузыри газа мощными струями поднимаются до глубин 800–900 м, где растворяются в воде, образуя характерный максимум концентрации метана. Анаэробное микробное окисление метана в этом районе, так же как и на всей акватории глубоководной анаэробной зоны, значительно превышает суточную микробную продукцию. Дисбаланс в микробном цикле метана покрывается за счет глубоководных метановых сипов и грязевых вулканов.

Другим, дополнительным подтверждением микробной активности анаэробного потребления метана глубоководной зоны служат результаты изотопного анализа углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) метана (табл. 2.6.1). Известно, что в процессе микробной трансформации метана происходит фракционирование стабильных изотопов углерода за счет избирательного использования микроорганизмами метана с более легким изотопом ( $^{12}\text{C}$ ). В результате образующиеся продукты реакции, и прежде всего углекислота, обогащаются легким изотопом, а оставшийся метан утяжеляется, обогащаясь  $^{13}\text{C}$ -изотопом [Иванов и др., 2000; Леин, Иванов, 2004, 2009; Ivanov, Lein, 2006].

Как видно из таблицы, изотопный состав углерода растворенного в анаэробной воде метана несколько тяжелее, чем метана голоценовых осадков и метановых сипов.



**Рис. 2.6.6.** Вертикальный профиль распределения концентрации метана в водной толще Черного моря по широтному (А) и меридиональному (Б) разрезам (см. рис. 2.6.1).

Таблица 2.6.1

## Изотопный состав углерода Черноморского метана

№	Описание образцов	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	Литературный источник
1	Метан верхнеголоценовых осадков	-60,4 / -91,0	Hunt, 1974; Иванов и др., 1984
2	Метан холодных сипов	-62,0 / -72,0	Ivanov et al., 2002, 2003
3	Растворенный метан из анаэробной водной толщи	-50,8 / -58,0	Леин и др., 2002
4	Растворенный метан из водной толщи в зоне хемоклина	-19,0 / -48,5	Seifert, 2004
5	Растворенный метан из аэробной зоны водной толщи	-40,0 / -66,6	Shubert et al., 2003; Seifert, 2004

Обогащение метана тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  в зоне хемоклина и анаэробных водах является независимым доказательством активности метанотрофных (аэробных и анаэробных) микроорганизмов в водной толще Черного моря, а более легкий изотопный состав метана в аэробной зоне свидетельствует о его микробном образовании в кислородсодержащей водной толще.

## Баланс метана в анаэробной зоне Черного моря

На основании полученных данных, а также с использованием литературных источников были сделаны расчеты баланса метана на всю анаэробную водную толщу (табл. 2.6.2).

Из представленной таблицы хорошо видно, что микробное окисление и трансформация метана в анаэробной водной толще Черного моря значительно превышает его микробную продукцию. Дисбаланс в цикле метана покрывается за счет метановых сипов и грязевых вулканов.

Показано, что вклад метановых сипов и грязевых вулканов в баланс метана анаэробной зоны Черного моря оценивается величиной  $144 \cdot 10^9$  моль метана в год, составляя 20–25% от микробной продукции метана. Эта величина получена из разницы между окислением метана в анаэробной водной толще и его микробной продукцией. Основанием для такого расчета являются выявленные закономерности функционирования цикла метана в глубоководной зоне. Во-первых, профили содержания метана, полученные в разные годы на мониторинговой станции, изменяются вокруг средних значений, не имея определенной направленности в сторону уменьшения или увеличения (см. рис. 2.6.3). Во-вторых, глубинные анаэробные воды с высоким содержанием метана практически не влияют на распределение метана в аэробной части, поскольку разделены зоной выраженного концентрационного минимума. Таким образом, основная часть метана глубоко-

Таблица 2.6.2

Баланс метана в анаэробной зоне Черного моря (моль  $\text{CH}_4$  в год)

Поступление $\text{CH}_4$		Расход $\text{CH}_4$	
Метаногенез в водной толще <sup>1</sup>	$630 \cdot 10^9$	Окисление в водной толще <sup>1</sup>	$774 \cdot 10^9$
Метаногенез в современных донных осадках <sup>1</sup>	$0,28 \cdot 10^9$	Окисление в современных донных осадках <sup>1</sup>	$0,25 \cdot 10^9$
Холодные метановые сипы и грязевые вулканы	$144 \cdot 10^9$	Сток в Мраморное море <sup>2</sup>	$0,002 \cdot 10^9$
		Поток в атмосферу <sup>3</sup>	$6,7 \cdot 10^9$
Содержание метана, растворенного в анаэробной водной толще		$4500 \cdot 10^9$	

<sup>1</sup>Ivanov et al., 2003; <sup>2</sup>Reeburgh et al., 1989; <sup>3</sup>Amouroux et al., 2002.

водной зоны, образовавшегося *de novo* и поступающего дополнительно, потребляется в анаэробных условиях и на границе аэробных и анаэробных вод. Вклад микробного образования и окисления метана в верхних 30 см современных глубоководных донных осадков в общий баланс цикла метана является минорным.

Поток метана в атмосферу с акватории Черного моря оценивается величиной  $6,7 \cdot 10^9$  моль в год (см. табл. 2.6.2). Часть этого потока составляют метановые сипы мелководья и мелководные осадки шельфа и прибрежной зоны [Lein et al., 1997; Schmale et al., 2005]. Это возможно из-за малых глубин и недостаточной активности метанотрофного фильтра. Однако значительная часть метана образуется в анаэробных микронишах кислородсодержащей водной толщи (см. ниже).

### Распределение, продукция и потребление метана в аэробной зоне Черного моря

Разными исследователями водных экосистем отмечалось присутствие пика содержания метана в кислородсодержащих водах морей, океанов и озер [Scranton, Farrington, 1977; Brooks et al., 1977; Oremland, 1979; Sieburth, 1987, 1991; Kiene, 1991; Marty, 1993; Егоров, 2002; Berner et al., 2003]. В литературе, посвященной исследованию цикла метана в океане, даже появился термин «океанический метановый парадокс». Суть его в том, что поверхностные кислородсодержащие воды часто содержат больше метана по сравнению с его концентрацией в атмосфере. Учитывая тот факт, что метаногенные археи, образующие метан, являются строго анаэробными микроорганизмами, возникает вопрос – каков генезис  $\text{CH}_4$  в аэробной водной толще?

Наиболее подробный анализ этого явления (пики метана) в аэробных водах Черного моря дан в работе А.В. Егорова [2002]. Как было отмечено выше, он определил на большом фактическом материале, что для всех исследованных станций обязательно наличие концентрационного минимума перед скачком концентрации в анаэробной зоне. Этот минимум довольно широкий, охватывающий диапазон 14,2–15,9 единиц условной плотности, что соответствует широкому диапазону глубин от холодного промежуточного слоя (ХПС) до зоны появления сероводорода. Нижняя граница минимума жестко привязана к величине условной плотности 15,7–15,8 единиц. Выше этой границы в кислородсодержащих водах, как правило, обнаруживаются концентрационные максимумы, часто превышающие содержание метана в поверхностных водах. Эти максимумы располагаются на разных глубинах и даже на соседних станциях значительно отличаются друг от друга, но явных причин такой изменчивости обнаружить не удалось. При этом концентрация метана в поверхностных водах всегда в 2–10 раз выше равновесного с атмосферой значения. Из анализа полученных данных А.В. Егоров делает вывод, что метан в верхней аэробной зоне водной толщи отделен от метана в анаэробной толще вод зоной минимума. Поверхностные воды Черного моря пересыщены метаном относительно равновесного содержания, и именно они являются источником метана для атмосферы. Анаэробные воды с аномально высоким содержанием метана не вносят своего вклада в формирование метанового пула атмосферы [Егоров, 2002].

Этот вывод полностью совпадает с результатами наших исследований. В серии комплексных международных экспедиций в Черное море (январь–февраль и июль–август 1992 г., июнь 1994 г., август 1995 г., май 1997 г., май 1998 г., декабрь 1999 г., июнь 2003 г.) в разные годы и сезоны была накоплена внушительная база данных по распределению метана в аэробных водах. Исследования проводили как в мелководье и открытой части северо-западного шельфа Черного моря, так и в верхних (аэробных) горизонтах глубоководной зоны (см. рис. 2.6.1). На подавляющем большинстве станций были отмечены 1–3 пика концентрации метана. Кроме этого наблюдалась хорошая корреляция пиков метана с эхограммами распределения зоопланктона.

В 1998 г. в пробах аэробной воды методом *in situ* гибридизации (FISH) было обнаружено присутствие архей на разных горизонтах [Пименов и др., 2000]. Позднее аналогичные данные были получены швейцарскими коллегами [Durisch-Kaiser et al., 2005]. Сопоставление этих данных с распределением метана по горизонтам указывало на то, что в аэробной водной толще протекают микробные процессы продукции метана. Поскольку все известные на сегодня метаногены относятся к строго анаэробным археям, должны существовать зоны, благоприятные для протекания анаэробного процесса микробного МГ.

В международной комплексной экспедиции по исследованию влияния грязевых вулканов и глубоководных сипов на водную толщу и атмосферу (CRIMEA),

состоявшейся в 2003 г., была кроме прочих поставлена задача измерения активности автотрофного и ацетокластического МГ на разных горизонтах аэробной водной толщи. Полученные абсолютные значения МГ в аэробных водах Черного моря и других меромиктических водоемов порой были выше, чем в анаэробной зоне [Русанов и др., 2004; Саввичев и др., 2005]. Профили скоростей метаногенеза хорошо совпадали с пиками концентрации метана.

Огромная база данных по распределению метана в кислородсодержащих водах собрана для российского сектора Черного моря, от Керченского пролива до Абхазии и от берега до границы российской экономической зоны (см. рис. 2.6.1). В ходе пятилетнего межсезонного мониторинга (с 2011 по 2015 гг.) на одних и тех же станциях по несколько сезонов в год по единой методике были отобраны пробы на содержание метана в аэробных водах. Практически на всех исследованных станциях (рис. 2.6.7) нами всегда были детектированы максимумы концентрации метана в кислородсодержащих водах, величина и глубина залегания которых имели сезонную зависимость [Русанов и др., 2014, 2015].

Еще более наглядно видно распределение максимумов и минимумов концентрации метана на вертикальных разрезах. На базе полученных результатов по мониторингу российского сектора Черного моря были построены концентрационные вертикальные разрезы (рис. 2.6.8). Несмотря на разные глубины и удаленность от берега, на прибрежном и мористом разрезах отмечаются общие закономерности в распределении метана. Хорошо видны как зоны повышенной концентрации метана на разных горизонтах, так и область концентрационного минимума (глубины 70–80 м), отделяющие поверхностные воды от глубинных анаэробных вод с очень высоким содержанием метана.

Измеренные нами на большом количестве станций интенсивности микробного метаногенеза хорошо совпадали с пиками концентрации метана в аэробной водной толще, а по абсолютным значениям в ряде случаев были даже выше, чем в анаэробной зоне. По нескольким станциям (на траверзе г. Новороссийск) сделан вертикальный разрез берег–море (рис. 2.6.9). Хорошо прослеживаются как максимальные величины интенсивности микробного образования метана (совпадающие с пиками концентрации), так и зона пониженной активности МГ, совпадающая по глубинам с зоной концентрационного минимума. Видно также, что ниже 200 м активность генерации метана существенно ослабевает.

Профиль содержания метана на всех станциях имел поверхностный максимум, за которым сразу же (на 3 м) следовал подповерхностный минимум концентрации. Начиная с 10 м содержание метана плавно (до 15 м), а затем резко возрастало, образуя широкий максимум концентрации в области 20–30 м. Этот пик метана совпадает с областью термоклина (10–40 м с центром на 20–25 м) и зоной резкого увеличения флуоресценции (максимум в области 15–30 м). Ниже 50 м содержание метана в воде плавно уменьшается до горизонтов 130–140 м, а со 150 м следует резкое, на порядки, увеличение концентрации метана (см. рис. 2.6.9).

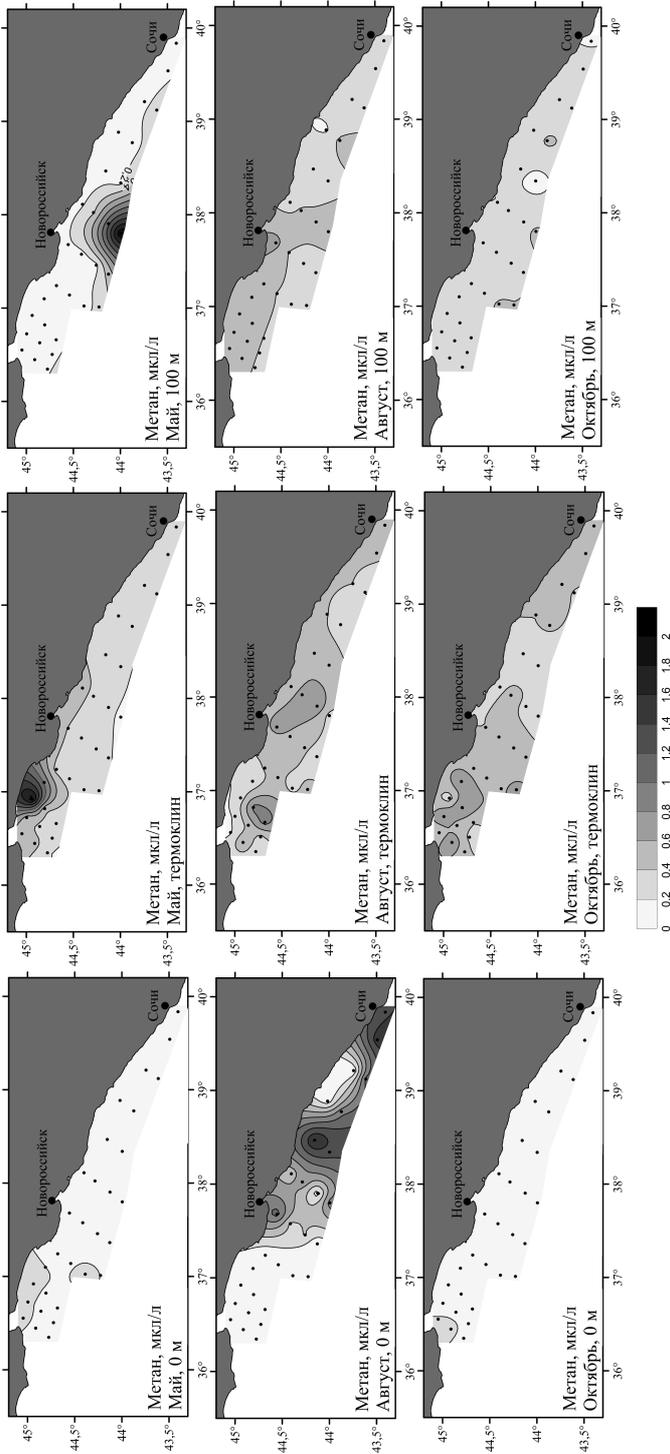
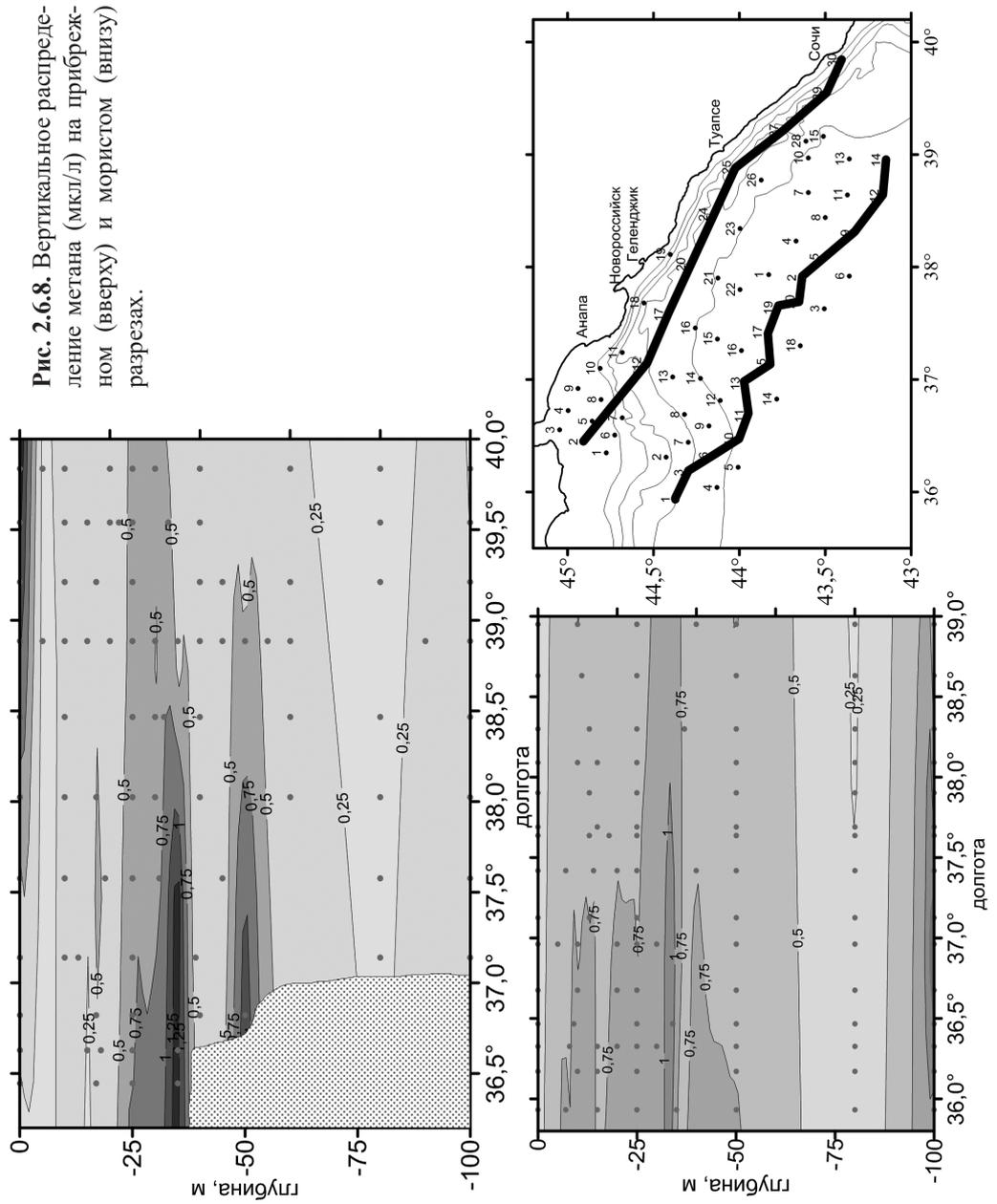
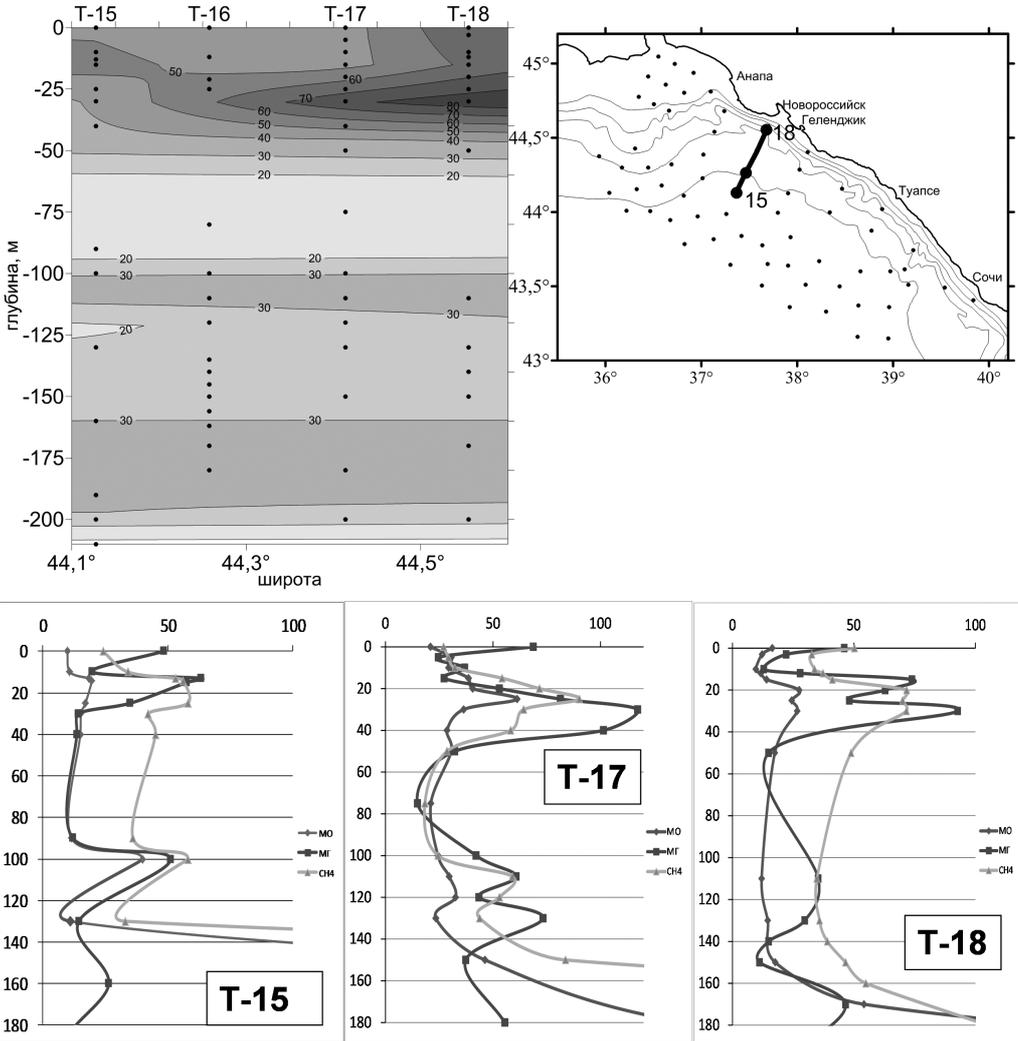


Рис. 2.6.7. Сезонные изменения в распределении концентрации метана (мкл/л) по глубинам.

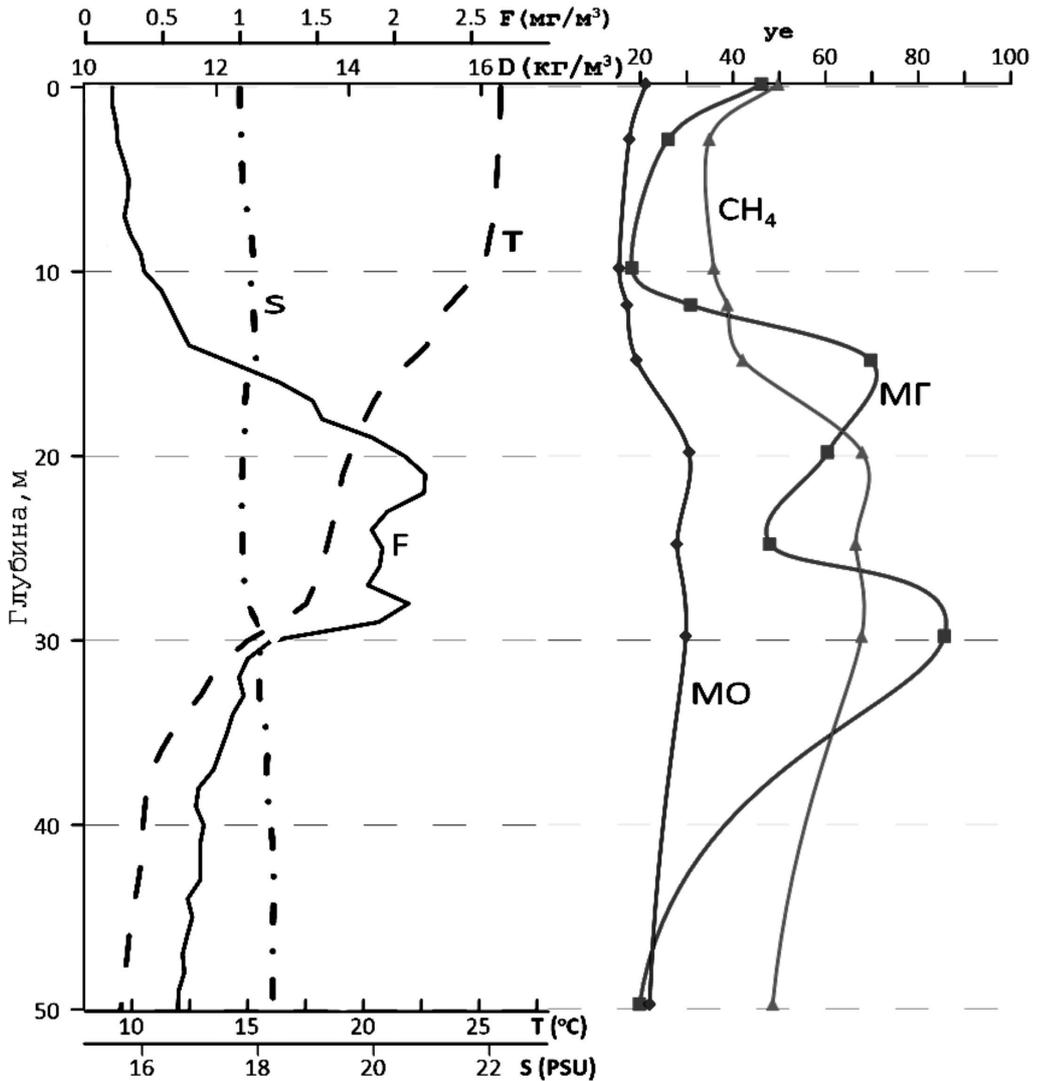




**Рис. 2.6.9.** Вертикальное (вверху) распределение микробной продукции метана (нл/л·сут) на разрезе от берега в море и (внизу) профили концентрации, продукции и потребления метана на характерных станциях.

Поскольку метаногенные археи являются строгими анаэробами, то благоприятные для них анаэробные микрзоны могут быть локализованы в пищеварительном тракте и пеллетах зоопланктона, на/в частицах взвеси и органических агломератов, отмирающем фитопланктоне. Пики содержания метана обычно приурочены к зоне термоклина, где на градиенте происходит концентрация взвешенного

органического вещества. Встречаются пики метана и ниже термоклина, в зоне отмирания «холодолюбивого» фитопланктона, развивающегося под термоклином (рис. 2.6.10). Кроме того, они приурочены к зонам кормления и пеллетной разгрузки зоопланктона.



**Рис. 2.6.10.** Сопоставление профилей температуры (Т) и флюоресценции (F) с профилями (даны в условных единицах) концентрации ( $N \cdot 100$  нл/л) метана ( $CH_4$ ), метаногенеза (МГ, нл/л·сут), солёности (S) и метанокисления (МО,  $N/10$  нл/л·сут) на характерной станции.

Величины интенсивности микробного образования метана имели поверхностный максимум (см. рис. 2.6.9, 2.6.10). Самые высокие значения выявлены в верхней или нижней частях термоклина. Эти горизонты полностью совпадают с максимумами флуоресценции и концентрации фитопланктона, в том числе и отмирающего. На этих же горизонтах выявлено повышение численности микроорганизмов и увеличенная активность деструкционных процессов. Проведенные молекулярно-биологические исследования методом флуоресцентной *in situ* гибридизации (FISH) выявили присутствие большого процента метаногенных архей на разных горизонтах аэробной водной толщи [Pimenov et al., 2013]. Благоприятные для метаногенов анаэробные микрозоны могут образовываться внутри органических агломератов, в результате активного потребления кислорода при трансформации органического вещества (ОВ). Кроме того, в результате деструкции ОВ в локальных зонах образуется повышенное содержание субстрата для метаногенеза (водород и ацетат). Следующий небольшой максимум выявлен на горизонте 110–130 м. К этой зоне приурочена «дневка» зоопланктона, который днем отсиживается в зоне температурного минимума, а ночью поднимается для кормежки. Нижний обнаруженный нами пик на 170 м приурочен к верхней части редокс-зоны.

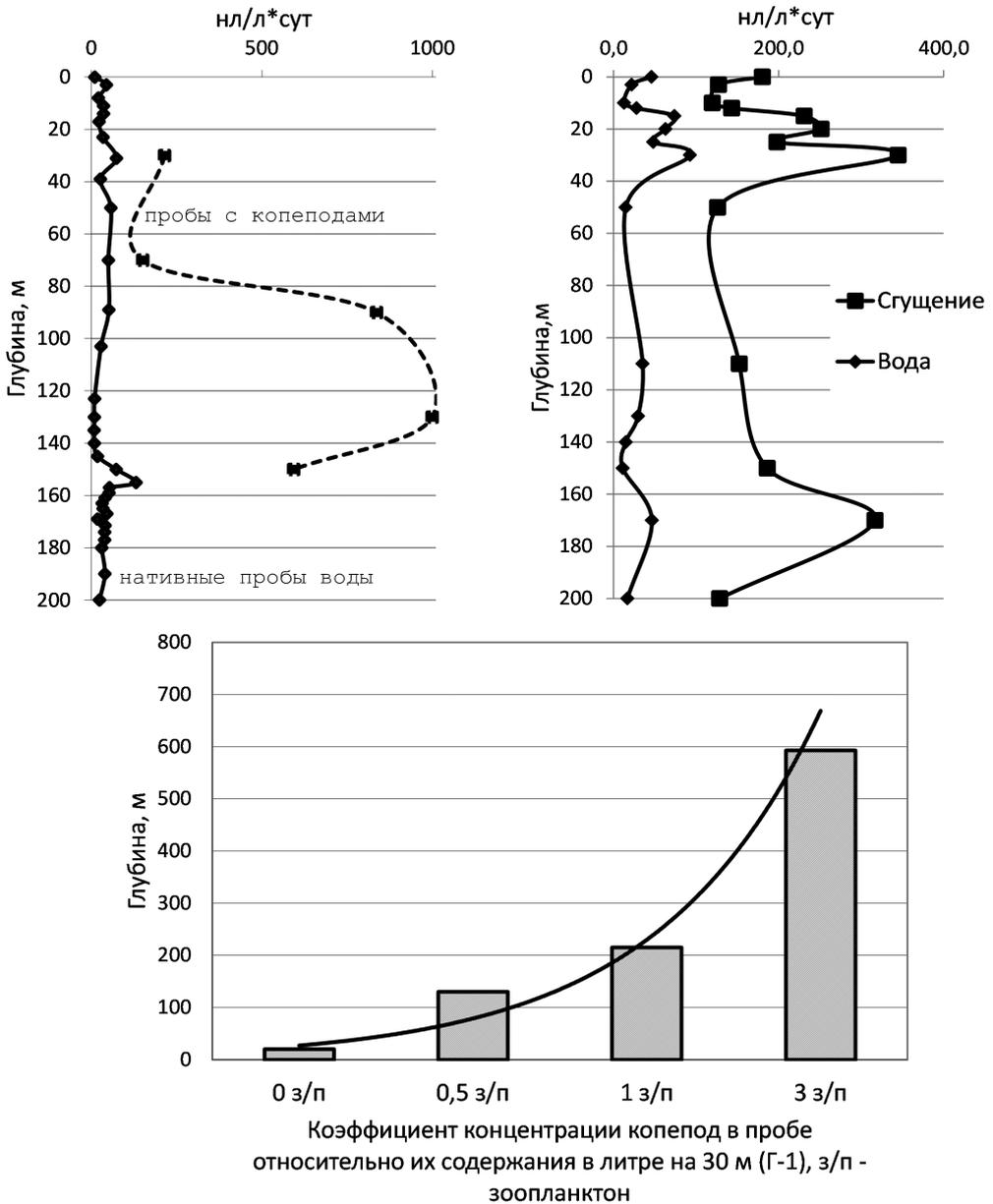
Интенсивность микробного окисления метана, в целом, повторяла профиль распределения метана (см. рис. 2.6.9, 2.6.10). Величины метаноокисления были практически на порядок ниже значений микробного образования метана. Со 150 м и ниже скорость метаноокисления резко возрастала, следуя за профилем содержания метана, концентрация которого ниже, в анаэробной зоне, возрастает в разы.

На нескольких станциях в акватории между Геленджиком и Новороссийском нами были отобраны пробы и проведены лабораторные эксперименты по сравнению интенсивности метаногенеза в нативных пробах с пробами, «обогащенными» взвесью с этих же горизонтов, живым зоопланктоном (копеподы), их пеллетами и препарированными частями (рис. 2.6.11).

Пробы со сгущением получали путем фильтрации большого объема воды с каждого горизонта, а полученный «концентрат» разливали по склянкам без пузырька воздуха. В склянки с фильтрованной морской водой рассаживали заранее отловленных живых копепод в количестве 1, 3 и 5 штук (по 3 повторности). В такие же склянки с фильтрованной морской водой и в тех же пропорциях и повторностях раскладывали пеллеты и препарированных копепод. Затем проводили краткосрочную инкубацию проб (6, 12, 24, 36 и 48 часов) в температурных условиях близких к *in situ*.

По окончании экспериментов (нативные и сгущенные пробы, пробы с копеподами и пеллетами) количественно определяли переход метки из субстрата ( $^{14}\text{C}$  – бикарбонат) в продукт микробного метаболизма ( $^{14}\text{C}$  – метан) и рассчитывали интенсивность процесса метаногенеза.

Во всех образцах со сгущенной взвесью интенсивность микробной продукции метана была значительно выше, чем в нативных образцах. Но наибольшие



**Рис. 2.6.11.** Соотношение интенсивности МГ в нативных образцах и пробах с копеподами (вверху слева), зависимость МГ от концентрации копепод в пробе (внизу) и соотношение интенсивности МГ в нативных образцах и пробах со сгущением взвеси.

максимумы микробного метаногенеза соответствовали тем горизонтам, где были детектированы пики концентрации метана в нативных образцах. В целом профиль метаногенеза в пробах со сгущением взвеси полностью повторял профиль интенсивности микробного образования метана в нативных водных пробах. Этот факт косвенно указывает на то, что благоприятные условия для метаногенеза (анаэробные микрониши) формируются на определенных горизонтах в нативных условиях, а сгущение взвеси лишь пропорционально увеличивает величину метаногенеза (см. рис. 2.6.11).

Показано, что во всех образцах с копеподами интенсивность микробного метаногенеза была значительно выше, чем в нативных водных образцах на соответствующих горизонтах. Более того, в зависимости от количества копепод, добавленных в образец, пропорционально возрастала интенсивность метаногенеза. Аналогичные закономерности наблюдали в экспериментах с пеллетами зоопланктона (см. рис. 2.6.11).

Проведенные эксперименты позволяют предполагать, что повышение концентрации метана, обнаруживаемое в аэробной водной толще, обусловлено деятельностью метаногенов в анаэробных микронишах: кишечники и пеллеты зоопланктона, взвешенные частицы органического вещества, отмирающий фитопланктон. При этом интенсивность микробной продукции метана заметно превышает скорости метаноокисления. В аэробной зоне наблюдается положительный баланс в микробном цикле метана.

Анализ результатов проведенных экспериментов по микробному образованию метана в кислородсодержащих водах был бы не полным без еще одного возможного механизма. В последние годы опубликовано несколько работ, свидетельствующих о возможном образовании метана в аэробной водной толще не метаногенными археями, а бактериями [Kamat et al., 2013; Repeta et al., 2016]. Механизм такого бактериального метаногенеза основан на способности некоторых цианобактерий в процессе жизнедеятельности образовывать метилированные производные фосфониевой кислоты, которые обнаруживаются в составе растворенного органического вещества фотической зоны морских водоемов. Эти соединения могут использоваться гетеротрофными микроорганизмами, в частности широко распространенными в морских водах псевдомонадами, в качестве необходимого для жизнедеятельности источника фосфора. При этом происходит отщепление метильной группы с образованием метана, который накапливается в водной толще. Частое совпадение пика метана в аэробной зоне с максимумами флуоресценции и концентрации фитопланктона служит подтверждением этого предположения. Авторам удалось измерить скорость образования цианобактериями метилированных производных фосфониевой кислоты и сопоставить с возможной продукцией метана. Полученные результаты позволяют предполагать, что бактериальный метаногенез может вносить существенный вклад в общий пул метана в аэробной водной толще.

Таким образом, не вызывает сомнения, что именно избыточный метан, образующийся микроорганизмами в кислородсодержащей водной толще, может определять поток метана с акватории Черного моря в атмосферу. При этом вклад анаэробного метаногенеза при участии метаногенных архей и аэробных бактерий в образовании метана в общий пул метана в поверхностных кислородсодержащих водах еще предстоит оценить.

## Заключение

Анализ собственных и литературных данных выявил ряд общих закономерностей и различий по распределению метана и активности микробных процессов цикла метана в водной толще Черного моря, что позволяет сделать некоторые обобщения.

В анаэробной водной толще (от склона до глубоководной котловины) наблюдается практически линейное нарастание концентрации метана от зоны появления сероводорода до горизонтов 400–1000 м, в зависимости от акватории и глубины станций. Эти горизонты являются зоной максимальных величин, ниже которой концентрация растворенного  $\text{CH}_4$  либо заметно снижалась, либо мало изменялась до дна. Для ряда станций континентального склона и западного циклонического круговорота характерно также некоторое повышение содержания метана в придонных горизонтах.

Абсолютные величины концентрации метана на одинаковых горизонтах разных станций существенно различаются по акватории Черного моря. Существенные межгодовые (но не сезонные) различия по концентрации метана отмечены на мониторинговых станциях. Амплитуда межгодовых изменений (в расчете на столб воды под квадратным метром) на мониторинговых станциях составляла 25%. Максимальные изменения величин (вокруг средних значений) приурочены к интервалу от точки глубинного максимума до дна. В интервале линейного нарастания концентрации метана от появления сероводорода до зоны максимальных значений межгодовые изменения профиля не существенны.

Основным источником метана для анаэробной водной толщи являются микробные процессы метаногенеза. Их интенсивность максимальна на горизонтах от редокс-зоны до 200–300 м. Ниже и до самого дна активность метаногенеза заметно снижается. Согласно расчетам, интегральные величины процесса метаногенеза в верхних 1–2 м донных осадков существенно ниже суммарной генерации метана в водной толще.

Анализ распределения метана и интенсивности его продукции в глубоководной зоне указывает на существование активных процессов его потребления, происходящих на разных глубинах. Профиль интенсивности анаэробного окисления метана в целом следует за профилем его концентрации, возрастая с глубиной до

горизонтов максимальных величин. Интегральные величины микробного МО на подавляющем большинстве станций в анаэробной зоне водной толщи всегда выше, чем величины метаногенеза.

Измеренные на мониторинговых станциях величины микробных процессов как МГ, так и МО в разные годы существенно различались вокруг средних величин (разброс составлял в 2–3 и более раз), но не зависели от сезона. Нами выявлено постоянное преобладание процесса потребления метана над его продукцией, указывающее на то, что для основной анаэробной водной толщи должен существовать дополнительный источник метана, обеспечивающий поддержание существующего распределения концентраций метана и активностей микробных процессов его трансформации.

Дополнительными источниками метана для анаэробной водной толщи Черного моря служат многочисленные метановые сипы на континентальном склоне, глубинные метановые сипы и грязевые вулканы. Они подпитывают метаном глубоководную анаэробную толщу моря как посредством вертикального, так и бокового горизонтального переноса. Вклад метановых сипов и грязевых вулканов в баланс метана анаэробной зоны Черного моря составляет порядка 20–25% от микробной продукции метана.

Глубинный метан анаэробной водной толщи практически не проникает в кислородсодержащую зону, а тем более в атмосферу. Основная часть метана глубоководной зоны, образовавшегося *de novo* и поступающего дополнительно из сипов и грязевых вулканов, потребляется в анаэробных условиях и на границе аэробных и анаэробных вод. Одним из доказательств этого разграничения (глубинного метана и метана кислородсодержащей зоны) служат концентрационные минимумы, выявляемые на всех станциях между зоной ХПС и редокс-зоной. Другим доказательством является сравнение изотопного состава углерода метана из разных зон водной толщи, метана голоценовых осадков и метановых сипов. По мере «подъема» к поверхности углерод метана обогащается тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$ , что является подтверждением существования в анаэробных водах активных процессов микробного окисления метана, сопровождающегося фракционированием изотопов углерода метана. Анаэробные воды с аномально высоким содержанием метана не вносят заметного вклада в формирование метанового пула атмосферы.

Показано, что кислородсодержащая водная толща Черного моря пересыщена метаном относительно равновесного содержания с атмосферой. На подавляющем большинстве исследованных станций выявлены по 1–3 пика концентрации метана в аэробной зоне. Эти концентрационные максимумы хорошо совпадают с пиками интенсивности метаногенеза. Поскольку метаногенные археи являются строгими анаэробами, то в поверхностных кислородсодержащих водах должны существовать благоприятные для них анаэробные микрозоны. Проведенные лабораторные и натурные эксперименты позволяют предполагать, что повышение концентрации метана, обнаруживаемое в аэробной водной толще, обусловлено деятельностью

метаногенов в анаэробных микронишах: кишечниках и пеллетах зоопланктона, на взвешенных частицах органического вещества, в отмирающем фитопланктоне.

В аэробной зоне наблюдается положительный баланс в микробном цикле метана, поскольку интенсивность микробной продукции метана заметно превышает скорости метаноокисления. Именно избыточный метан, образующийся микроорганизмами в анаэробных микронишах аэробной зоны, может определять поток метана с акватории Черного моря в атмосферу.