

УДК 547.211:551.217(262.5)

МОНИТОРИНГ МЕЛКОВОДНЫХ СИПОВ У МЫСА ФИОЛЕНТ (ЧЕРНОЕ МОРЕ)

© 2023 г. Т. В. Малахова¹, *, Л. В. Малахова¹, А. И. Мурашова¹,
А. А. Будников², И. Н. Иванова², Е. А. Краснова^{3, 4}

¹Федеральный исследовательский центр “Институт биологии южных морей
им. А.О. Ковалевского РАН”, Севастополь, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет,
кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, Москва, Россия

⁴Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

В период с 2019 по 2021 гг. в прибрежной зоне у мыса Фиолент (юго-западное побережье Крыма) были проведены комплексные исследования новых площадок мелководных метановых пузырьково-газовыделений. Исследования включали определение углеводородного и изотопного состава пузырькового газа, измерение концентрации метана и биогенных элементов в воде в районах газовой выделений, оценку величины пузырьковых потоков, а также измерение гидрофизических параметров над площадками сипов в сравнении с фоновыми районами. Отмечен сезонный тип сипов мыса Фиолент, при котором активные фазы газовой выделений в разные годы отличались по продолжительности. Повышенное содержание кремния в поровой воде на площадках газовой выделений и их локализация в непосредственной близости от пресноводных склоновых источников может свидетельствовать о связи сипов с субмаринной пресноводной разгрузкой в этом районе. Однако значимого распреснения как поровой воды, так и придонного слоя воды над сипами зарегистрировано не было. Концентрация растворенного метана в поровой воде в точках газовой выделений была на два порядка выше по сравнению с фоновыми районами и достигала 448 мкмоль/л. Также высокие значения были получены для поверхностной воды непосредственно над точками газовой выделений (максимум 353 нмоль/л). Многочасовой мониторинг гидрофизических параметров над действующими струйными газовой выделениями показал снижение содержания растворенного кислорода по сравнению с фоновыми площадками. Максимальная разница концентраций O₂ составила 3 мг/л. Соотношение стабильных изотопов углерода δ¹³C-CH₄ (–62.84...–38.27‰) и δ¹³C-CO₂ (–16.83...–10.17‰) пузырькового газа соответствует смеси изотопно тяжелого газа с приповерхностным изотопно легким газом микробного происхождения. Остается открытым вопрос, касающийся причин смены активных фаз сипов летом и отсутствия признаков газовой выделений в холодное время года.

Ключевые слова: Черное море, пузырьковые газовой выделения, метан, пресноводная субмаринная разгрузка, соотношение стабильных изотопов углерода метана

DOI: 10.31857/S0030157423010082, **EDN:** AGTEEO

ВВЕДЕНИЕ

Просачивание с морского дна легких углеводородов в виде пузырьковых газовой выделений (сипов) широко распространено на черноморском континентальном шельфе и склоне [3, 16, 22, 25–27, 31, 33, 34]. С 1989 г. было выявлено и нанесено на карту свыше 4000 участков выхода пузырьков метана со дна Черноморского бассейна [3]. Такие участки обнаруживаются в палеорусле рек, на шельфе и континентальном склоне до глубин, на-

много превышающих границу стабильности газогидратов (для Черноморского бассейна – 720 м). Газовыделяющие площадки встречаются также и в мелководных прибрежных районах [21], в том числе у берегов Крымского полуострова [4, 9]. Поисковые исследования показали, что прибрежные струйные газовой выделения Крыма распространены широко — от мыса Тарханкут [35] на западе полуострова до бухты Двужкорная на юго-востоке [15]. Большая часть хорошо изученных мелководных сипов расположена у берегов Гераклеяского по-



Рис. 1. Схема расположения площадок пузырьковых газовыделений в районе Гераклейского полуострова (А); спутниковая фотография побережья у мыса Фиолент, стрелками отмечены газовыделяющие площадки (Б); фотография побережья у мыса Фиолент, стрелками отмечены газовыделяющие площадки (В).

луострова, который находится в юго-западной части Крыма [9–12].

Многолетний мониторинг активности прибрежных газовыделений позволил выделить сезонные, круглогодичные и спорадические сипы Крыма, большинство из которых имело биогенную природу. При этом показано, что источник газовой выделений может находиться как в верхних слоях донных отложений, так и значительно глубже [9]. Определено, что процентное содержание метана в компонентном составе пузырькового газа, выделяющегося в глубоководных районах Черного моря, составляло более 99%, а содержание метана в прибрежных газовыделениях в основном было существенно ниже и изменялось от 38% у мыса Мартыан (ЮБК) до 92% в бухте Ласпи [9]. Наблюдаемый значительный разброс величин изотопного соотношения углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ пузырькового газа прибрежных мелководных районов (от -94 до -34‰) свидетельствует о различных условиях генерации и созревания пузырькового газа в донных отложениях, а также о разных скоростях микробного окисления и образования метана на разных площадках газовой выделений [9].

Один из главных нерешенных вопросов в исследованиях прибрежных сипов связан с природой их возникновения. Осадочный слой на дне мелководных районов незначительный или вовсе отсутствует, в отличие от глубоководных районов, где мощные донные отложения обогащены органическим веществом, что способствует образованию в них нефтяных углеводородов и газовых скоплений. Часто в осадках районов пузырьковых газовой выделений формируются восстановительные условия, способствующие развитию анаэробных сообществ метанового цикла, которые, в свою очередь, поддерживают и воссоздают анаэробные условия среды [19, 35]. Во многих случаях остается открытым вопрос, являются ли мелководные пузырьковые газовой выделений следствием проса-

чивания газа из глубинных слоев или выделяющийся газ образуется в верхнем газонасыщенном слое осадка из-за происходящих в нем биогеохимических процессов. Причиной таких процессов может являться как пресноводная субмаринная разгрузка [28, 32], так и морфология дна, способствующая накоплению детритного материала в отдельных участках. Обнаружение и комплексные исследования новых мелководных площадок позволяют глубже понять биогеохимический механизм образования и функционирования прибрежных пузырьковых газовой выделений. В связи с этим целью работы явилось комплексное изучение биогеохимических и гидролого-гидрофизических характеристик района пузырьковых газовой выделений у мыса Фиолент.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геоморфология района исследований

Район исследования расположен у мыса Фиолент, магматический массив которого считается щитовым вулканом, где цоколем являются отложения таврической серии (верхний триас–нижняя юра). Вулканические образования перекрываются органогенно-детритовыми и глинистыми известняками сарматского яруса неогена, залегающими практически горизонтально [13].

В районе исследования были выделены четыре основные газовой выделяющие площадки, обозначенные на рисунках 1Б, В как Ф1–Ф4. Наиболее интенсивные пузырьковые газовой выделений наблюдались на площадках Ф1 и Ф3, которые расположены с восточной и западной сторон скального массива, выдающегося в море на 30 м. Поверхность газовой выделяющих площадок находилась на глубине около 2.5 м и представляла собой песчаное дно, свободное от макрофитов, площадью около 20 м^2 каждая (рис. 2). На каждой из площадок Ф1 и Ф3 наблюдалось около десятка точек

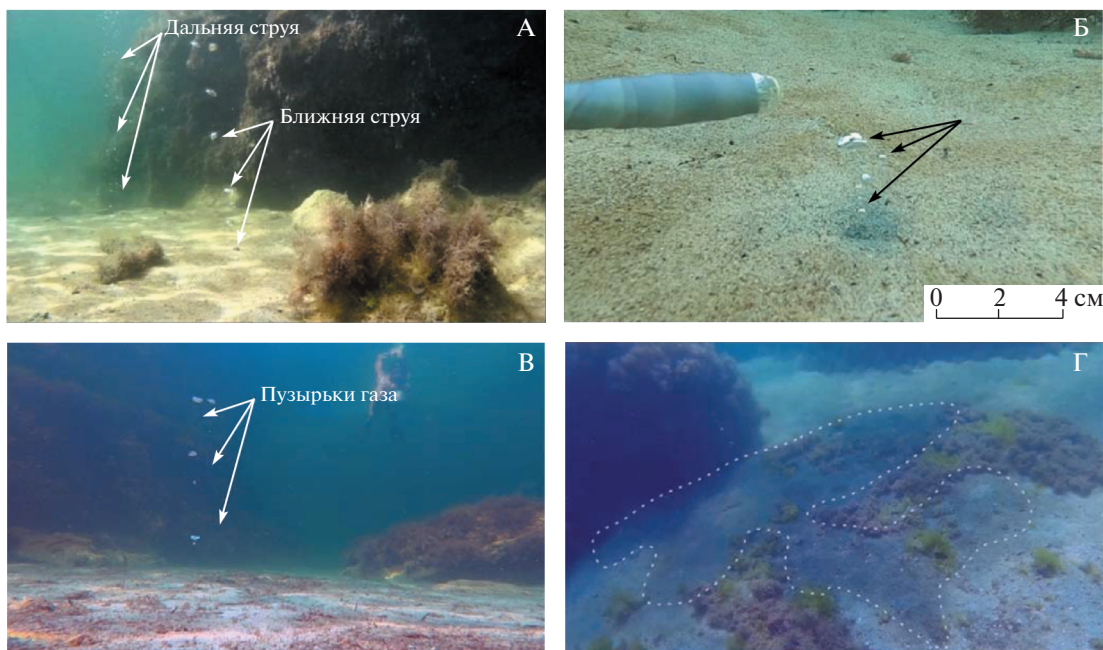


Рис. 2. Подводные фотографии пузырькового газа на площадке Ф1 (А, Б) и Ф3 (В); пятно газонасыщенного восстановленного осадка (сульфуреты), пунктирной линией выделены границы пятна (Г).

выхода пузырькового газа. Выход пузырьков происходил неравномерно, в основном кластерами, количеством от нескольких штук, до нескольких десятков пузырьков. Размеры пузырьков варьировали от 1 мм до 2 см в диаметре.

На газовыделяющих площадках присутствовали пятна серого песка, под которыми находился слой детритных газонасыщенных отложений (сульфуреты). Восточнее площадок газовыделений на чистом песке бухты также наблюдались сульфуреты площадью от 2 до 5 м², при механическом воздействии на которые выделялся пузырьковый газ (рис. 2Г). Также при обследовании прилегающих районов были обнаружены еще две площадки сипов: восточная площадка Ф2 и западная площадка Ф4. На склонах надводной части территории в непосредственной близости от площадок газовыделений были обнаружены пресноводные источники.

Методы исследований

В период с 2019 по 2021 гг. на площадках пузырьковых газовыделений у мыса Фиолент были проведены комплексные исследования, которые включали определение углеводородного и изотопного состава пузырькового газа, измерение концентрации метана и биогенных элементов в воде в районах газовыделений, оценку пузырьковых потоков от отдельных сипов, а также измерение гидрологических параметров. Работы проводились в сравнении с фоновыми станциями, ко-

торые выбирались на расстоянии около 5–10 м от сипов без признаков пузырьковых и флюидных газовыделений, таких как восстановленные темные осадки (сульфуреты) и бактериальные маты.

Отбор и анализ проб пузырькового газа. Мониторинг активности сипов начался в августе 2019 г., когда была обнаружена новая площадка пузырьковых газовыделений (площадка Ф1, рис. 1).

Образцы пузырькового газа отбирались при помощи специальных газовых ловушек, установленных на морское дно (рис. 3А), и дайверами с поверхности воды конусовидными ловушками. Затем пробы без контакта с атмосферным воздухом переносились в виалы объемом 25 мл. После заполнения виалы пузырьковым газом виала герметично закрывалась под водой резиновой пробкой и алюминиевой крышкой. Для последующего хранения в лабораторных условиях в виалу вводилось 5 мл насыщенного раствора NaCl в качестве запирающего слоя.

Газохроматографическое измерение углеводородного состава пузырькового газа проводили на хроматографе Hewlett Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях: газ-носитель – азот, объемная скорость – 30 мл/мин, температура детектора – 225°С, инжектора – 120°С, колонка стальная набивная, длина колонки – 1 м, внутренний диаметр – 2 мм, сорбент – ”Porapak Q” 80/100 меш. (“Serva”). Количественное определение метана проводили методом внешнего стандарта, предварительно определив область концентраций с линейным от-

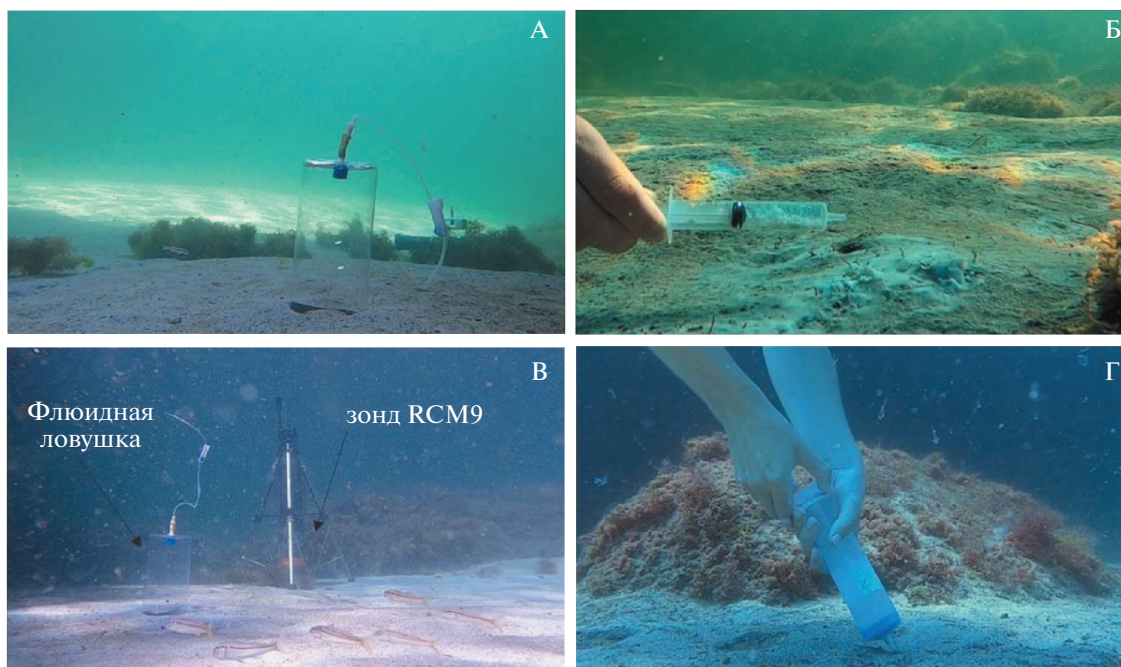


Рис. 3. Подводные фотографии установленного оборудования: газовая ловушка (А); отбор бактериальной пленки с поверхности осадка (Б); измерительный зонд RCM9 с одной из газовых ловушек (В); процесс отбора поровой воды из верхнего слоя осадка (Г).

кликом детектора. Средняя относительная ошибка измерений оценена как 10%.

В газовых пробах определяли изотопный состав углерода метана и CO_2 . Величину содержания тяжелого углерода в метане и углекислом газе ($\delta^{13}\text{C}$) измеряли на газовом хроматографе TRACE GC (Thermo Fisher Scientific Inc, Германия), совмещенном с изотопным масс-спектрометром Delta Plus (Thermo Fisher Scientific Inc, Германия), в 2019 г. и на масс-спектрометре изотопных отношений Delta V Advantage (Finnigan, Бремен, Германия) с пробоподготовкой на линии GC Isolink, включающей газовый хроматограф Trace GC Ultra и приставку Isolink с окислительным реактором, в 2020–2021 гг. Разделение компонентов газа осуществлялось на колонке CP-PoraPLOT (27.5 м × 0.32 мм, 10 мкм) в потоке газа-носителя гелия. Для определения изотопного состава углерода в метане и углекислоты использовалась постоянная температура колонки – 40°C. Изотопный состав углерода метана и его гомологов выражали в ‰ относительно VPDB. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходила в среднем за пределы $\pm 0.2\%$.

Отбор и гидрохимический анализ проб воды.

Отбор проб поровой воды из верхнего слоя донных осадков и поверхностной воды над точками газовыделений производили дайверы при помощи шприца объемом 150 мл (рис. 3Г). Пробы воды для анализа содержания растворенного метана

методом “head-space” [1] и основных биогенных элементов азотного минерального комплекса (нитриты, нитраты, аммоний), ортофосфатов и кремния отбирали непосредственно в точке газовыделений, на фоновых станциях и в наземных источниках. Пробы поровой воды отбирали под водой, для этого шприц максимально погружался в осадок. Для гидрохимического анализа поровая вода переносилась в емкости объемом 150 мл с полным заполнением. От незначительного количества осадка поровая вода фильтровалась при помощи вакуумного насоса в лабораторных условиях. Гидрохимические параметры проб воды определены в сертифицированной гидрохимической лаборатории отдела аквакультуры и морской фармакологии ФИЦ ИнБЮМ по общепринятым методикам [14].

Оценка газового потока. Для оценки размерных спектров пузырьков и потоков от отдельных струй были выполнены визуальные наблюдения и видеосъемка видеокамерой GoPro3/4. Оценка газового потока с площадки производилась двумя способами: путем измерения скорости заполнения газовой ловушки, установленной непосредственно над одним из мест выхода пузырькового газа (рис. 3А), а также путем подсчета количества и объема, выделившихся за известный интервал времени отдельных пузырьков, выполненного при анализе видеозаписи. Оценка суммарного газового потока с площадки была выполнена путем аппроксимации измеренного потока от одного источника на всю площадку.

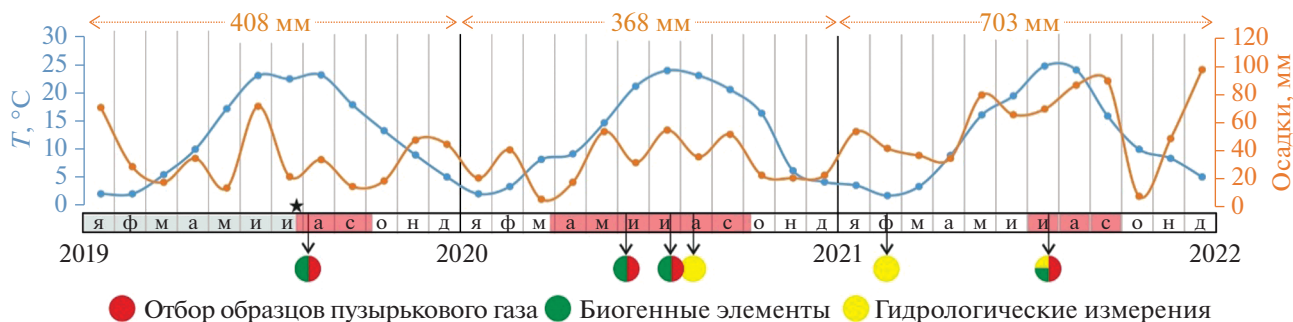


Рис. 4. График-схема проведенных работ на площадках газовой выделений у мыса Фиолент в период 2019–2021 гг., а также среднесуточные показатели температуры воздуха и количества выпавших осадков (согласно данным метеорологической станции в г. Симферополе). Звездочкой отмечен момент обнаружения газовой выделений в августе 2019 г., розовыми зонами на временной шкале показаны периоды активных фаз газовой выделений, цифры над графиком показывают суммарное количество выпавших осадков для каждого года.

Измерение гидролого-гидрофизических характеристик. Гидрофизические параметры морской воды над местом газовой выделений измерялись в августе и в феврале 2020 г. и июле 2021 г. при помощи многопараметрического зонда RCM 9 LW AANDERAA INSTRUMENTS (Норвегия), установленного непосредственно над точкой газовой выделений (рис. 3В). Зонд оснащен доплеровским регистратором скорости течения, датчиками температуры (Т), электропроводности (Ск), мутности (Tu) и концентрации растворенного кислорода (O₂). Точности измерений Т, Ск, Tu и O₂ составляли 0.02°C, 0.02 мСм/см, 0.4 NTU (в международных единицах мутности) и 0.25 мг/л соответственно. Соленость воды рассчитывалась по измеренным температуре Т и электропроводности Ск по формулам, представленным в работе [5]. Насыщение O₂ воды рассчитывали по табличным значениям растворимости O₂ с учетом температуры и солености воды [6].

Электронная микроскопия образцов бактериальных матов. Образцы мата отбирали под водой пластиковыми шприцами объемом 5 мл (рис. 3Б), затем переносили в пробирку Falcon объемом 25 мл и фиксировали 90% этиловым спиртом до конечной концентрации 50%. Далее образцы транспортировали в лабораторию, где готовили препараты для анализа.

При подготовке образцов для сканирующего электронного микроскопа 1–2 мл пробы дофиксировали в течение 1 ч глутаровым альдегидом, приготовленным на стерильной морской воде (конечная концентрация фиксатора в пробе составляла пробе 2.5%). Пробу концентрировали через трековую мембрану с диаметром пор 0.2 мкм (производства ОИЯИ, г. Дубна, Россия). Далее проводили дегидратацию, используя серию разведений этанола: 20, 30, 50, 75, 96, 100% [18]. Для сушки образцов в критической точке (1.5–2.5 ч) использовали устройство Leica EM CPD300 (Германия). Для напыления (Au/Pd; 0.5–1.0 мин.)

применяли прибор Leica EM ACE200 (Германия) Просматривали образцы с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром Hitachi SU3500 (Япония) при увеличении от ×500 до ×3500.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 показаны периоды активных фаз газовой выделений в период мониторинга с моменты обнаружения сипов в 2019 г. и до 2021 г., а также гидрометеорологические данные, отображающие среднесуточные показатели температуры воздуха и количества выпавших осадков (согласно данным метеорологической станции в г. Симферополе, широта 45.03 долгота 33.97, высота над уровнем моря 181 м).

Углеводородный и изотопный состав пузырькового газа. В компонентном составе пузырькового газа преобладал метан (диапазон составил 55.3–88.0%), в среднем 76% по объему. Гомологи метана в углеводородном составе пузырькового газа обнаружены не были. Изотопное соотношение углерода метана δ¹³C-CH₄ пузырькового газа значительно варьировало. В сентябре 2019 г. значение δ¹³C-CH₄ в среднем было равно –60.3‰ VPDB (диапазон составил –58.2...–62.8‰ VPDB, n = 6), тогда как летом 2020 г. значения δ¹³C-CH₄ были более чем на 10‰ выше (табл. 1). В июле 2021 г. среднее значение δ¹³C-CH₄ для площадки Ф3 составило –47.9‰ (диапазон –51.8...–43.8‰ VPDB, n = 4). На площадке Ф4 был отобран единственный образец пузырькового газа из песчаного осадка. Концентрация CH₄ в нем оказалась значительно ниже по сравнению с площадкой Ф3 и составила 55.3%, δ¹³C-CH₄ – –55.9‰.

Содержание биогенных элементов в поровой воде донных отложений и родниковой воде береговых источников. В табл. 2 представлены данные pH и концентрации биогенных элементов в роднико-

Таблица 1. Объемная доля CH_4 (%) в составе пузырькового газа и изотопное соотношение углерода метана ($\delta\text{C}^{13}\text{-CH}_4$, ‰) и углекислого газа ($\delta\text{C}^{13}\text{-CO}_2$, ‰) пузырькового газа из сипов у мыса Фиолент

№	Дата отбора	Площадка	CH_4 , %	$\delta\text{C}^{13}\text{-CH}_4$, ‰	$\delta\text{C}^{13}\text{-CO}_2$, ‰
1	04.09.2019	Ф1	н.д.*	-60.30	н.д.
2		Ф1	н.д.	-58.18	н.д.
3		Ф1	н.д.	-59.65	н.д.
4		Ф1	н.д.	-59.33	н.д.
5		Ф1	н.д.	-62.09	н.д.
6		Ф1	н.д.	-62.84	н.д.
7	18.06.2020	Ф1	н.д.	-52.79	-13.29
8		Ф1	н.д.	-53.32	-10.17
9		Ф1	н.д.	-49.74	-11.90
10	27.07.2020	Ф1	н.д.	-38.27	-12.72
11		Ф1	н.д.	-48.11	-11.98
12	26.07.2021	Ф3	84.6	-51.82	-16.03
13		Ф3	71.9	-43.08	-16.27
14		Ф3	88.0	-51.25	-16.83
15		Ф3	81.7	-45.48	-15.75
16		Ф4	55.3	-55.94	н.д.

* – нет данных.

вой воде источников, расположенных на береговом склоне мыса Фиолент, а также в пробах поровой воды, отобранной из донных отложений на площадках газовой выделений и на фоновых станциях (рис. 2Г).

Родниковая вода на склонах мыса являлась слабощелочной, значения рН образцов изменялись от 7.29 до 8.21. В поровой воде в зоне пузырьковой разгрузки рН изменялся от 6.64 до 7.48 и был несколько ниже по сравнению со значениями рН от 7.24 до 7.82 на контрольных участках за пределами зоны просачивания.

Концентрация всех биогенных элементов в воде родников в период исследований значительно варьировала (табл. 2), что определяется многообразием процессов, влияющих на формирование их химического состава.

Концентрации кремния в поровой воде осадков из точки газовой выделений Ф1 во все сезоны отбора существенно превышали аналогичные значения для фоновой станции (табл. 2). Определено, что уровень концентрации кремния в воде родников, изменявшийся от 2.7 до 8.4 мг/л, оказался значительно выше содержания кремния в поверхностных водах Гераклейского полуострова. Так, например, по нашим данным в воде реки Черной концентрация кремния изменялась от 0.8 до 2.0 мг/л, тогда как в подземных водах Крыма его концентрация может достигать 14 мг/л [7].

В составе азотного биогенного комплекса в 2019 г. и 2021 г. в родниковой воде на склонах мы-

са в сентябре 2019 г. и июле 2021 г. определена повышенная концентрация нитратов, значительно превышающая содержание нитратов в других точках опробования (табл. 2), что может быть связано с попаданием в источник хозяйственно-бытовых сточных вод, а также с повышенными атмосферными осадками (в июле 2021 г.).

Содержание аммония и фосфатов в поровой воде из точки газовой выделений в точке Ф1 в июле 2020 г. было значительно выше по сравнению с водой пресноводного источника. На площадке газовой выделений Ф1, как непосредственно в точке газовой выделений, так и на периферии, где пузырьковые высачивания не наблюдались, окисленные формы азота обнаружены не были.

Обычно наибольшая соленость поровой воды донных осадков в Черном море наблюдается в верхних горизонтах отложений и не превышает 24 г/кг для большей части акватории [2]. Если принять это значение за норму, то в июне и июле 2020 г. несколько меньшая соленость поровой воды, как и повышенные концентрации биогенов, свидетельствуют о подпитке осадков пресной водой или о субмаринной разгрузке в районе сипов.

Концентрация растворенного метана в районе сипов. Значения концентрации CH_4 в воде над площадками сипов, в поровой воде в точках газовой выделений и на фоновых площадках представлены в табл. 3. Полученные величины концентрации растворенного метана в поровой воде фоновых станций были на 2 порядка ниже по сравнению со

Таблица 2. Показатель рН, соленость (S, ‰) и концентрация биогенных элементов (мкг/л) в воде над пузырьковыми газовыделениями, в поровой воде и в пресноводных источниках у мыса Фиолент

Дата	Площадка	рН	NO ₂	NO ₃	NH ₄	PO ₄	Si	S, ‰
Наземный пресноводный источник								
04.09.2019	Ф1	8.21	3.2	8820	15.5	49.3	5148	—*
18.06.2020	Ф1	—	1.6	53.5	16.7	6.8	2764	0.45
27.07.2020	Ф1	7.87	2.1	6.8	18.4	4.8	8400	0.40
20.07.2021	Ф3	7.29	1.8	1498	11.9	12.6	1704	0.18
Поровая вода из донных осадков сипа								
27.07.2020	Ф1	6.64	н.о.**	н.о.	1603	229	7400	17.20
20.07.2021	Ф3	6.78	5.0	12.0	4.9	10.0	1784	24.84
20.07.2021	Ф4	7.48	7.7	16.0	4.9	11.9	686	24.84
Поровая вода из донных осадков фоновой станции								
27.07.2020	Ф1	7.70	н.о.	н.о.	1069	4.8	1040	17.27
20.07.2021	Ф3	7.82	1.8	9.7	594	30.6	564	21.6
20.07.2021	Ф4	7.24	1.9	7.4	322	11.2	90	24.93
Поверхностная вода над сипом								
18.06.2020	Ф1	—	0.8	67.0	14.6	8.5	44	17.34

Примечание: * – нет данных; ** – не обнаружено.

Таблица 3. Средняя концентрация CH₄ (нмоль/л) в поровой воде в сипах и фоновом районе, а также в поверхностном слое воды над сипами на площадках газовыделений у мыса Фиолент

Дата	Площадка	Поверхностная вода над сипом, нмоль/л	Поровая вода из донных осадков сипа, нмоль/л	Поровая вода из донных осадков фона, нмоль/л
27.07.2020	Ф1	353	448 × 10 ³	3115
	Ф2	262	447 × 10 ³	3533
20.07.2021	Ф3	389	325 × 10 ³	803
	Ф4	—*	189 × 10 ³	755

Примечание: * – нет данных.

значениями в поровой воде в точках пузырьковых газовыделений (табл. 3). Также высокие значения были получены для поверхностной воды непосредственно над точками газовыделений.

Величина газового потока. Размеры пузырьков, выделяющихся из песка на площадках, оцененные по отснятому в точках выхода пузырькового газа видеоматериалу, а также визуально в процессе наблюдений, изменялись в основном от 2 до 6 мм. При этом, в отдельных местах изредка наблюдался выход крупных пузырей диаметром до 2 см, распадающихся в последствии на несколько отдельных (рис. 5).

Для оценки потока газа была выбрана 7-ми минутная видеозапись процесса выхода пузырьков в одной из точек на площадке Ф1, полученная летом 2021 г. Покадровый анализ записи позволил рассчитать общее количество выделившихся за

время записи пузырьков, составившее 871 шт. Можно отметить, что за указанное время выход пузырьков наблюдался 44 раза, при этом одиночные пузырьки выделились только 6 раз, в то время как в основном пузырьки выделялись кластерами в количестве от 10 до 65 шт. Среднее количество пузырьков в кластере составило 20 шт. Средний размер пузырьков составил 4 мм в диаметре. В предположении, что интенсивность газовыделения по всем наблюдаемым в момент съемки 9-ти точкам выхода газа одинакова, можно получить оценку общего потока с площадки Ф1, которая составила около 55 л/сут.

Другая оценка, выполненная с использованием величины объема пузырькового газа, собранного в ловушку за полтора часа наблюдений (рис. 2Д), дает поток со всей площадки Ф1 около 23 л/сут.



Рис. 5. Эволюция крупного одиночного пузырька газа, выделившегося из песка на площадке Ф4, по данным подводной видеосъемки.

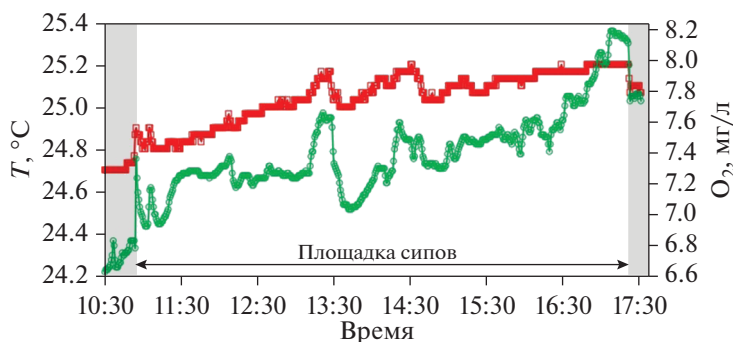


Рис. 6. Изменение температуры T (красная линия) и концентрации растворенного кислорода O_2 (зеленая линия) со временем над действующим сипом на площадке Ф1 13 августа 2020 г. Серыми областями отмечены 15-минутные промежутки, когда зонд находился на фоновой площадке.

Полученная разница в оценке потока может быть вызвана временной неравномерностью газовой выделений на коротких временных интервалах, а также возможной деформацией газового канала, формирующегося в песчаном дне, при установке ловушки и, как следствием, уменьшением газового потока из него.

Летом 2021 г. при визуальном наблюдении газовой выделений со скального навеса, расположенного над площадкой Ф3, было отмечено 12 точек выхода газа, различающихся интенсивностью пузырьковых потоков. Наиболее интенсивно за время наблюдений газ выходил из источников, расположенных ближе к центру площадки. В течение 10-ти минутного интервала из центральных каналов наблюдался выход 15–20-ти пузырьковых кластеров, в то время, как из каналов, расположенных дальше от центра, количество выходов за тот же временной интервал составило от 1 до 6-ти. Среднее количество пузырьков в кластере составляло 20 шт., а средний размер пузырька был равен 4 мм, так же, как и годом ранее. Таким образом, величину газового потока с площадки Ф3 можно оценить примерно в 10 л/сут.

Можно отметить, что величина газовых потоков с площадок совпадает по порядку величины с газовыми потоками в бухте Ласпи (44°25'14" с.ш.; 33°42'25" в.д.), которые ранее исследовались авторами [29].

Гидрологические параметры. На рис. 6 показано изменение температуры T и концентрации рас-

творенного кислорода O_2 над метановым сипом на площадке Ф1 в течение непрерывной 7-часовой записи 13 августа 2020 г. В течение 15 минут перед началом и в конце измерений зонд устанавливали на фоновой станции. Глубина погружения зонда на фоновой станции была на 0.3 м больше.

Анализ временной динамики гидрологических параметров показал, что на протяжении всей записи над сипом наблюдался тренд увеличения температуры воды, соответствующий дневному прогреву. Температура воды изменялась с 24.8 до 25.5°C, а концентрация растворенного кислорода O_2 с 7.1 до 8.2 мг/л. Отмечено два эпизода (около 13:30 и 14:30) скачкообразного увеличения скорости роста значений T и O_2 и последующего их снижения. С 11:30 до 13:00 наблюдались колебания модуля скорости с периодом около 1.5 ч. В это время изменилось направление модуля скорости течения, что может свидетельствовать о прохождении внутренней волны. Концентрация растворенного кислорода O_2 в это время менялась незначительно. Соленость во время измерения оставалась практически постоянной и составляла 18.4‰ как над пузырьковыми выделениями, так и на краю газовой выделяющей площадки. Мутность воды составляла 0.2–0.3 NTU. Во время измерений на фоновой площадке наблюдались более низкие значения температуры воды T и содержания кислорода O_2 по сравнению со значениями над сипом (серые области, рис. 6). Это может сви-

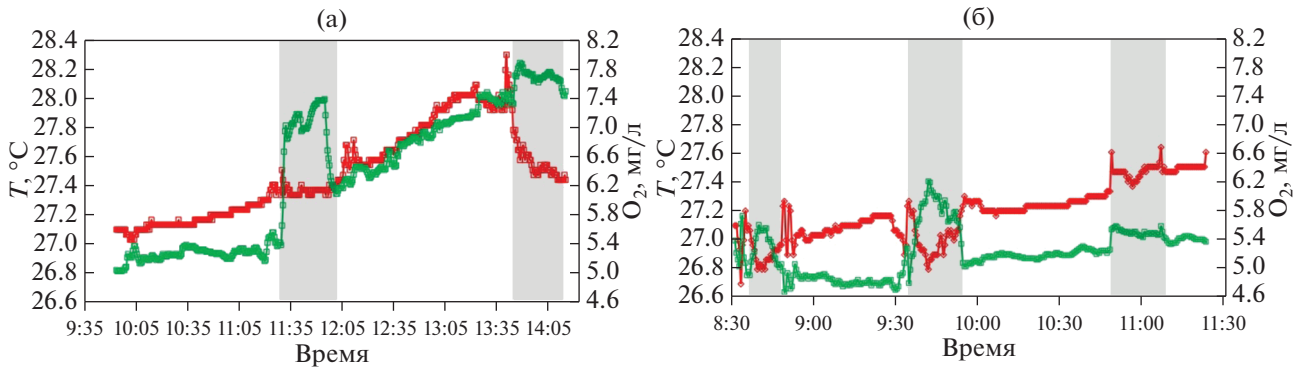


Рис. 7. Изменение температуры T (красн.), концентрации растворенного кислорода O_2 (зел.) со временем над действующим сипом на площадке Ф3 20 июля (а) и 21 июля (б) 2021 г. Цветом отмечены временные промежутки, когда зонд находился на фоновой площадке.

детельствовать о различии гидродинамических условий в точке газовыделений и на фоновой станции.

В феврале 2021 г. в неактивной фазе газовыделений на площадке Ф1 также были проведены двухчасовые измерения гидрологических параметров воды. Температура воды практически не менялась и составила $11^{\circ}C$, соленость воды — 18.6‰ , содержание растворенного кислорода O_2 незначительно изменилось с 11.4 мг/л до 11.6 мг/л . Мутность воды оставалась практически постоянной и составляла $0.4\text{--}0.6 \text{ NTU}$. При сравнении этих данных с результатами измерений, полученных в августе 2020 г. над действующим сипом, следует отметить несколько повышенную соленость воды в феврале, что, возможно, связано с подтоком пресных грунтовых вод в активной фазе пузырьковых газовыделений.

На площадке Ф3 гидрологические измерения были проведены 20 июля 2021 г. с $9:50$ до $14:20$ и 21 июля 2021 г. с $8:30$ до $11:30$. На рис. 7 показаны распределения температуры и растворенного кислорода над струей пузырькового газа и на фоновой площадке (серые области).

Температура воды T менялась с 26.9 до $28.3^{\circ}C$ 20 июля и 26.7 до $27.6^{\circ}C$ 21 июля, содержание растворенного кислорода O_2 с 4.9 мг/л до 7.8 мг/л 20 июля и с 4.6 мг/л до 6.7 мг/л 21 июля (рис. 7). Хорошо видно, что при перемещении зонда с площадки действующих сипов на фоновую станцию содержание O_2 возрастало. Степень насыщения воды кислородом также различалась над площадкой и на фоновой станции. 20 июля при штительных условиях эта разница составляла $20\text{--}26\%$, 21 июля при сильном волнении ($2\text{--}3$ балла) разница в степени насыщения воды растворенным кислородом над площадкой сипов и фоновой площадкой была несколько меньше, $13\text{--}15\%$.

Соленость во время измерения 20 и 21 июля колебалась в пределах $18.1\text{--}18.5\text{‰}$ как над то-

чечными пузырьковыми выделениями, так и на краю газовыделяющей площадки. Мутность воды 20 июля менялась в пределах $0.2\text{--}0.5 \text{ NTU}$, 21 июля из-за сильного волнения и перемешивания составляла $0.4\text{--}8 \text{ NTU}$. Скорость течения в придонном слое находилась в диапазоне $0\text{--}5.8 \text{ см/с}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Мониторинг в течение 2019–2021 гг. выявил сезонный тип сипов мыса Фиолент, при котором активные фазы в теплое время года чередовались с неактивными в холодное время. Показано, что активные фазы сипов у мыса Фиолент в разные годы отличались по продолжительности (рис. 3). Так, например, в 2020 г. активная фаза началась в апреле, а в 2021 г. только в начале июля.

Сезонность прибрежных газопроявлений отмечена не только для сипов мыса Фиолент, но также и для других мелководных сипов Гераклеийского полуострова [9]. Интенсивность газовыделений, как и продолжительность активной фазы газовыделений менялась, что свидетельствует о внешних факторах, влияющих на их возникновение и масштабы проявлений. Мелководные газонасыщенные участки дна (сульфуреты) могут образовываться вследствие захоронения под песком детритного материала и обрывков макрофитов и их последующей деструкции при увеличении температуры летом. Однако многолетние собственные наблюдения авторов за газовыделяющими площадками позволяют исключить эту версию как основную. Во-первых, сульфуреты строго локализованы в пространстве, немногочисленны и из года в год образуются в одних и тех же местах [9]. Они формируются, в том числе, на открытых участках песка или даже в прибойной зоне, где гидродинамические факторы не способствуют накоплению детритного материала. Температурный фактор, как наиболее очевидный параметр, меняющийся в за-

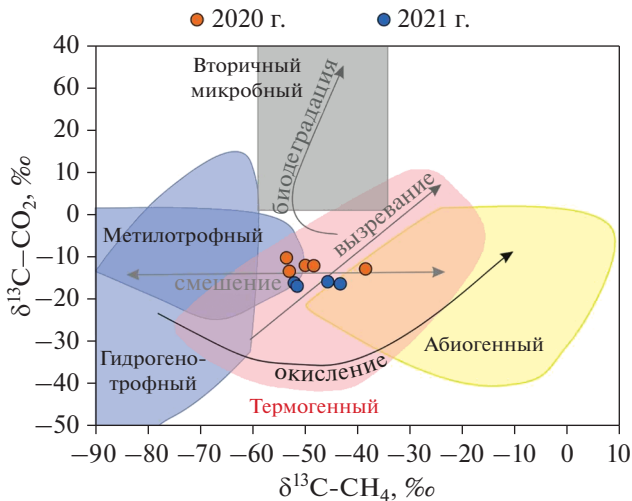


Рис. 8. Диаграмма $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4/\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, показывающая генезис газа [29]. Стрелками показаны основные процессы, влияющие на изотопное соотношение $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ и CO_2 .

висимости от сезона, влияет на все прибрежные биогеоценозы, тогда как проявления пузырьковых газовыделений имеет точечный характер.

Один из механизмов образования прибрежных пузырьковых газовыделений — флюидная разгрузка грунтовых вод [8, 20, 28, 32]. Такие воды могут быть как непосредственно носителями растворенных газов, в том числе содержать высокие концентрации CH_4 [28], так и косвенно стимулировать газовую разгрузку за счет подпитки биогенными элементами, что способствует развитию донных микробных сообществ. Не смотря на то, что нами не было достоверно зафиксировано распреснение над площадками газовыделений, высокие концентрации кремния, как маркера пресноводной разгрузки, в поровой воде в точках пузырьковой разгрузки мыса Фиолент могут свидетельствовать о связи сипов с субмаринной разгрузкой. Также косвенным свидетельством является факт, что всем обнаруженным газовым площадкам у мыса Фиолент сопутствовали пресноводные источники на склонах надводной части территории. Важно отметить, что не везде, где были обнаружены пресноводные источники, регистрировались признаки пузырьковых газовыделений или газонасыщенные осадки. Вероятно, для удержания флюидного потока необходим особый тип осадочного материала, в случае исследованного нами района таким материалом выступают песчаные наносы.

Генезис пузырьковых газовыделений. Одним из главных вопросов биогехимии метановых сипов является его генезис (микробный, биогенный, абиогенный), и как вытекающий из него — глубина, с которой поднимается пузырьковый газ. Часто в осадках районов пузырьковых газовыделений

формируются восстановительные условия, которые также провоцируют развитие анаэробных сообществ метанового цикла, которые, в свою очередь, поддерживают и воссоздают необходимые условия для газообразования [17]. В связи с тем, что такие осадки газонасыщены, определить истинный источник газовыделений и глубину его залегания без определения дополнительных характеристик пузырькового газа (изотопного и композиционного состава, радиоуглеродного возраста) не представляется возможным. При этом интерпретация результатов изотопного состава пузырькового газа может быть затруднена тем, что газ в процессе подъема к границе дна подвергается микробному и механическому фракционированию [29, 36]. В связи с чем, исходный компонентный и изотопный состав может значительно отличаться от состава газа, выделяющегося в водную толщу.

Наши данные изотопного состава углерода метана показали значительный диапазон значений для пузырькового газа, отобранного у мыса Фиолент в 2019–2021 гг. В сентябре 2019 г. значение $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в среднем было равно -60.3‰ VPDB, тогда как летом 2020 и 2021 гг. значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ были более чем на 10‰ выше. CO_2 был значительно обеднен изотопом ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ от -16.83 до -10.17‰) (рис. 8), по сравнению с газом мантийного или термометаморфического происхождения [23].

Значительный разброс величин изотопного состава углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ пузырькового газа прибрежных мелководных районов отмечался нами и ранее для сипов Гераклеийского полуострова ($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 -58\text{...}-84\text{‰}$). Также высокая вариабельность $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ была отмечена для пузырькового газа у м. Тарханкут: в разные годы он варьировал от -48 до -65‰ [35]. Такой размах значений может объясняться фракционированием в процессе микробного метаноокисления в верхних слоях осадочного слоя, вследствие чего происходит утяжеление изотопного состава $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ [36]. С другой стороны, причиной может быть смешение изотопно тяжелого газа из глубоких слоев с приповерхностным изотопно легким газом микробного происхождения, вследствие чего изотопное соотношение $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ будет зависеть от вклада этих источников газа (рис. 8) [29]. Для верного определения генезиса газа необходимо проводить комплексную интерпретацию изотопных данных, включая $\delta^2\text{H}$, а также изотопию других компонентов газовой смеси (N_2 , H_2S , благородных газов).

Средообразующий эффект. Анализ временных трендов гидрологических показателей в придонном слое воды над площадками газовыделений Ф1 и Ф3 в летние сезоны 2020–2021 гг. свидетельствует о влиянии сипов на кислородный режим.

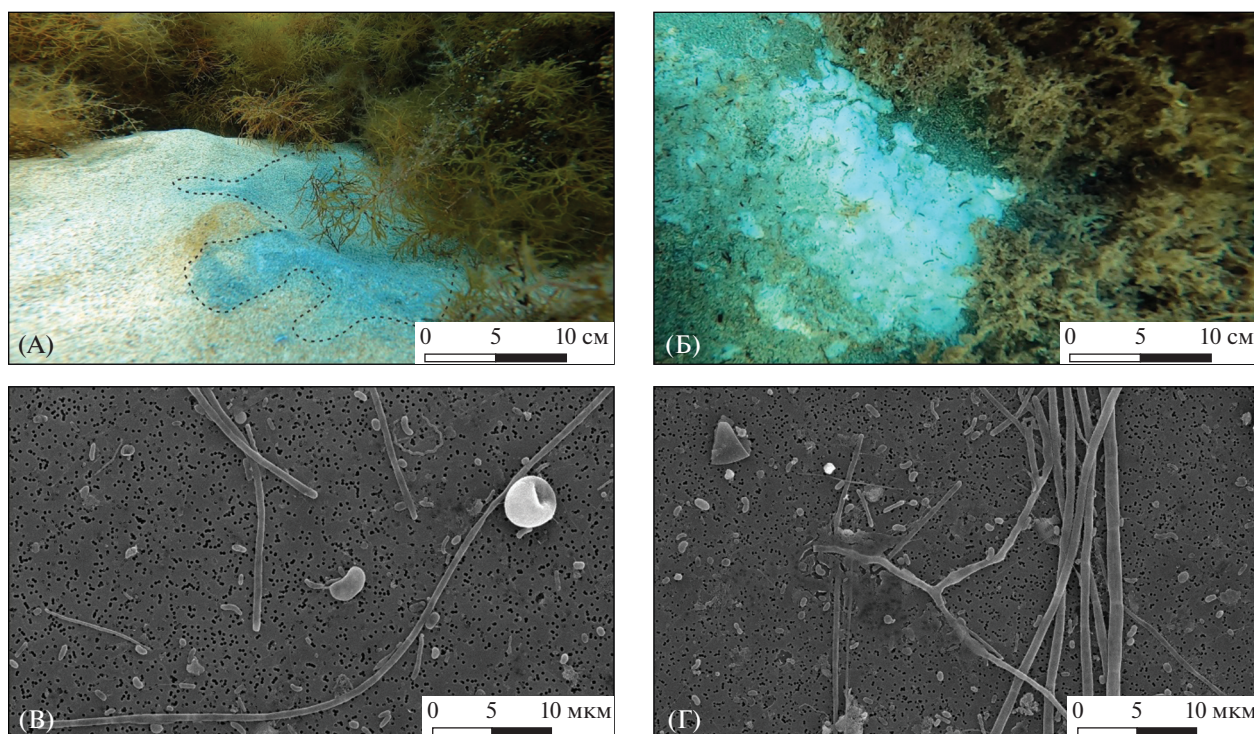


Рис. 9. Бактериальные пленки на поверхности осадка на площадке Φ1 (А) и Φ3 (Б); СЭМ микрофотографии микроорганизмов бактериального мата с поверхности осадка площадки Φ3, представленные различными морфологическими формами (В, Г).

На площадке Φ1 насыщение воды растворенным кислородом в августе 2020 г. составляло около 80% с кратковременным повышением до 88%. В феврале во время неактивной фазы сипов насыщение воды растворенным кислородом на площадке Φ1 составляло 86%. Следует также отметить несколько повышенную соленость воды в феврале, что, возможно, связано с подтоком пресных грунтовых вод летом в активной фазе пузырьковых газовыделений.

Более значительное уменьшение концентрации O₂ в придонном слое воды отмечено на площадке Φ3 летом 2021 г., не достигающих при этом уровней гипоксии, как в Голубой бухте [10]. Насыщение воды растворенным кислородом 20 июля на фоновой площадке достигало 102–104%, в то время как над площадкой действующих сипов 76–78%. 21 июля наблюдалось сильное волнение (2–3 балла), значительное усиление ветра, что приводило к сильному перемешиванию. Степень насыщенности воды растворенным кислородом при таком перемешивании над площадкой газовой выделений менялась в течение наблюдений от 67% до 78%, на фоновой площадке от 78% до 85%.

Снижение концентрации кислорода в воде над точками газовой выделений может происходить вследствие одного или совокупности нескольких процессов: 1) аэробного окисления метана мик-

робным сообществом; 2) расхода на окисление восстановленных серосодержащих газов, выделяющегося как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений, а также 3) взаимнообмена компонентов пузырькового газа с растворенными газами в толще воды и выноса кислорода в составе пузырьков в атмосферу. Также показано, что формирование микробных сообществ в районах выхода пузырькового газа может в десятки раз ускорять скорость окисления сероводорода [36]. В наших исследованиях бактериальные пленки были обнаружены на поверхности осадка на площадках Φ1, Φ2 и Φ3 (рис. 9). Наиболее обширные по площади бактериальные пятна были зарегистрированы на площадке Φ3 в июле 2021 г. Данные электронной микроскопии выявили скопления бактериальных клеток, среди которых можно было выделить палочковидные, изогнутые и извитые формы, бациллы и кокки (рис. 9г, ж). Ранее было показано, что поток сероводорода, который может образовываться в результате сульфатредукции или же поступать с флюидной разгрузкой в местах пузырьковых газовой выделений, приводит к формированию на поверхности осадочных отложений бактериальных обрастаний/матов, основу которых составляют сероокисляющие бактерии родов *Thiocapsa*, *Thiobaca*, *Thioflaviccoccus* и *Thiorhodococcus* [12, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В период с 2019 по 2021 гг. в прибрежной зоне юго-западного Крыма (мыс Фиолент) были проведены комплексные исследования новых площадок метановых пузырьковых газовыделений.

1. Отмечен сезонный тип сипов мыса Фиолент, при котором активные фазы газовой выделений в разные годы отличались по продолжительности: в 2020 г. активная фаза началась в апреле, в 2021 г. – в начале июля. В разные моменты опробования в пузырьковых газовой выделении от 55.3 до 88.0% составлял метан. Соотношение стабильных изотопов углерода метана $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ($-62.84\dots -38.27\text{‰}$) и $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ($-16.83\dots -10.17\text{‰}$) пузырькового газа соответствует смеси изотопно тяжелого газа с приповерхностным изотопно легким газом микробного происхождения.

2. Повышенное содержание кремния в поровой воде на площадках газовой выделений и их локализация в непосредственной близости от пресноводных склоновых источников может свидетельствовать о связи сипов с субмаринной пресноводной разгрузкой в этом районе. Однако значимого распреснения как поровой воды, так и придонного слоя воды над сипами по сравнению с фоновыми площадками зарегистрировано не было.

3. Обнаружено снижение содержания O_2 над действующими струйными газовой выделениями по сравнению с фоновой площадкой. Наиболее значимое уменьшение концентрации O_2 в придонном слое воды (3 мг/л) отмечено на площадке Ф3 летом 2021г. Разница в степени насыщения воды растворенным кислородом между площадкой газовой выделений и фоновой площадкой составляла 15–26%.

4. Концентрация растворенного метана в поровой воде в точках газовой выделений была на 2 порядка выше по сравнению с фоновыми районами и достигала 448 мкмоль/л. Также высокие значения были получены для поверхностной воды непосредственно над точками газовой выделений (максимум 353 нмоль/л).

Источники финансирования. Работа выполнена по теме государственного задания “Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем”, регистрационный номер 121031500515-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков А.М., Егоров А.В.* Об использовании методики фазоворавновесной дегазации при газометрических исследованиях // *Океанология*. 1987. Т. 27. № 5. С. 861–862.
2. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Бе-

- лого, Балтийского морей. М.: ГЕОС. 2003. 332 с. <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1170531>
3. *Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б.* Метановые сипы в Черном море средообразующая и экологическая роль / Под ред. Г.Г. Поликарпова. Севастополь: НПЦ “ЭКОСИ-Гидрофизика”, 2011. 405 с.
4. *Егоров В.Н., Плугатарь Ю.В., Малахова Т.В. и др.* Обнаружение струйных газовой выделений в акватории у мыса Мартыан // *Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада*. 2018. Вып. 126. С. 9–13.
5. *Зори А.А., Корнев В.Д., Хламов М.Г.* Методы, средства, системы измерения и контроля параметров водных сред. Донецк: РИА ДонГТУ, 2000. 388 с.
6. *Зубов Н.Н., Бруевич С.В., Шулейкин В.В.* Океанографические таблицы. М.: Гидрометеиздат, 1931.
7. *Каюкова Е.П., Чарыкова М.В.* Особенности химического состава подземных и поверхностных вод полигона Крымской учебной практики геологического факультета СПбГУ // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*. 2010. № 3. С. 29–47.
8. *Кравченко В.Г.* Механизм функционирования подводных газовых факелов Черного моря // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2008. № 1. С. 106–115.
9. *Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В. и др.* Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовой выделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Черного моря // *Морской биологический журнал*. 2020. Т. 5. № 4. С. 37–55. <https://doi.org/10.21072/mbj.2020.05.4.04>
10. *Малахова Т.В., Иванова И.Н., Будников А.А. и др.* Распределение гидрологических параметров над площадкой метановых пузырьковых газовой выделений в Голубой бухте (Черное море) – связь с субмаринной пресноводной разгрузкой // *Метеорология и гидрология*. 2021. № 11. С. 109–118.
11. *Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Егоров В.Н. и др.* Микробные процессы и генезис струйных метановых газовой выделений прибрежных районов Крымского полуострова // *Микробиология*. 2015. Т. 84. № 6. С. 743–752.
12. *Пименов Н.В., Меркель А.Ю., Тарновецкий И.Ю. и др.* Структура микробных матов в прибрежных районах Мраморной бухты (Крымский полуостров) // *Микробиология*. 2018. Т. 87. № 5. С. 561–572. <https://doi.org/10.1134/S0026365618050142>
13. *Промышлова М.Ю., Демина Л.И., Бычков А.Ю. и др.* Офиолитовая ассоциация района мыса Фиолент (юго-западный Крым) 2016 г. // *Геотектоника*. 2016. № 1. С. 25–40.
14. *Руководство по методам химического анализа морских вод*. Ленинград: Гидрометеиздат, 1977. 208 с.
15. *Тимофеев В.А., Иванова Е.А., Гулин М.Б.* Обнаружение нового поля газовых сипов у черноморского побережья п-ова Крым // *Морской экологический журнал*. 2014. Т. 13. № 1. С. 34.
16. *Artemov Y.G., Egorov V.N., Polikarpov G.G., Gulin S.B.* Methane emission to the hydro- and atmosphere by gas bubble streams in the Dnieper Paleor-Delta, the Black Sea // *Marine Ecological Journal*. 2007. V. 5. P. 5–26.

17. *Boetius A., Revenschlag K., Schubert C.J. et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // *Nature*. 2000. № 407. P. 623–626.
<https://doi.org/10.1038/35036572>
18. *Bratbak G.* Microscope methods for measuring bacterial biovolume: epifluorescence microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy // *Handbook of methods in aquatic microbial ecology*. CRC Press, 2018. P. 309–317.
19. *Bryukhanov A.L., Vlasova M.A., Perevalova A.A. et al.* Phylogenetic diversity of the sulfur cycle bacteria in the bottom sediments of the Chersonesus Bay // *Microbiology (Mikrobiologiya)*. 2018. V. 87. № 3. P. 372–381.
<https://doi.org/10.7868/S0026365618030060>
20. *Bugna G.C. et al.* The importance of groundwater discharge to the methane budgets of near shore and continental shelf waters of the northeastern Gulf of Mexico // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. № 23. P. 4735–4746.
21. *Dimitrov P., Dachev V., Nikolov H., Parlichev D.* Natural gas seepages in the offshore area of the Balchik Bay // *Oceanology*. 1979. V. 4. P. 43–49. (In Bulgarian).
22. *Dimitrov L.* Contribution to atmospheric methane by natural seepages on the Bulgarian continental shelf // *Continent. Shelf Res.* 2002. V. 22. P. 2429–2442.
[https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00055-9)
23. *Javoy M., Pineau F., Delorme H.* Carbon and nitrogen isotope in the mantle // *Chem. Geol.* 1986. V. 57. P. 41–62.
24. *Zhang J.-Z., Millero F.J.* The products from the oxidation of H₂S in seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57(8). P. 1705–1718.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90108-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90108-9)
25. *Korber J.-H., Sahling H., Pape T. et al.* Natural oil seepage at Kobuleti Ridge, eastern Black Sea // *Mar. Petrol. Geol.* 2014. V. 50. P. 68–82.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.11.007>
26. *Klaucke I., Sahling H., Weinrebe W. et al.* Acoustic investigation of cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea // *Mar. Geol.* 2006. V. 231. P. 51–67.
<https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.05.011>
27. *Kruglyakova R.P., Byakov Y.A., Kruglyakova M.V. et al.* Natural oil and gas seeps on the Black Sea floor // *Geo Mar. Lett.* 2004. V. 24. P. 150–162.
<https://doi.org/10.1007/s00367-004-0171-4>
28. *Lecher A.L. et al.* Methane transport through submarine groundwater discharge to the North Pacific and Arctic Ocean at two Alaskan sites // *Limnology and Oceanography*. 2016. V. 61. № S1. P. S344–S355.
29. *Malakhova T.V., Budnikov A.A., Ivanova I.N., Murashova A.I.* Methane fluid discharge measurements by the trap method in Laspi Bay (Black Sea) // *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. V. 75. № 6. P. 702–707.
30. *Milkov A.V., Etiope G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples // *Org. Geochem.* 2018. V. 125. P. 109–120.
31. *Naudts L., Greinert J., Artemov Y. et al.* Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea // *Mar. Geol.* 2006. V. 227. P. 177–199.
<https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.10.005>
32. *Pierre C. et al.* Authigenic carbonate mounds from active methane seeps on the southern Aquitaine Shelf (Bay of Biscay, France): Evidence for anaerobic oxidation of biogenic methane and submarine groundwater discharge during formation // *Continental Shelf Research*. 2017. V. 133. P. 13–25.
33. *Romer M., Sahling H., dos Santos Ferreira C., Bohrmann G.* Methane gas emissions of the Black Sea—mapping from the Crimean continental margin to the Kerch Peninsula slope // *GeoMar. Lett.* 2020. V. 40. P. 467–480.
<https://doi.org/10.1007/s00367-019-00611-0.7>
34. *Schmale O., Greinert J., Rehder G.* Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* 2005. V. 32. L07609.
<https://doi.org/10.1029/2004GL021138>
35. *Tarnovetskii I. Yu., Merkel A. Yu., Kanapatskiy T.A. et al.* Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea // *FEMS Microbiology Letters*. 2018. V. 365. № 21. Article fny235.
<https://doi.org/10.1093/femsle/fny235>
36. *Whiticar M.J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chemical Geology*. 1999. V. 161. № 1–3. P. 291–314.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)

Monitoring of Shallow-Water Methane Seeps at Cape Fiolent (Black Sea)

**T. V. Malakhova^{a, #}, L. V. Malakhova^a, A. I. Murashova^a,
A. A. Budnikov^b, I. N. Ivanova^b, E. A. Krasnova^{c, d}**

^a*A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Moscow, Russia*

^c*Moscow State University, Faculty of Geology, Department of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels, Moscow, Russia*

^d*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*e-mail: t.malakhova@imbr-ras.ru*

During the period from 2019 to 2021, complex studies of new shallow-water methane bubble gas emission sites were carried out in the coastal zone near Cape Fiolent (Southwest Coast of Crimea). The studies included determining the hydrocarbon and isotopic composition of bubble gas, measuring the concentration of methane and nutrients in the water in the areas of gas emissions, estimating the value of bubble flows, and

measuring hydrophysical parameters over the seep sites compared to background areas. The seasonal type of Cape Fiolent methane seeps was noted, its active phases of gas emissions differed in duration in different years. The increased pore water silica concentration at the seep sites and their localization in the vicinity of freshwater slope springs may indicate its association with submarine freshwater discharge in the area. However, no significant desalination of both pore water and the bottom water layer above the siphons was recorded. Dissolved methane concentrations in pore water at seep sites were two orders of magnitude higher compared to background areas and reached 448 $\mu\text{mol/L}$. Also high values were obtained for surface water directly above the bubble gas emission points (maximum 353 nmol/L). Multi-hour monitoring of hydrophysical parameters above the active seeps showed a dissolved oxygen decrease compared to the background sites. The maximum difference in O_2 concentrations was 3 mg/l . The carbon isotopic composition of bubble gas methane $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ($-62.84\dots38.27\text{‰}$) and carbon dioxide $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ ($-16.83\dots-10.17\text{‰}$) was corresponded to a mixture of isotopically heavy gas and near-surface isotopically light gas of microbial origin. The question remains open: what are the reasons for the change in the summer active and the cold season passive gas emission phases?

Keywords: Black Sea, bubble gas emissions, methane, freshwater submarine discharge, carbon isotopic composition of methane