ГЕОХИМИЯ, 2023, том 68, № 3, с. 294–305

СРЕДООБРАЗУЮЩИЙ ЭФФЕКТ ПУЗЫРЬКОВЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ В ГОЛУБОЙ БУХТЕ (ЧЕРНОЕ МОРЕ): КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ И БАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЫ

© 2023 г. Т. В. Малахова[a, *], А. И. Мурашова[a], И. Н. Иванова[b], А. А. Будников[b], Л. В. Малахова[a], Е. А. Краснова[c, d], О. А. Рылькова[a], Н. В. Пименов[e]

[a]*Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, ул. Нахимова, 2, Севастополь, 299011 Россия*

[b]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики моря и вод суши, Воробьевы горы, д. 1, Москва, 119991 Россия*

[c]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, Воробьевы горы, д. 1, Москва, 119991 Россия*

[d]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

[e]*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" РАН, Ленинский проспект, д. 33, Москва, 119071 Россия*

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

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.
После доработки 29.05.2022 г.
Принята к публикации 07.07.2022 г.

Пузырьковая и флюидная разгрузка морского дна может влиять на газовый состав воды, в том числе на содержание растворенного кислорода. В летние сезоны в период с 2019 по 2021 гг. в районе мелководных метановых сипов Гераклейского полуострова были проведены серии вертикального профилирования гидрологических параметров воды (концентрации растворенного кислорода O_2, температуры *T*, солености S, скорости течения U). Район исследований представлял собой подводный выступ с разломами в виде трех каньонов, сложенных плотными известняками, в двух из которых были обнаружены пузырьковые газовыделения. Показана значительная вариабельность O_2 в каньонах, где наблюдались газовыделения: от 0.1 мг/л (1%) до 5.8 мг/л (80%) в придонном слое на фоне нормоксии на фоновых площадках. Гипоксия в придонных слоях над местом газовыделений устанавливалась в условиях отсутствия турбулентности и наличия температурной стратификации. Показано снижение S с глубиной, максимальная разница значений достигала 0.4‰. В компонентном составе пузырькового газа преобладал метан (68.5–75.5%), изотопный состав углерода метана пузырькового газа $\delta^{13}C_{VPDB}$ за период исследований изменялся от –67.9‰ (2019 г.) до –59.8‰ (2020 г.). Это свидетельствует о преобладании CH_4 микробного генезиса, и различных условиях его образования и созревания в разные периоды исследований. В районах газовыделений обнаружены бактериальные пленки, основу которых составляли сероокисляющие бактерии.

Ключевые слова: метановые сипы, растворенный кислород, гипоксия, термохалинная структура воды, бактериальные маты, сероокисляющие бактерии, изотопный состав углерода, Черное море

DOI: 10.31857/S0016752523030081, **EDN:** MCZGGW

ВВЕДЕНИЕ

Растворенный кислород является эссенциальным веществом для аэробных сообществ, обитающих в водных экосистемах. Его сезонные и суточные тренды хорошо известны, описаны в литературе и сводятся к балансу процессов продукции, потребления и перераспределения, на которые влияют температура, соленость, солнечная радиация, течения и т.п. (Vaquer-Sunyer, 2008; Garcia-Soto et al., 2021). Также на содержание растворенного кислорода могут влиять локальные факторы, к которым можно отнести струйные и флюидные газовыделения из дна (Bruchert et al., 2009; Будников, 2019; Li et al., 2021). Влияние этих факторов в настоящее время изучено не в полной мере.

Струйные метановые газовыделения (сипы) широко распространены на активных и пассивных континентальных окраинах в Мировом океане (Judd, 2009). Исследования, проведенные на различных бассейнах, показали, метановые сипы могут приводить к снижению содержания кислорода в придонных водах до гипоксических и аноксических уровней. Этот эффект может наблюдаться как в течение нескольких дней (Буд-

ников, 2019), так и нескольких тысячелетий и более (Bruchert et al., 2009; Li et al., 2021).

Изменение концентрации кислорода в местах метановых сипов происходит вследствие совокупности нескольких процессов: расхода на аэробное окисление метана микробным сообществом; расхода на окисление сероводорода, выделяющегося как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений; взаимообмена компонентов пузырькового газа с растворенным кислородом в толще воды, и последующего выноса кислорода вместе с пузырьком в атмосферу.

С момента первого обнаружения в 1989 году и по настоящее время сипы в Черном море были зарегистрированы практически на всей акватории от прибрежного мелководья до глубины 2084 м (Егоров и др., 2011; Леин, Иванов, 2009). Последнее десятилетие особое внимание уделялось биогеохимическим исследованиям мелководных сипов в прибрежных районах Крыма, распространенных от мыса Тарханкут на западе полуострова до бухты Двуякорной на юго-востоке (Егоров и др., 2012; Bryukhanov et al., 2018; Тимофеев и др., 2014; Budnikov et al., 2020; Malakhova et al., 2015; Pimenov et al., 2018; Tarnovetskii et al., 2018; Егоров и др., 2018). Газовыделения в описываемых районах характеризуются различной активностью и периодичностью. По интенсивности и активности пузырьковой разгрузки выделяются спорадические, сезонные и круглогодичные сипы. Большинство прибрежных сипов Крыма имеет биогенную природу с преобладанием в компонентном составе метана (Малахова и др., 2020). При этом, по сравнению с глубоководными районами Черного моря, количество метана в компонентном составе пузырькового газа прибрежных сипов значительно ниже. Также в пузырьковом газе может содержаться азот, углекислый газ, сероводород и другие газы в следовых количествах. Сероводород в составе пузырькового газа, биогенного или термохимического происхождения (Machel et al., 1995), может быть токсичными или даже смертельными при некоторых обстоятельствах (Etiope et al., 2006).

Наиболее подробно изучены сипы Гераклейского полуострова, находящегося на юго-западе Крыма (Егоров и др., 2012; Пименов и др., 2013; Bryukhanov et al., 2018; Pimenov et al., 2018; Малахова и др., 2020). Геоморфология Гераклейского полуострова характеризуется наличием систем разломов ортогонального и диагонального простирания (Иванов и др., 2009). Основной гидрогеологической особенностью района является наличие карстовых известняковых плато, сформированных верхнеюрскими известняками большой мощности (500 м и более). Эта территория – мощный аккумулятор вод атмосферных осадков и основная зона формирования и питания подземных вод района. Высокодебитные субмаринные источники со значительными ареалами распространения выявлены в районе мыса Айя, где карстующиеся известняки верхнеюрского возраста погружаются ниже уровня моря (Пасынков и др., 2017; Кондратьев и др., 2010). Известно, что грунтовые воды, обогащенные биогенными элементами, могут быть как непосредственно носителями растворенных газов, в том числе содержать высокие концентрации CH_4 (Lecher et al., 2016; Pierre et al., 2014), так и косвенно стимулировать газовую разгрузку, способствуя развитию донных микробных сообществ (Burnett et al., 2003; Whiticar et al., 2002).

Пузырьковые выходы в прибрежном районе Гераклейского полуострова в Голубой бухте у мыса Феофан впервые были зарегистрированы авторами в 2015 г. Летом 2019 г. над площадкой газовыделений была проведена серия зондирований с целью определения вертикального распределения гидрологических параметров (температуры (T), солености (S), концентрации растворенного кислорода (O_2), а также модуля скорости течения (U)). Результаты показали низкое содержание растворенного кислорода и небольшое распреснение в придонном слое воды. Описанные особенности распределения гидрологических параметров связывались с наличием пузырьковой разгрузки и геоморфологией исследуемого района (Малахова и др., 2021).

В 2020–2021 гг. были продолжены исследования средообразующего эффекта пузырьковых газовыделений у мыса Феофан. Целью работы было установить устойчивость во времени эффекта деоксигенации воды над сипами и провести микроскопические исследования микробных сообществ на поверхности донных осадков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Геоморфология района исследований

Мыс Феофан расположен в открытой части и выдается в море приблизительно на 150 метров (44.559569° с.ш., 33.400730° в.д.). Оконечность мыса сложена плотными известняками, образующими приглубленный на 3 метра бенч, шириной около 50 метров, окружающий мыс (рис. 1а, 1б) (Современное состояние...2015). В подводной части прослеживаются разломы в виде 3 каньонов глубиной около 10 метров: западный (ЗК), центральный (ЦК) и восточный (ВК) (рис. 1б). Они являются путями транспортировки детритного и органического материала к подножию бенча. В двух из этих каньонов (ЗК и ЦК) неоднократно наблюдались многочисленные пузырьковые газовыделения. Дно газовыделяющих каньонов устлано полуметровым слоем детритных отложений с большим содержанием отмерших тканей макрофитов, покрытых бактериальными пленками

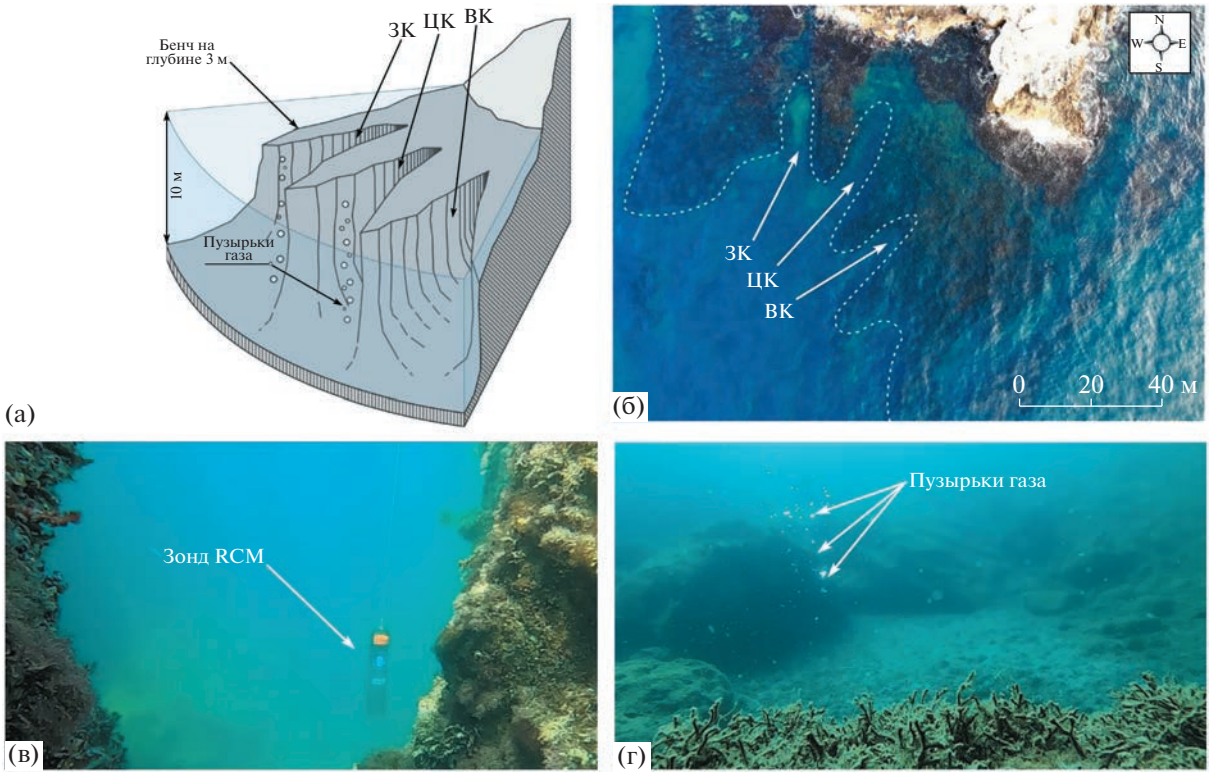


Рис. 1. Схема подводного рельефа дна (а) и фотография оконечности мыса Феофан с квадрокоптера (б), стрелками отмечены западный (ЗК), центральный (ЦК) и восточный каньоны (ВК) пунктирной линией отмечены их границы; подводные фотографии зонда RCM 9 LW AANDERAA во время зондирования (в) и пузырьковых газовыделений в западном каньоне (г).

(рис. 1г). В подводной части мыс окружен песчаными наносами, свободными от растительности, из которых также были отмечены спорадические пузырьковые выходы меньшей интенсивности. На песке под скальными навесами были обнаружены бактериальные пленки небольшого размера.

Измерения гидрологических параметров

Измерения гидрологических параметров в месте газовыделений у мыса Феофан проводились 30 июля (два зондирования над сипами) и 3 августа 2019 г. (три зондирования над сипами и одно на фоновой станции), 14 августа 2020 г. (четыре зондирования над сипами и одно на фоновой станции) и 19 июля 2021 г. (4 зондирования над сипами и 2 на фоновой станции). В качестве фоновых станций были выбраны районы без видимых признаков газовыделений (пузырьковых высачиваний, сульфуретт, бактериальных матов) в непосредственной близости от района газовыделений. В 2021 г. в качестве фонового измерения выполнялось вертикальное профилирование в ВК, где за время экспедиций ни разу не наблюдались струйные газовыделения, а рельеф идентичен рельефу в местах высачиваний.

Измерения проводили при помощи многопараметрического зонда RCM 9 LW AANDERAA INSTRUMENTS (Норвегия) с допплеровским регистратором скорости течения, датчиками температуры (T), электропроводности (Ск), и концентрации растворенного кислорода (O_2) (рис. 1 в). Точности измерений T, Ск и O_2 составляли 0.02°С, 0.02 мСм/см и 0.25 мг/л соответственно. Вертикальные профили были сняты с дискретностью 1 м, на каждом горизонте получено не менее 3 значений, которые в последующем усреднялись для построения профилей вертикального распределения параметров. Соленость воды рассчитывалась по измеренным температуре T и электропроводности Ск по формулам, представленным в работе (Зори и др., 2000). Насыщение O_2 воды рассчитывали по табличным значениям растворимости O_2 с учетом температуры и солености воды (Зубов, 1931).

Расчет градиентных чисел Ричардсона Ri

По данным 2019, 2020 и 2021 гг. для всех трех каньонов было рассчитано градиентное число Ричардсона Ri, характеризующее устойчивость

стратифицированной среды к развитию турбулентности (1):

$$Ri = -\frac{g}{\rho}\frac{d}{dz}\Big/\left(\frac{du}{dz}\right)^2, \quad (1)$$

где ρ – плотность воды, z – глубина, u – скорость течения.

Для развития турбулентности в стратифицированном течении необходимо выполнение условия $Ri < 0.25$ (Носов, 2013).

Отбор проб пузырькового газа и анализ углеводородного и изотопного состава $\delta^{13}C_{VPDB}$ метана пузырькового газа

Пробы пузырькового газа отбирали дайверы конусными ловушками непосредственно из струйных газовыделений в виалы объемом 25 мл. После заполнения виалы пузырьковым газом виала герметично закрывалась под водой резиновой пробкой и завальцовывалась 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. Количественное определение метана проводили методом внешнего стандарта, предварительно определив область концентраций с линейным откликом детектора. Средняя относительная ошибка измерений оценена как 10%. Гомологи метана от этана до гексана в пробах количественно не идентифицировали.

Величину $\delta^{13}C$ метана 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 г.

Проба газа объемом 0.1 мл закалывалась в газовый хроматограф. 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. Для определения изотопного состава углерода гомологов метана температура в ходе измерения изменялась от 35 до 180°C с шагом 5°C в минуту. Из колонки хроматографа проба попадала в окислительный реактор (никелевая трубка, заполненная медной и никелевой проволокой, периодически регенерируемая в потоке кислорода), нагретый до 1030°C, где компоненты газа окислялись до углекислого газа. Через интерфейс ConFlo IV проба поступала в камеру масс-спектрометра, где анализировался изотопный состав углерода ($\delta^{13}C$). Изотопный состав углерода метана и его гомологов выражается в ‰ относительно VPDB. Был определен изотопный состав метана и его гомологов до C5. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходит в среднем за пределы ±0.2‰.

Световая и электронная микроскопия образцов бактериальных матов

Образцы мата отбирали пластиковыми шприцами объемом 5 мл, фиксировали 90% этиловым спиртом до конечной концентрации 50%. Далее образцы транспортировали в лабораторию, где готовили препараты для анализа.

Для световой микроскопии каплю суспензии клеток помещали на предметное стекло, закрывали покровным и исследовали с помощью микроскопа AxioImager.M2 (“CarlZeiss”, Германия) с цифровой камерой AxioCam 503 mono и компьютерным программным обеспечением Zenblue 2012 при увеличении ×1000.

При подготовке образцов для сканирующего электронного микроскопа 1–2 мл пробы дофиксировали в течение 1 часа глутаровым альдегидом, приготовленным на стерильной морской воде (конечная концентрация фиксатора в пробе составляла 2.5%). Пробу концентрировали на мембранном фильтре с диаметром пор 0.2 мкм (производства ОИЯИ, г. Дубна, Россия). Далее проводили дегидратацию, используя серию разведения этанола: 20, 30, 50, 75, 96, 100% (Bratbak et al., 2018). 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Вертикальное профилирование гидрологических параметров воды

На рис. 2 показаны вертикальные профили температуры T (рис. 2а, 2г), солености S (рис. 2б, 2д), содержания растворенного кислорода O_2 и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (рис. 2в, 2е) над площадкой газовыделений в ЗК и на фоновой станции, полученные 30 июля и 3 августа 2019 г.

30 июля 2019 г. в ЗК на глубине ниже 8 м наблюдался выраженный термоклин, температура

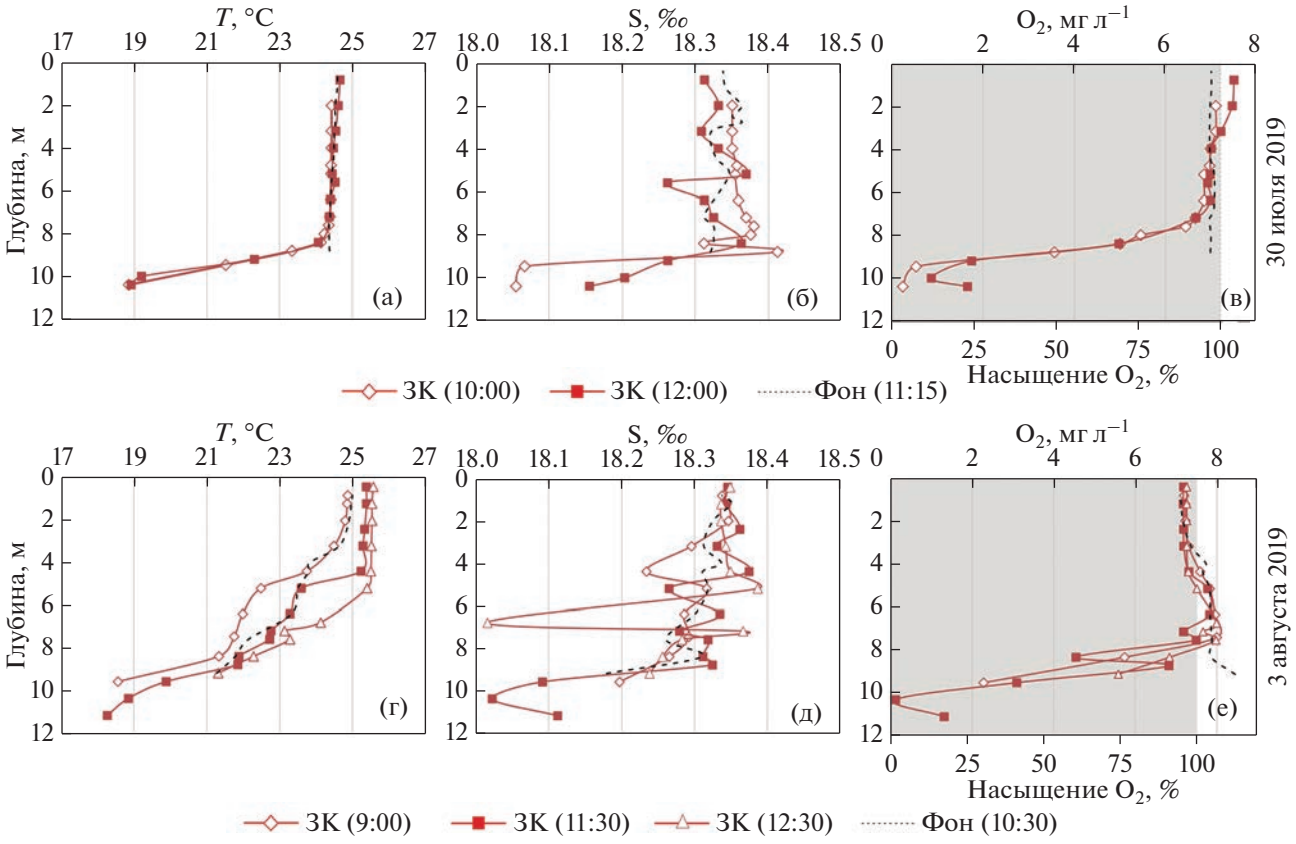


Рис. 2. Вертикальное распределение температуры *T* (а, г), солености S (б, д), содержания растворенного кислорода O_2 и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (в, е) над площадкой газовыделений в ЗК и на фоновой станции (фон) 30 июля и 3 августа 2019 г. (Малахова и др., 2021). В круглых скобках указано время начала зондирования.

менялась с 24.4°C у поверхности до 18.8°C около дна (рис. 2а). На фоновой станции температура воды с глубиной практически не менялась: у поверхности она отличалась от температуры у дна на 0.3°C. На фоне небольших флуктуаций и относительно равномерного распределения по глубине для фоновой станции, наблюдалось уменьшение солености в газовыделяющем каньоне от 18.31‰ на поверхности до 18.05‰ вблизи дна. Аналогичный тренд был отмечен и в распределении концентрации растворенного кислорода (рис. 2в). В приповерхностном 5-ти метровом слое концентрации O_2 на фоновой станции и в ЗК были практически равны и составляли 7–7.1 мг/л (87–88% насыщения). Тогда как глубже 8 м в ЗК содержание кислорода резко снижалось, до значений 0.2–0.5 мг/л в придонном слое, что соответствует 6–9% насыщения. На фоновой станции снижение концентрации кислорода в придонных слоях отмечено не было.

3 августа 2019 г. как на фоновой станции, так и в каньоне наблюдался термоклин с меньшим градиентом по глубине, но с аналогичным перепадом температур около 6°C между поверхностью и придонным слоем (рис. 2г). Отмечено изменение температурного распределения при различных зондированиях, наиболее выраженное в слое от 6 до 8 м, чего не наблюдалось в предыдущей серии зондирований, проведенной 30 июля. Характер вертикального распределения солености воды в каньоне над сипом также менялся на протяжении измерений: минимум солености 18.02‰ был измерен у дна при 2-ом зондировании (11:30), а для 3-его зондирования (12:30) на расстоянии 3 м от дна – 18.01‰ (рис. 2д). Отличия в вертикальном распределении растворенного кислорода O_2 в ЗК и на фоновой станции, обнаруженные во время измерений 30 июля, также отмечены 3 августа (рис. 2е). Ниже глубины 8 метров в ЗК наблюдалось снижение концентрации O_2 до значений менее 3 мг/л, а при втором зондировании (11:30) менее 1 мг/л. В области термоклина и в верхнем более прогретом слое содержание O_2 в ЗК и на фоновой станции практически совпадало и составляло, соответственно, 7.9–8 мг/л и 7.1–7.3 мг/л. Насыщенность O_2 над сипом в ЗК в придонной области составляла 14%, в то время как

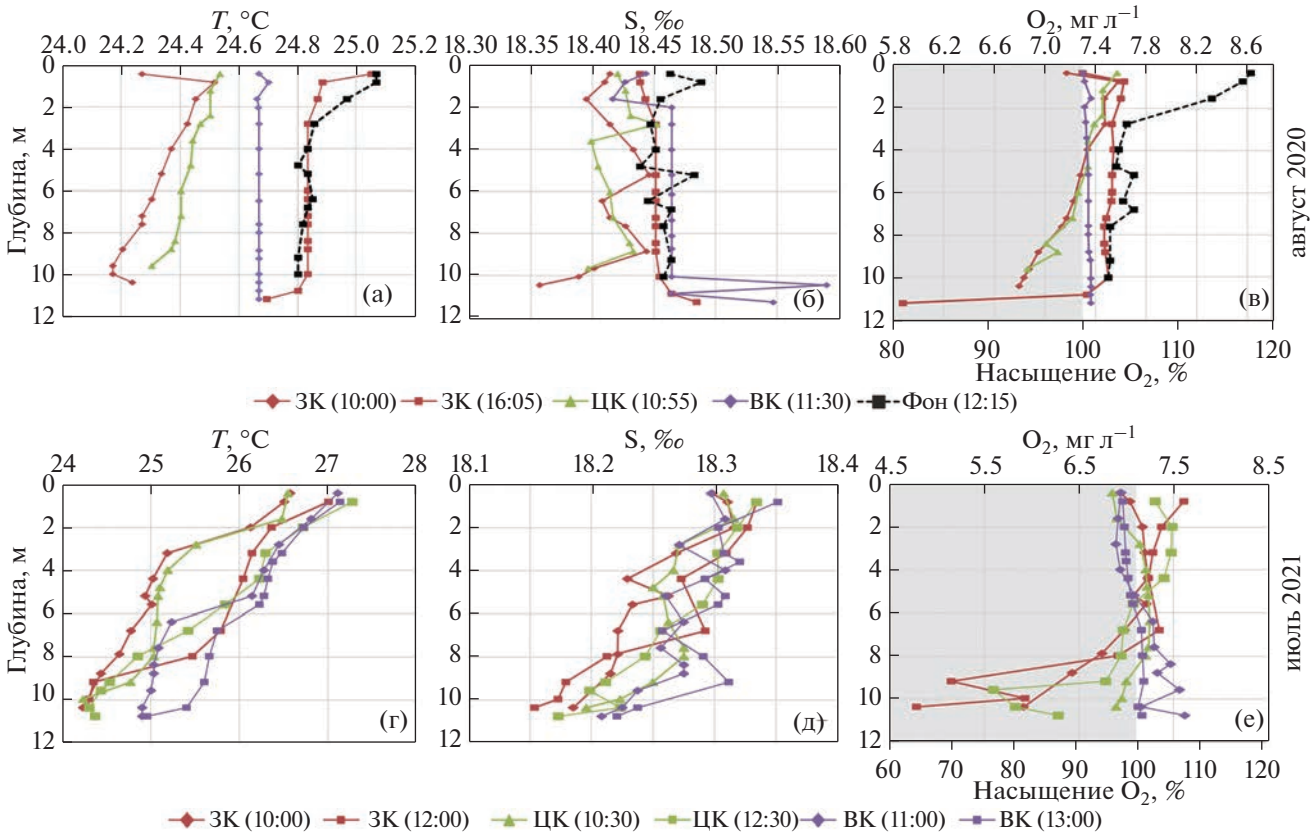


Рис. 3. Вертикальное распределение температуры *T* (а, г), солености S (б, д), содержания растворенного кислорода O_2 (в, е) и расчетное значение его насыщения (серая заливка) (в, е) в западном (ЗК), центральном (ЦК) и восточном каньоне (ВК) в августе 2020 и 2021 гг. и на фоновой станции в 2020 г. В круглых скобках указано время начала зондирования.

около поверхности на обеих станциях – 88–89%, а в районе термоклина свыше 100%.

Вблизи дна в каньоне в 2019 г. присутствовал придонный поток, скорость которого составляла 0.04–0.08 м/с, направление потока юго-запад (вдоль каньона), что не совпадало с направлением скоростей, зарегистрированных в вышележащих слоях, и, вероятно, преимущественно определялось батиметрией дна. Толщина придонного потока соответствовала зоне повышенной плотности и составляла 2.5 м.

В августе 2020 г. была проведена серия зондирований во всех трех каньонах и на фоновой станции, в 2021 г. также во всех каньонах, отдельно на фоновой станции в 2021 г. измерения не проводились. Данные вертикальных распределений температуры *T*, солености S, содержания растворенного кислорода O_2 и расчетное значение его насыщения приводятся на рис. 3.

В августе 2020 г. температура в ЗК и ЦК с глубиной понижалась на 0.2°C, в то время как в ВК и на фоновой площадке оставалась практически без изменений. Содержание растворенного кислорода O_2 с глубиной уменьшалось с 7.3 до 5.8 мг/л и с 7.6 до 6.8 мг/л в ЗК и ЦК соответсвенно. На фоновой площадке содержание O_2 увеличивалось около дна на 0.2 мг/л. В ВК, где не было обнаружено сипов, содержание O_2 оставалось практически равномерным по всей глубине. Уменьшение степени насыщенности воды кислородом над площадкой газовыделений в каньонах, по-прежнему, наблюдалось, но было значительно меньше по сравнению с 2019 г. (97% у поверхности, 80% у дна). На фоновой площадке в 2020 г. степень насыщенности воды кислородом была выше 100% по всей глубине.

В июле 2021 г. во время измерений пузырьковые газовыделения были очень слабые, температурная стратификация не наблюдалась, температура равномерно уменьшалась с глубиной не более чем на 3°C (рис. 3г). В ЗК и ЦК содержание O_2 с глубиной уменьшалось с 7.3 до 4.3 мг/л и с 7.3 до 5.3 мг/л соответственно (рис. 3е). В ВК содержание O_2 с глубиной увеличивалось на 0.3–0.6 мг/л (рис. 3е). Степень насыщенности воды кислородом в ЗК уменьшалась со 110–100% у поверхности до 85–70% около дна, в ЦК была практически равномерной в первом измерении 98–99%, во втором уменьшалась от 106% у поверхности до

91% около дна. В ВК, где отсутствовали газовыделения, степень насыщенности кислородом около дна (104–110%) была выше по сравнению с поверхностью (101%). Соленость около дна в каньонах со струйными газовыделениями была меньше на 0.2‰ относительно поверхностного слоя воды, в ВК соленость уменьшалась на 0.1‰ относительно поверхностного слоя (рис. 3д).

Турбулентное перемешивание

Для данных 2019 г. числа Ричардсона Ri в ЗК с газовыделениями были выше критических. Только ниже термоклина вблизи дна, где наблюдался дефицит растворенного кислорода, значения Ri были близки к нулю.

В 2020 г. практически на всех глубинах во всех трех каньонах значения $Ri < 0.25$, что свидетельствует о сильном перемешивании всей водной толщи, включая придонный слой.

В 2021 г. для ЗК и ЦК значительное снижение содержания растворенного O_2 с глубиной соответствовало числам больше критического или близким к нему. Значения Ri для ВК практически на всех глубинах были больше критического в первом измерении и меньше критического во втором измерении. Это свидетельствует о том, что разные режимы перемешивания слабо влияли на распределение кислорода в этом каньоне.

Углеводородный и изотопный состав углерода метана пузырькового газа

В компонентном составе пузырькового газа в ЗК преобладал метан (68.5–75.5%), гомологи не были зафиксированы. Также в составе газовых пузырьков органолептически фиксировалось наличие сероводорода. Данные изотопного состава углерода метана показали широкий диапазон значений $\delta^{13}C_{VPDB}$ для пузырькового газа мыса Феофан, отобранного в 2019 и 2020 гг. В августе 2019 г. он изменялся от –67.5 до –67.9‰ ($n = 3$), тогда как летом 2020 г. газ содержал меньшее количество легких изотопов С ($\delta^{13}C–CH_4$ – от –59.8 до –64.5‰ VPDB). Летом 2021 г. пузырьковые газовыделения были значительно менее интенсивные, измерения углеводородного и изотопного состава $\delta^{13}C\text{-}CH_4$ не проводились.

Микроскопический анализ структуры матов

Образцы бактериальных пленок на поверхности донных осадков и прикрепленные формы на талломах цистозиры были отобраны в 2019 и 2020 гг. вблизи газовыделений в ЗК (рис. 4а). С использованием световой и электронной микроскопии были выявлены скопления клеток, среди которых можно выделить палочковидные, изогнутые и извитые формы, бациллы и кокки (рис. 4г, 4ж). Прикрепленные формы были представлены исключительно длинными сегментированными нитями, заполненными гранулами (рис. 4б, 4в, 4д, 4з). При исследовании образцов на СЭМ было показано, что гранулы преимущественно состоят из серы. В образце бактериального мата также были обнаружены структуры, похожие на аутигенный арагонит в виде цемента, заполняющего поры детритного материала (рис. 4и). Летом 2021 г. сообщество серобактерий на поверхности газовыделяющей площадки отсутствовало.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение полученных гидрологических профилей воды над площадками газовыделений с профилями на фоновых станциях, выполненных в летние сезоны 2019–2021 гг., свидетельствует о влиянии сипов на кислородный режим вышележащей водной толщи. В 2019 г. в условиях температурной стратификации зафиксировано значительное уменьшение концентрации O_2 с глубиной в ЗК, где наблюдались наиболее интенсивные пузырьковые газовыделения. Минимум в придонном слое достигал 0.1 мг/л, что составляло 1% насыщения (рис. 2в). В 2020 г. при равномерном распределении температуры в толще воды содержание O_2 в придонном слое составляло 5.8 мг/л (80%) (рис. 3в), а в 2021 г. – 4.8 мг/л (64%) (рис. 3е). Для ЦК, где наблюдались газовыделения меньшей интенсивности, показан схожий характер распределения гидрологических параметров с меньшими амплитудами перепадов значений O_2 в верхнем и придонном слоях (рис. 3в, 3е). В ВК и на фоновой площадке, в отсутствии пузырьковых газовыделений и признаков флюидной разгрузки, содержание O_2 соответствовало условиям нормоксии во всей толще воды.

Снижение концентрации кислорода в воде над местами газовыделений может происходить вследствие совокупности нескольких процессов или одного из: 1) аэробного окисления метана микробным сообществом; 2) расхода на окисление восстановленных серосодержащих газов, выделяющихся как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений; 3) флюидной разгрузки грунтовых вод с пониженной концентрацией кислорода, а также 4) взаимообмена компонентов пузырькового газа с растворенными газами в толще воды и выноса кислорода в составе пузырьков в атмосферу.

Было показано, что в районе интенсивной пузырьковой разгрузки в Северном море скорость аэробного окисления CH_4 (МО) в толще воды достигала 498 нмоль CH_4/л сут (Steinle et al., 2016). Это одно из самых высоких значений скорости

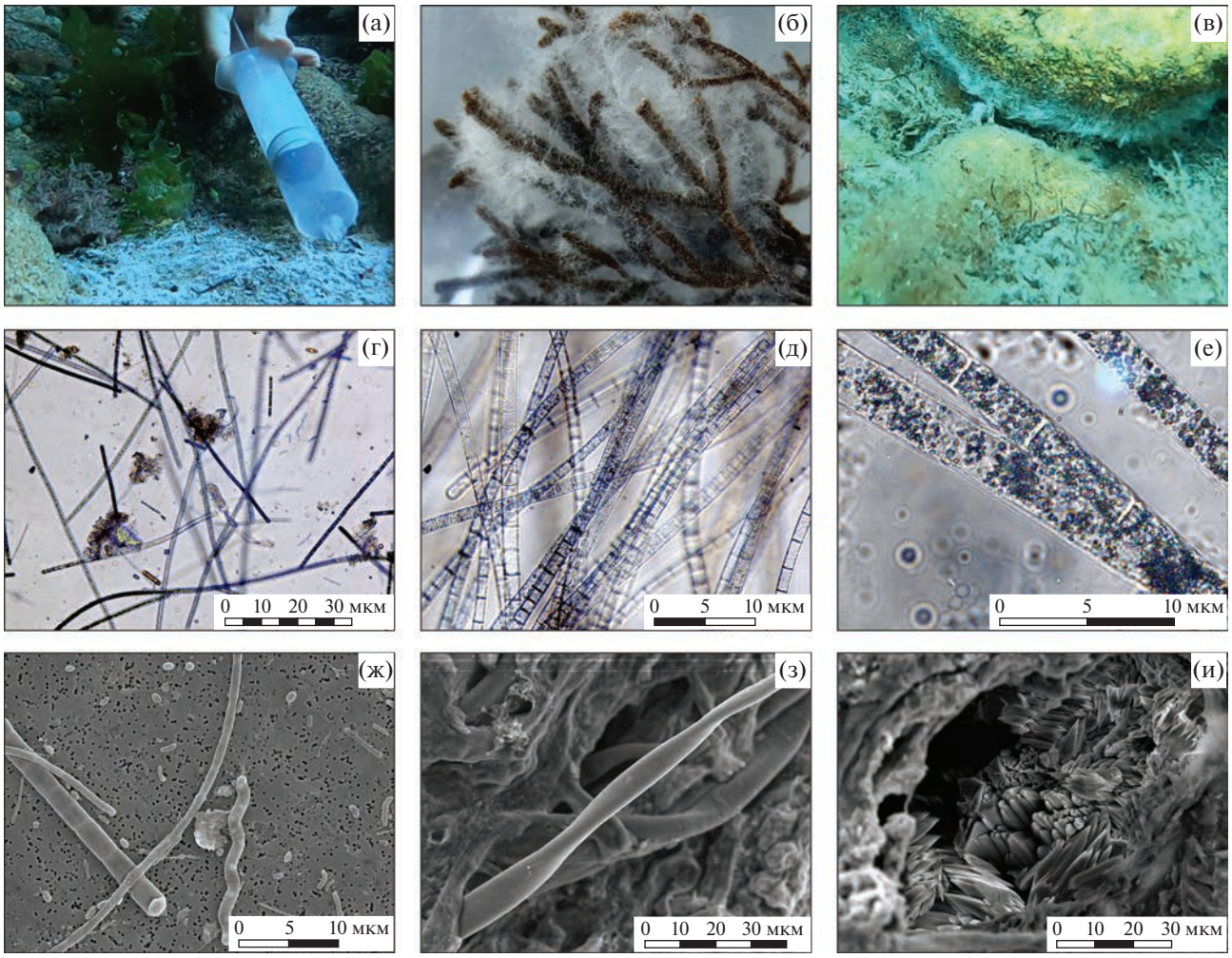


Рис. 4. Подводные фотографии бактериальных пленок на поверхности донных осадков (а) и прикрепленные формы серобактерий на талломах цистозиры (б) и на камнях (в); световые микрофотографии микроорганизмов бактериального мата с поверхности осадка вблизи газовыделений, представленные различными морфологическими формами (г); световые микрофотографии нитчатых бактерий, заполненных серными гранулами (д–е); СЭМ микрофотографии образцов (ж–з), арагонитоподобные структуры в виде цемента, заполняющего поры среди детритного материала (и).

МО, наблюдаемое в морской среде. Только в пределах кальдеры подводного грязевого вулкана Хаакон Мосби значения достигали 410 мкмоль CH_4/л сут (Иванов и др., 1992). Такие скорости были связаны с активностью метанотрофных микроорганизмов, которые попадали в водную толщу вместе с частицами осадка в шлейфе пузырьков. С точки зрения элиминации CH_4 указанные скорости МО вносят значительный вклад в удаление большей части восходящего CH_4 до того, как он попадет в поверхностные слои воды и затем в атмосферу.

В морских водоемах в присутствии кислорода метан окисляется преимущественно метанотрофными представителями Alpha- и Gammaproteobacteria, имеющими ключевой фермент метанмонооксигеназу (Каллистова и др., 2017). Принято считать, что окисление метана такими бактериями проходит в четыре стадии, на первой из которых на окисление одной молекулы метана используется одна молекула кислорода. С учетом этого и принимая условие, что интенсивность аэробного окисления схожа с районом пузырьковой разгрузки в Северном море, скорость расходования кислорода на процесс окисления метана может достигать 11.2 мкл O_2/л сут, что составляет в среднем менее 1% от концентрации кислорода в воде исследуемого района.

Характер распределения O_2 в толще воды указывает на то, что основной процесс, определяющий уменьшение его концентрации, происходит в придонном слое. В связи с этим мы полагаем, что превалирующим процессом расхода кислорода является окисление восстановленных серосодержащих газов, выделяющихся как в составе пузырькового газа, так и в результате флюидной эмиссии из газонасыщенных донных отложений.

На уменьшение концентрации кислорода за счет флюидного подтока, указывает также то, что в 2021 г. активность сипов была крайне низкой по сравнению с 2020 г., тогда как снижение кислорода в придонном слое, напротив, более значительным.

Ранее было показано, что над сипами в северо-восточной части у грузинского побережья Черного моря было зарегистрировано наличие сероводорода при содержании кислорода в придонном слое свыше 5 мл/л (Егоров и др., 2011). Отмеченный феномен свидетельствует о возможности поступления сероводорода в придонные слои в результате струйных газовыделений, что приводит к возникновению существенной химической нестационарности вод в зоне контакта кислорода и сероводорода в районе метановой разгрузки недр.

При окислении сероводорода растворенным в воде кислородом образуются сульфаты, сульфиты серы, тиосульфаты и другие окисленные формы серы (Zhang et al., 1993; Сорокин, 2011). Описываемая уравнениями формальной химической кинетики скорость этого процесса определяется только изменениями концентраций участвующих веществ. По стехиометрическому соотношению на окисление 1 моль сероводорода до атомарной серы требуется 0.5 молей кислорода. Так, например, показано, что скорость окисления сероводорода в слое сосуществования кислорода и сероводорода в Черном море может достигать 4.5 мкмоль/сут (Сорокин, 2011), что соответствует 72 мкг O_2 в сутки, что составляет около 1% от нормального содержания O_2 в воде. Возможно, скорость окисления сероводорода на границе вода – донные осадки значительно выше по сравнению с субокисленной зоной в Черном море. Также показано, что формирование микробных сообществ в районах выхода пузырькового газа может в десятки раз ускорять скорость окисления сероводорода (Zhang et al., 1993).

В распределении солености в толще воды было выявлено снижение значений в придонном слое. Летом 2019 г., когда был отмечен максимальный поток пузырькового газа, разность значения S в поверхностном и в придонном слоях воды над площадкой газовыделений в ЗК достигала 0.4‰. Корреляция между вертикальным распределением модуля скорости течения и солености отсутствовала. Это свидетельствует о том, что распределение солености не связано с притоком морской воды из открытой части акватории. Вертикальная миграция минимумов S может быть связана с импульсной пресноводной разгрузкой, когда в отсутствии турбулентности линзы распреснения постепенно поднимаются к поверхности. В 2020 и 2021 гг. в распределении солености также было отмечено снижение значений с глубиной, однако менее выраженное по сравнению с 2019 г.

Генезис пузырькового газа

Один из главных нерешенных вопросов в исследованиях прибрежных сипов связан с природой их возникновения на небольших глубинах. Осадочный слой мелководных районов либо маломощный и представлен песчаными отложениями, либо вовсе отсутствует в отличие от глубоководных районов. Есть мнение, что мелководные газонасыщенные участки дна (сульфуретты) образуются за счет 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, сульфуретты строго локализованы в пространстве, не многочисленны и из года в год образуются в одних и тех же местах. Кроме районов, где морфология дна способствует накоплению детритного материала (как в случае района, обсуждаемого в статье), сульфуретты и сипы формируются в том числе на открытых участках песка или даже в прибойной зоне, где не происходит накопление детритного материала. Во-вторых, температура, как наиболее вариабельный и значимый сезонный фактор, влияет на все прибрежные биогеоценозы, тогда как проявления пузырьковых газовыделений имеет точечный характер.

В случае сипов мыса Феофан геоморфология района способствует накоплению органического материала, который является субстратом для микробного сообщества. Однако важно отметить, что из 3-х каньонов со схожей морфологией и близким расположением в пространстве, активными газовыделяющими являются только 2, тогда как в наиболее глубоком ВК на протяжении 3-летнего мониторинга не было зарегистрировано пузырьковых газовыделений, а дно не было покрыто детритными отложениями.

Один из наиболее вероятных механизмов образования прибрежных пузырьковых газовыделений – флюидная разгрузка грунтовых вод (Lecher et al., 2016; Pierre et al., 2017). Грунтовые воды могут быть как непосредственно носителями растворенных газов, в том числе содержать высокие концентрации CH_4 (Lecher et al., 2016), так и косвенно стимулировать газовую разгрузку, способствуя развитию донных микробных сообществ. Во многих случаях остается открытым вопрос, являются ли мелководные пузырьковые газовыделения следствием просачивания газа из глубинных слоев или выделяющийся газ образуется в верхнем слое осадка. В компонентном составе пузырькового газа исследованной площадки преобладал метан (68.5–75.5%), гомологи не были зафиксированы. Такое процентное содержание метана существенно ниже, чем в сипах глу-

боководных районов Черного моря, однако выше, чем в некоторых других мелководных районах Крымского прибрежья (Малахова и др., 2020). Данные изотопного состава углерода метана ($\delta^{13}C_{VPDB}$) пузырькового газа мыса Феофан, отобранного в 2019 и 2020 гг., заметно отличались. В августе 2019 г. разброс значений составил –67.5...–67.9‰ ($n = 3$), тогда как летом 2020 г. газ содержал меньшее количество легких изотопов С (–59.8...–64.5‰; $n = 5$). С момента обнаружения сипов у мыса Феофан в 2015 г. наиболее изотопно-легкий газ был определен в 2018 г.: $\delta^{13}C_{VPDB}$ метана в среднем составляло –83.4‰ (Малахова и др., 2020). Согласно принятой классификации, метан с таким изотопным составом углерода относится к газу микробного происхождения (Whiticar, 1999; Milkov et al., 2018). Одной из причин значительного разброса величин $\delta^{13}C–CH_4$ может быть смешение газов с различными изотопными соотношениями, например, газа из водоносных слоев с приповерхностным газом микробного происхождения, вследствие чего изотопное соотношение $\delta^{13}C–CH_4$ будет зависеть от вклада этих двух источников (Pape et al., 2010). Также разброс значений может объясняться фракционированием в процессе микробного метанокисления в верхних слоях осадочного слоя, во время которого происходит обогащение оставшегося метана изотопно тяжелым углеродом ^{13}C (Milkov et al., 2018). Для верного определения генезиса газа планируется провести комплексную интерпретацию изотопных данных, включая δ^2H, а также изотопию других компонентов газовой смеси (N_2, H_2S, δ^2H).

Микробные биопленки

Ранее было показано, что поток сероводорода, который может образовываться в результате сульфатредукции или же поступать с флюидной разгрузкой в местах пузырьковых газовыделений, приводит к формированию на поверхности осадочных отложений бактериальных обрастаний/матов, основу которых составляют сероокисляющие бактерии родов Thiocapsa, Thiobaca, Thioflavicoccus и Thiorhodococcus (Брюханов и др., 2018; Пименов и др., 2018). В каньонах у мыса Феофан также были обнаружены бактериальные пленки на поверхности осадка (рис. 4а) и прикрепленные формы на талломах макрофитов и камнях, которые по морфологическим признакам относились к бесцветным нитчатым серобактериям семейства Thiotrichaceae (рис. 4б, 4в).

Бактериальные сообщества, которые покрывают дно в районах газовыделений, не только являются барьером для проникновения растворенных газов (CH_4 и восстановленных форм серы) в придонную воду, но также могут быть значимым звеном в пищевой цепи таких районов. В работе (Sellanes et al., 2011) показан более легкий изотопный состав $\delta^{13}C$ для таких бентосных организмов как полихеты Marphysa sp. (–44.7‰) и танаидный рачок Zeuxomarmoratus (–37.3‰), который был близок к значениям пузырькового CH_4 (–43.8‰) и бактериальных обрастаний (–39.2‰) на участке газовыделений. Эти данные, по мнению авторов, однозначно свидетельствуют о потреблении данными гидробионтами пищи, обедненной ^{13}C. Такой пищей могут являться развивающиеся при подтоке пузырькового/флюидного газа бактериальные обрастания и пленки. Нами было неоднократно зарегистрировано, как обыкновенная султанка Mullus barbatus питается бактериальной массой в местах пузырьковой разгрузки. Таким образом, присутствие метана, как источника энергии и углерода, способствует продуцированию органического вещества в виде бактериальной биомассы и растворенной формы, что в свою очередь может привести к увеличению трофического разнообразия в районах газовыделений по сравнению с фоновыми участками (Sellanes et al., 2011).

С другой стороны, выделяющийся в процессе анаэробного окисления метана сероводород оказывает обратный эффект. В работе (Иванова, 2017) показано, что в районе метановых сипов у мыса Тарханкут и в бухте Двуякорной (Крым) мейофауна является заметно угнетенной по численности вследствие сероводородного заражения и острой гипоксии/аноксии. Таким образом в результате комплексного воздействия газовыделений трофические изменения могут иметь не столько количественный, сколько качественный характер (Bravo et al., 2021).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В летние сезоны 2019, 2020 и 2021 гг. в районе пузырьковых газовыделений у мыса Феофан были проведены серии вертикального профилирования гидрологических параметров воды. В 2019 г. в условиях температурной стратификации зафиксировано значительное уменьшение концентрации O_2 с глубиной в ЗК, где наблюдались наиболее интенсивные пузырьковые газовыделения. Минимум в придонном слое достигал 0.1 мг/л, что составляло 1% насыщения. В 2020 г. при равномерном распределении температуры в толще воды содержание O_2 в придонном слое составляло 5.8 мг/л (80%), а в 2021 г. – 4.8 мг/л (64%). Для ЦК, где наблюдались газовыделения меньшей интенсивности, показан схожий характер распределения гидрологических параметров с меньшими амплитудами перепадов значений O_2 в верхнем и придонном слоях. В ВК и на фоновой площадке, в отсутствии пузырьковых газовыделений и признаков флюидной разгрузки в виде бактери-

альных матов, содержания O_2 соответствовало условиям нормоксии во всей толще воды. Показано, что гипоксия в придонных слоях над местом газовыделений устанавливается при отсутствии турбулентности и наличии устойчивой стратификации.

Определено снижение солености в придонном слое воды в каньонах, где наблюдались газовыделения. Летом 2019 г. в ЗК, когда был отмечен максимальный поток пузырькового газа, разность значения S в поверхностном и в придонном слоях воды достигала 0.4‰. В 2020 и 2021 гг. в распределении солености также было отмечено снижение значений с глубиной, однако менее выраженное по сравнению с 2019 г. Показано, что распределение солености не связано с притоком морской воды из открытой части акватории, а может быть вызвано импульсной пресноводной разгрузкой.

В компонентном составе пузырькового газа преобладал метан (68.5–75.5%). Изотопный состав углерода метана пузырькового газа $\delta^{13}C_{VPDB}$ за период исследований изменялся от –67.9‰ (2019 г.) до –59.8‰ (2020 г.), что указывает на преобладание в его составе метана микробного происхождения.

В каньонах у мыса Феофан были обнаружены бактериальные пленки на поверхности осадка и прикрепленные формы на талломах макрофитов и камнях, основу которых составляли нитчатые бесцветные серобактерии семейства Thiotrichaceae.

Мы благодарим А.Е. Шипилова и К.А. Скалецкого за помощь в подготовке иллюстративного материала, а также рецензентов за работу со статьей и рекомендации, которые значительно улучшили рукопись.

Работа выполнена по теме государственного задания "Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем", регистрационный номер121031500515-8 и "Исследование механизмов управления продукционными процессами в биотехнологических комплексах с целью разработки научных основ получения биологически активных веществ и технических продуктов морского генезиса" № гос. регистрации 121030300149-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Будников А.А., Иванова И.Н., Малахова Т.В., Кириллов Е.В. (2019) Измерение гидрологических параметров воды над метановым сипом в бухте Ласпи в течение непрерывных *in situ* экспериментов. *Ученые записки физического факультета Московского университета*. **3**, 193090.

Егоров В.Н., Плугатарь Ю.В., Малахова Т.В., Садогурский С.Е., Мосейченко И.Н. (2018) Обнаружение струйных газовыделений в акватории у мыса Мартьян. *Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада*. **126**, 9-13.

Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б. (2011) Метановые сипы в Черном море средообразующая и экологическая роль. Под ред. Г.Г. Поликарпова. Севастополь: НПЦ "ЭКОСИ-Гидрофизика", 405.

Егоров В.Н., Пименов Н.В., Малахова Т.В., Канапацкий Т.А., Артемов Ю.Г., Малахова Л.В. (2012) Биогеохимические характеристики распределения метана в воде и донных осадках в местах струйных газовыделений в акватории Севастопольских бухт. *Морской экологический журн*. **11**(3), 41-52.

Зори А.А., Коренев В.Д., Хламов М.Г. (2000) Методы, средства, системы измерения и контроля параметров водных сред. Донецк: РИА ДонГТУ, 388.

Зубов Н.Н., Бруевич С.В., Шулейкин В.В. (1931) Океанографические таблицы М. Гидрометеоиздат. Москва, 208.

Иванов В.Е., Ломакин И.Э., Тополюк А.С., Ефремцева Л.Л., Болдырев, С.Н. (2009). Особенности тектоники юго-западного Крыма. *Геология и полезные ископаемые мирового океана*. **4**, 27-39.

Иванов М.В., Леин А.Ю., Гальченко В.Ф. (1992) Глобальный метановый цикл в океане. *Геохимия*. (7), 1035-1044.

Иванова Е.А. (2017) Экология мейобентоса метановых сипов Черного моря: фаунистические характеристики и результаты наблюдений физиологического состояния методом прямого микроскопирования. *Экосистемы*. **40**, 28-34.

Каллистова А.Ю., Меркель А.Ю., Тарновецкий И.Ю., Пименов Н.В. (2017) Образование и окисление метана прокариотами. *Микробиология*. **86**(6), 661-683.

Кондратьев С.И., Прусов А.В., Юровский Ю.Г. (2010) Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма). *Морской гидрофизический журн*. **1**. 32-45.

Кравченко В.Г. (2008) Механизм функционирования подводных газовых факелов Черного моря. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. **1**, 106-115.

Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009). Биогеохимический цикл метана в океане. Наука. 576.

Малахова Т.В., Иванова И.Н., Будников А.А., Мурашова А.И., Малахова Л.В. (2021) Распределение гидрологических параметров над площадкой метановых пузырьковых газовыделений в Голубой бухте (Черное море) – связь с субмаринной пресноводной разгрузкой. *Метеорология и гидрология*. **11**, 109-118.

Малахова Т.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В., Артемов Ю.Г., Пименов Н.В. (2020) Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовыделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Черного моря. *Морской биологический журн*. **5**(4), 37-55.

Носов М.А. *Введение в теорию турбулентности*. Москва. Издательство Янус-К., 2004. 120 с.

Пасынков А.А., Вахрушев Б.А. (2017) Субмаринные источники пресных вод юго-восточного Крыма. *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. География. Геология*. **3**(69), 250-263.

Пименов Н.В., Егоров В.Н., Канапацкий Т.А., Малахова Т.В., Артемов Ю.Г., Сигалевич П.А., Малахова Л.В. (2013). Микробные процессы цикла метана и сульфат-

редукция в осадках акватории севастопольских бухт. *Микробиология*. **82**(5), 614-614.

Горячкин Ю.Н., Долотов В.В., Фомин В.В. (2015). Современное состояние береговой зоны Крыма. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 252.

Сорокин Ю.И. (2011) К оценке скоростей процессов образования и окисления сероводорода в Черном море в холодный период года. *Океанология*. **51**(6), 1030-1038.

Тимофеев В.А., Иванова Е.А., Гулин М.Б. (2014) Обнаружение нового поля газовых сипов у черноморского побережья п-ова Крым. *Морской экологический журн*. **13**(1), 34-34.

Bratbak G. (2018) Microscope methods for measuring bacterial biovolume: epifluorescence microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. Handbook of methods in aquatic microbial ecology. CRC Press, 309-317.

Bravo M.E., Levin L.A., Fiori S.M., Aliotta S., Ginsberg S. (2021). Can no-bubble methane seeps affect biological traits of benthic macroinvertebrates in coastal systems. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **261**, 107525.

Bryukhanov A.L., Vlasova M.A., Perevalova A.A., Pimenov N.V., Malakhova T.V. (2018) Phylogenetic diversity of the sulfur cycle bacteria in the bottom sediments of the Chersonesus Bay. *Microbiology.* **87**(3), 372-381.

Brüchert V., Currie B., Peard K.R. (2009). Hydrogen sulphide and methane emissions on the central Namibian shelf. *Prog. Oceanogr.* **83**(1–4), 169-179.

Budnikov A.A., Malakhova T.V., Ivanova I.N., Linchenko E.V. (2020) Application of a Passive Acoustic Method for Detection and Estimation of Shallow-Water Bubble Gas Emissions. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **74**(6), 690-696.

Burnett W.C., Bokuniewicz H., Huettel M., Moore W.S., Taniguchi M. (2003) Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry.* **66**, 3-33.

Etiope G., Papatheodorou G., Christodoulou D. P., Ferentinos G., Sokos E., Favali P (2006) Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard. *AAPG bulletin*. **90**(5), 701-713.

Garcia-Soto C., Cheng L., Caesar L., Schmidtko S., Jewett E.B., Cheripka A., Abraham J.P. (2021) An overview of ocean climate change indicators: Sea surface temperature, ocean heat content, ocean pH, dissolved oxygen concentration, arctic sea ice extent, thickness and volume, sea level and strength of the AMOC (Atlantic Meridional Overturning Circulation). *Front. Mar. Sci.* 8:642372.

Zhang J.-Zh. Millero F.J. (1993). The products from the oxidation of H_2S in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **57**(8), 1705-1718.

Judd A., Martin H. (2009) *Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment.* Cambridge University Press, 475 p.

Lecher A.L., Kessler J., Sparrow K., Garcia T., Kodovska F., Dimova N., Murray J., ... Paytan A. (2016) Methane transport through submarine groundwater discharge to the North Pacific and Arctic Ocean at two Alaskan sites. *Limnology and Oceanography.* **61**(S1), 344-355.

Li N., Yang X., Peckmann J., Zhou Y., Wang H., Chen D., Feng D. (2021) Persistent oxygen depletion of bottom waters caused by methane seepage: Evidence from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* **129**, 103949.

Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. (1995) Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem*. **10**, 373-389.

Malakhova T.V.,Egorov V.N., Malakhova L.V., Artemov Y.G., Evtushenko D.B., Gulin S.B., Kanapatskii T.A., Pimenov N.V. (2015) Microbial processes and genesis of methane gas jets in the coastal areas of the Crimean Peninsula. *Microbiology.* **84**(6), 838-845.

Milkov A.V., Etiope G. (2018). Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20.000 samples. *Org. Geochem*. **125**, 109-120.

Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler J.D., Sahling H., Hinrichs K.-U., Klapp S.A., Reeburgh W.S., Bohrmann G. (2010) Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site. *Chem. Geol*. **269**(3–4), 350-363.

Pierre C., Demange J., Blanc-Valleron M.M., Dupré S. (2017). 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. *Cont. Shelf Res.* **133**, 13-25.

Pimenov N.V., Merkel A.Yu., Tarnovetskii I.Yu., Malakhova T.V., Samylina O.S., Kanapatskii T.A., Tikhonova E.N., Vlasova M.A. (2018) Structure of Microbial Mats in the Mramornaya Bay (Crimea) Coastal Areas. *Microbiology.* **87**(5), 681-691.

Sellanes J., Zapata-Hernández G., Pantoja S., Jessen G.L. (2011). Chemosynthetic trophic support for the benthic community at an intertidal cold seep site at Mocha Island off central Chile. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **95**(4), 431-439.

Tarnovetskii I.Y., Merkel A.Y., Kanapatskiy T.A., Ivanova E.A., Gulin M.B. Toshchakov S., Pimenov N.V. (2018). Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea. *FEMS Microbiol. Lett.* **365**(21), fny235.

Vaquer-Sunyer R., Duarte C.M. (2008). Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **105.40,** 15452-15457.

Whiticar M.J. (2002). Diagenetic relationships of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernförde Bay. *Mar. Geol.* **182**(1–2), 29-53.

Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* **161**(1–3), 291-314.