

РАЗДЕЛ 1. СОХРАНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Оригинальная научная (исследовательская) статья

УДК 504.064+543.31

<https://doi.org/10.17072/2410-8553-2022-1-6-20>

Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна

Дмитрий Николаевич Гарькуша¹, Юрий Александрович Федоров², Роман Геннадьевич Трубник³,
Николай Витальевич Доценко⁴

^{1,2,3,4} Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

¹ gardim1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7411-3030>

² fedorov@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-2103>

³ truroman@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5529-2907>

⁴ nikdocenko@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4858-1791>

Аннотация. В летне-осенний период 2013–2018 гг. проведены исследования распределения метана (CH₄) и сероводорода (ΣH₂S) в лиманах Азовского (Ейский, Бейсугский, Сладкий, Курчанский и Ахтанизовский) и Черного (Витязевский, Кизилташский и Бугазский) морей, характеризующихся различной соленостью. Впервые для характеристики сопряженного распределения CH₄ и ΣH₂S в донных отложениях водных экосистем использован коэффициент «метанизации» (K_{CH₄}), представляющий собой процентное содержание CH₄ от суммы концентраций (в мг/г) восстановленных газов – ΣH₂S и CH₄. Концентрации CH₄ и ΣH₂S в донных отложениях опресненных лиманов с соленостью воды от 0,26 до 8,20‰ (Сладкого, Ахтанизовского и Курчанского) варьируют в пределах от 0,01 до 114,34 мкг/г влажного осадка и от <0,001 до 3,07 мг/г влажного осадка, соответственно. Концентрации CH₄ и ΣH₂S в отложениях осолоненных лиманов с соленостью воды от 10,7 до 58‰ (Ейского, Бейсугского, Витязевского, Кизилташского и Бугазского) изменяются в пределах от 0,01 до 1,44 мкг/г и от 0,01 до 1,44 мг/г, соответственно. Коэффициент метанизации в отложениях осолоненных лиманов варьирует в диапазоне от 0,002 до 1,38% и в 97% отобранных проб не превышает 1%, что свидетельствует о существенном доминировании процесса сульфидообразования над процессом метаногенеза. В отложениях опресненных лиманов коэффициент метанизации заметно возрастает (до 19,14%), при этом доля отложений с процентным содержанием CH₄ более 1% повышается до 32%. Проанализирована теснота связей изученных восстановленных газов и гидрохимических показателей.

Ключевые слова: лиманы, Азовское и Черное море, донные отложения, метан, сероводород, окислительно-восстановительные условия, кислотно-щелочная обстановка

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00671, <https://rscf.ru/project/22-27-00671/> в Южном федеральном университете. Авторы благодарят с.н.с. лаборатории методов и технических средств анализа вод Гидрохимического института Н.С. Тамбиеву за определение концентраций CH₄ и ΣH₂S.

Для цитирования: Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Трубник Р.Г., Доценко Н.В. Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна // Антропогенная трансформация природной среды. 2022. Т. 8. № 1. С. 6–20. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2022-1-6-20>

SECTION 1. NATURE AND LANDSCAPE CONSERVATION

Original paper

Methane and hydrogen sulfide in the bottom sediments of the estuaries of the Azov-Black sea basin

Dmitry N. Gar'kusha¹, Yury A. Fedorov², Roman G. Trubnik³, Nikolay V. Dotsenko⁴

^{1,2,3,4} Institute of Earth Sciences of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

¹ gardim1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-2103>

² fedorov@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-2103>

³ truroman@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5529-2907>

⁴ nikdocenko@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4858-1791>

Abstract. In the summer-autumn period of 2013–2018, studies were conducted on the distribution of methane (CH₄) and hydrogen sulfide (ΣH₂S) in the estuaries of the Azov (Yeisky, Beisugsky, Sladky, Kurchansky and Akhtanizovsky)

and Black (Vityazevsky, Kiziltashsky and Bugazsky) seas characterized by different salinity. For the first time, to characterize the conjugate distribution of CH_4 and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ in the bottom sediments of aquatic ecosystems, the "methanization" coefficient was used, which is the percentage of CH_4 from the sum of concentrations (in mg/g) of reduced gases – $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ and CH_4 . Concentrations of CH_4 and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ in bottom sediments of desalinated estuaries with water salinity from 0,26 to 8,20‰ (Sladky, Akhtanizovsky and Kurchansky) vary from 0,01 to 114,34 $\mu\text{g/g}$ of wet sediment and from <0,001 to 3,07 mg/g of wet sediment, respectively. Concentrations of CH_4 and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ in sediments of saline estuaries with water salinity from 10,7 to 58‰ (Yeisky, Beisugsky, Vityazevsky, Kiziltashsky and Bugazsky) vary from 0,01 to 1,44 micrograms/g and from 0,01 to 1,44 $\mu\text{g/g}$, respectively. The methanization coefficient in sediments of saline estuaries varies in the range from 0,002 to 1,38% and in 97% of the samples taken does not exceed 1%, which indicates a significant dominance of the sulfide formation process over the methanogenesis process. In the sediments of desalinated estuaries, the methanization coefficient increases markedly (up to 19,14%), while the proportion of sediments with a percentage of CH_4 of more than 1% increases to 32%. The closeness of correlations between the studied reduced gases and hydrochemical parameters is analyzed.

Key words: desalinated and brackish estuaries of the Azov and Black Seas, bottom sediments, redox conditions, acid-base environment, methane, sulfide sulfur, hydrogen sulfide, distribution

Acknowledgment: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 22-27-00671, <https://rscf.ru/project/22-27-00671/> at the Southern Federal University. The authors are thankful to N.S. Tambieva, Senior Researcher laboratory of methods and technical means for water analysis of the Hydrochemical Institute, for determining the concentrations of CH_4 and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$.

For citation: Gar'kusha, D., Fedorov, Yu., Trubnik, R., Dotsenko, N., 2022. Methane and hydrogen sulfide in the bottom sediments of the estuaries of the Azov-Black sea basin. *Anthropogenic Transformation of Nature*, 8(1). pp. 6–20. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2022-1-6-20> (in Russian)

Введение

Метан и сероводород являются основными восстановленными газами водных экосистем, образующимися, главным образом, вследствие протекания в донных отложениях сложных метаболических процессов разложения органического вещества [9,24]. Актуальность изучения сопряженного распределения этих газов обусловлена не только с точки зрения их непосредственного влияния на экологическое состояние водных экосистем, но и тем, что метан является также одним из наиболее значимых парниковых газов (см., например, [18,20-21]).

Считается, что между процессами образования метана и сероводорода, в зависимости от условий, складывающихся в водных объектах, могут наблюдаться как конкурентные, так и синтрофные взаимоотношения, проявляющиеся в характере связи между концентрациями этих газов [9,28,31]. Генерация метана и сероводорода биохимическим путем в донных осадках водных экосистем различного типа (пресные и солоноватые водоемы и водотоки), как правило, происходит в одних и тех же экологических нишах [10,17,30]. Биогенный метан образуется метаногенными археями из простых продуктов минерализации органического вещества донных осадков (H_2 , CO_2 , ацетат, метанол, формиат, метиламины) [7,26]. Сероводород генерируется в основном вследствие протекания процесса сульфатредукции, в то время как вклад гнилостного распада в его образование обычно не учитывается [25]. Сульфатредукторы и метаногены, занимая одни и те же экологические ниши, нередко используют одни и те же питательные субстраты, в частности ацетат, формиат и молекулярный водород. Поэтому между ними за обладание этими субстратами возникает конкурентная борьба, преимущество в которой принадлежит бактериям-сульфатредукторам [17,27,29]. Исследования [5,10,25] показали, что в пределах нескольких десятков

сантиметров для океанических и морских акваторий обычно характерно обратное распределение содержания метана и сероводорода и скоростей их образования по вертикали донных осадков, что хорошо согласуется с вышеизложенными представлениями об ингибировании процесса метаногенеза сульфатредукцией. В то же время, в отдельных случаях данная закономерность не проявляется. Нередко, наряду с обратной, наблюдается и прямая связь между концентрациями метана и суммарного сероводорода [17,25]. Синхронное продуцирование метана и сероводорода в работе [17] объясняется возможным течением реакции метаногенеза как по пути ферментации ацетата, так и путем восстановления диоксида углерода молекулярным водородом. Наличие в больших количествах последнего обусловлено распадом лабильного органического вещества в местах его свала на участках загрязнения водных экосистем хозяйственно-бытовыми стоками, что нивелирует конкуренцию между метаногенами и сульфатвосстанавливающими бактериями за обладание молекулярным водородом. В работе [25] высказано предположение, что синхронное образование метана и сероводорода может быть связано также с развитием на загрязненных участках альтернативных процессов их генерации. Это, прежде всего, образование сероводорода гнилоственными бактериями и бактериями, участвующими в гидролизе древесины, поступающей различными путями в водотоки и водоемы. В местах поступления загрязненных фекалиями стоков и стоков с сельскохозяйственных полей, где применяются органические удобрения возможен привнос сульфитредуцирующих клостридий, способных также генерировать сероводород [23]. Что касается метана, то его образование на таких участках может протекать и по реакции восстановления метилированных аминов (моно-, ди-, триметиламины) [32], не являющихся питательным субстратом для сульфатредукторов.

В настоящей работе рассматриваются результаты сопряженного изучения распределения концентраций метана (CH_4) и сульфидной серы ($\Sigma\text{H}_2\text{S}$) в донных отложениях лиманов Азовского и Черного морей, а также роли в формировании уровня их содержания, физико-химических условий и литологического фактора. Впервые для характеристики сопряженного распределения CH_4 и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в донных отложениях предложен коэффициент «метанизации», представляющий собой процентное содержание CH_4 от суммы концентраций (в мг/г) восстановленных газов – $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ и CH_4 .

Материалы и методы

В летне-осенний период (августе и октябре) в Азово-Черноморском бассейне проведены исследования лиманов, относящихся по географическому положению и гидрологическим особенностям к четырем группам [2]: лиманы юго-восточного побережья Азовского моря (Ейский и Бейсугский), Азово-Кубанские лиманы (Ахтанизовский и Курчанский), Черноморско-Кубанские или Кизилташские лиманы (Витязевский, Кизилташский и Бугазский) и степные лиманы Азовского моря, гидрологически не связанные с морем (Сладкий лиман) (Рис. 1, Табл. 1).

В ходе исследований вышеназванных лиманов, помимо метана (CH_4) и общего содержания сульфидной серы (далее, суммарный сероводород – $\Sigma\text{H}_2\text{S}$), в отдельных лиманах в различных горизонтах (до 25 см)

донных отложений определены значения Eh и pH, влажность и плотность, а также соленость воды. Пробы донных отложений отбирали с помощью специально сконструированной трубки с остро заточенными краями и фторопластовым поршнем для выдавливания керна.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение CH_4 и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ проводили согласно аттестованным методикам [12-14]. Определение метана выполняли на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с дозатором равновесного пара на пламенно-ионизационном детекторе. Выполнение измерений массовой доли $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ основано на переводе сульфидов донных отложений в сероводород действием соляной кислоты и последующей отдувке сероводорода азотом особой чистоты в раствор гидроксида натрия и определения сульфид-ионов фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином [14]. При этом в общее содержание сульфидной серы, входят как растворенные в поровой воде сероводород и сульфиды щелочных металлов, так и сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, которые представляют собой кислоторастворимые сульфиды железа и тяжелых металлов, нерастворимые в воде. Определение газов производилось в донных отложениях при их естественной влажности и выражалось в мкг/г и мг/г влажного осадка (вл. о.), соответственно, для метана и сероводорода.

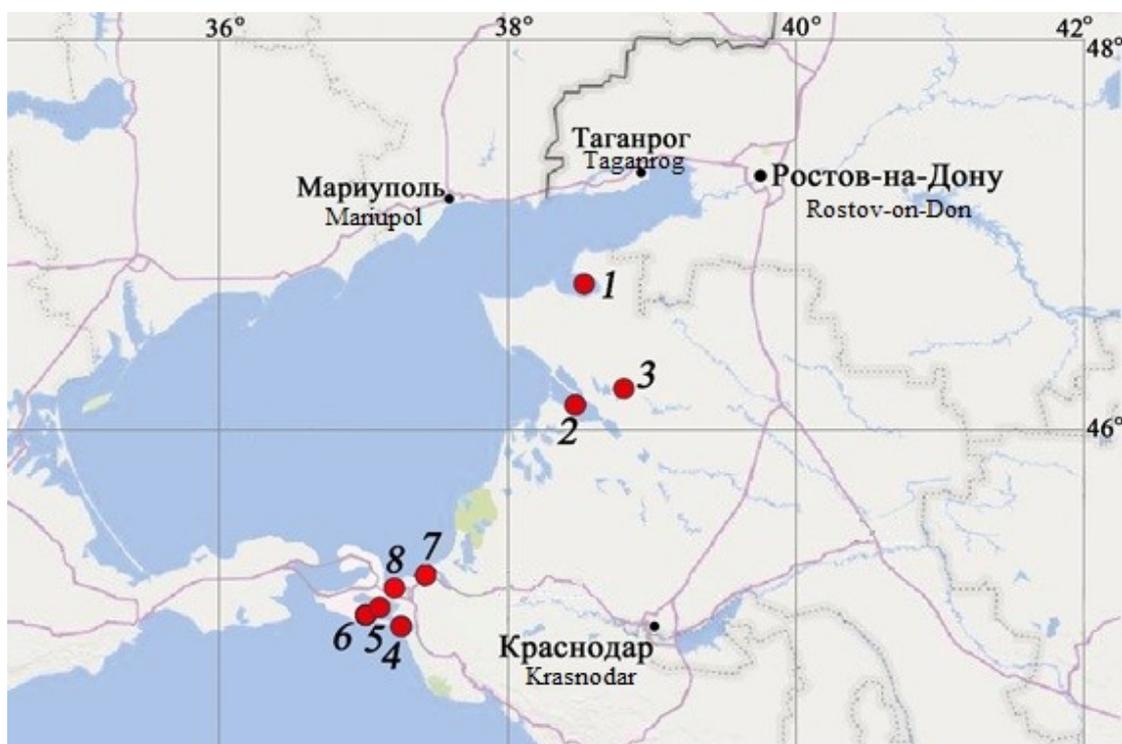


Рис. 1. Местоположение исследованных лиманов Азово-Черноморского бассейна
1 – Ейский; 2 – Бейсугский; 3 – Сладкий; 4 – Витязевский; 5 – Кизилташский; 6 – Бугазский;
7 – Курчанский; 8 – Ахтанизовский

Fig. 1. Location of the studied estuaries of the Azov-Black Sea basin
1 – Yeisky; 2 – Beysugsky; 3 – Sladky; 4 – Vityazevsky; 5 – Kiziltashsky; 6 – Bugazsky; 7 – Kurchansky;
8 – Akhtanizovsky

Одновременно с отбором проб в заранее взвешенные и пронумерованные бюксы отбирали навеску донных отложений для определения их влажности и плотности. Определение величин Eh и pH выполнено с помощью электродов портативного pH метра иономера – “Экотест 2000” сразу после отбора проб. Минерализация воды определялась по методике, описанной в работе [15]. Также привлекались опубликованные данные других исследователей

Результаты исследования

Исследованные лиманы Азовского (Ейский, Бейсугский, Сладкий, Курчанский и Ахтанизовский) и Черного морей (Витязевский, Кизилташский и Бугазский), расположены на Азово-Кубанской равнине и Таманском полуострове и по происхождению относятся к лагунно-морским водоемам, за исключением Сладкого лимана, относящегося к пойменным водоемам [6]. Для лиманов характерны частые внутригодовые и межгодовые изменения объемов воды и уровня и, как следствие, химического состава воды и ее минерализации. При изменении гидрологического режима, способствующего снижению или увеличению минерализации воды (рапы), может иметь место изменение значений физико-химических параметров, содержания органического вещества, его состава и качества, и как следствие, перестройка микробного сообщества и метаболического цикла метана и сероводорода [16].

Ейский лиман (площадь водного зеркала – 240 км²), расположенный на юго-восточном побережье Азовского моря, является эстуарием реки Ея, впадающей в него с востока. С запада лиман широким (до 3,5 км) гирлом соединяется с Таганрогским заливом Азовского моря. Лиман мелководен, здесь преобладают глубины от 0 до 1,5 м, и только ближе к морю они возрастают до 3–3,5 м. Дно лимана плоское и покрыто слоем ила. Уровень воды в лимане зависит в основном от уровня воды в Азовском море и обуславливается изменениями водного баланса моря и сгонно-нагонными явлениями. Минерализация и химический состав воды в лимане зависят в первую очередь от его водообмена с Азовским морем, а также от стока реки Ея [2]. Соленость воды Ейского лимана в августе 2017 г. на исследуемом участке составляла 10,7‰.

Бейсугский лиман (площадь водного зеркала – 270 км²), расположенный на юго-восточном побережье Азовского моря, представляет собой затопленную морем устьевую часть долины реки Бейсуг. От Азовского моря лиман отделен сравнительно узкой Ясенской косой, сложенной в основном из ракушечника. С обеих сторон косы имеются гирла – Ясенское и Бугазское, через которые лиман сообщается с морем. Мелкими гирлами лиман соединяется также с многочисленными мелкими водоемами, разбросанными по его северо-восточному берегу. Дно лимана пологое, его глубины невелики, но в направлении Ясенского гирла имеется

ложбина, в пределах которой наблюдаются глубины от 2–2,5 м, а в центральной ее части у самого гирла – до 4–5 м [2]. Амплитуда среднемесячных уровней воды в лимане достигает 1 м, а при сгонно-нагонных ветрах колебания уровней значительно выше. Соленость воды Бейсугского лимана в августе 2013 и 2018 гг. на исследуемых участках составляла 16,3–17,0‰.

Сладкий лиман – это относительно небольшой (площадь водного зеркала – 23 км²) и неглубокий замкнутый водоем, удаленный от Азовского моря на значительное расстояние. Его гидрологический и гидрохимический режим зависит от реки Челбас, в низовьях которой данный лиман располагается [2]. В период исследования в августе 2013 г. соленость воды Сладкого лимана составляла 3,5‰.

Витязевский, Кизилташский и Бугазский лиманы относятся к наиболее крупным лиманам из группы Черноморско-Кубанских лиманов [2], расположенных на Таманском полуострове между Таманским заливом и городом Анапой. Это лагунные водоемы древней дельты реки Кубань, отделенные от Черного моря узкой песчаной косой (Анапской пересыпью). В начале XIX века жители Тамани изменили расположение русла Кубани, построив канал для опреснения лиманов, находящихся в северной части полуострова. Лишившись подпитки водами р. Кубань, Кизилташские лиманы быстро засолились. В настоящее время соленость воды в лиманах значительно колеблется как во времени, так и пространстве, составляя в Витязевском лимане – 41,6‰ [1], в Кизилташском и Бугазском лиманах – 29,0–58,0‰ и 39,5–50,0‰, соответственно [3]. В летний период лиманы сильно мелеют, значительно изменяя свои очертания.

Витязевский лиман является самым южным из Черноморско-Кубанских лиманов Таманского полуострова. Он представляет собой закрытый бессточный соленый водоем (с площадью водного зеркала – 54 км²), пресные воды в который поступают в виде атмосферных осадков. С севера в полноводные годы в лиман поступают воды русла Старая Кубань; на востоке в лиман впадает маловодная речка Гостагайка. Несмотря на то, что Анапская пересыпь (коса) отделяет Витязевский лиман от Черного моря, тем не менее, морские воды просачиваются в лиман через дно пересыпи, а также переливаются во время штормовых нагонов [19].

Кизилташский лиман является самым большим лиманом юга России, площадь которого составляет 153 км². На севере Кизилташский лиман соединен протокой с лиманом Цокур, на востоке – с Бугазским лиманом, имеющим связь с Черным морем, и как следствие, влияющим на осолонение вод Кизилташского лимана [19]. До начала XX века именно в Кизилташский лиман вливалась большая часть вод реки Кубань. Постепенное заиливание реки привело к смещению ее основного русла на север. Позднее пресный водоток был восстановлен благодаря расчистке русла Старой Кубани.

Таблица 1

Результаты экспедиционных исследований лиманов Азово-Черноморского бассейна

Table 1

Водный объект (месяц проведения исследования) Water object (month of study)	№ станции и ее местоположение Station number and location	Координаты с.ш./в.д. // Coordinates	Вода // Water		Горизонт отбора проб, см // Sampling layer, cm	Eh, мВ /pH // Eh, mV /pH	Влажность, % Плотность, г/см ³ // Humidity, % /Density, g/cm ³	CH ₄ , мкг/г / ΣH ₂ S, мг/г // CH ₄ , μg/g/ ΣH ₂ S, mg/g	Коэффициент метанизации K _{CH₄} , % // Methanization coefficient K _{CH₄} , %	Визуальное описание донных отложений // Visual description of bottom sediments
			Темп-ра, °C / CH ₄ , мкл/дм ³ // Temperature, °C / CH ₄ , μl/dm ³	Соленость, ‰ // pH // Salinity, ‰ / pH						
Ейский лиман (август) // Yeysky Estuary (August)	Станция 1, в 500 м от берега, глубина до 0,6 м // Station 1, 500 m from the shore, depth up to 0.6 m	46°43'12.06" 38°34'29.82"	22,0 2,8-6,2	10,7 8,64	0-2	-	30,1-34,2 2,11-2,67	0,24-1,14 0,07-0,84	0,136-0,342	Темно-серый однородный пластичный алевропеллитовый ил с небольшим количеством песчаного материала (до 3%) // Dark gray uniform plastic aleurite-pelitic silt with a small amount of sandy material (up to 3%)
					2-5	-	27,0 1,85	0,25 0,41	0,061	
					5-10	-	26,2 1,88	1,44 1,40	0,103	
					15-22	-	28,0 1,93	0,28 0,02	1,381	
Бейсутский лиман (август) // Beisutsky Estuary (August)	Станция 2-1, в 70 м от берега, глубина до 0,5 м // Station 2-1, 70 m from the shore, depth up to 0.5 m	46°12'45.91" 38°20'23.63"	27,0 1,0-1,2	17,0 7,59	0-2	-	<0,01 0,33	<0,01 0,33	<0,003	Темно-серые песчано-илстые отложения, с обломками раковин моллюсков // Dark gray sandy-silty deposits, with fragments of mollusk shells То же, но более светлые отложения, с меньшим количеством обломков раковин // The same, but lighter deposits, with fewer shell fragments То же, но с меньшим количеством песка и более вязкие // The same, but with less sand and more viscous То же, но светлее и пластичнее // The same, but lighter and more plastic
					2-5	-	0,03 0,10	0,03 0,10	0,030	
					5-10	-	0,04 0,02	0,04 0,02	0,200	
					10-15	-	0,04 0,02	0,04 0,02	0,200	
					15-20	-	0,04 0,02	0,04 0,02	0,200	
					0-2	-19,4 7,42	28,6 1,53	0,18 0,04	0,448	
Сладкий лиман (август) // Sladky Estuary (August)	Станция 2-2, в 10 м от каменисто-песчаного берега, глубина 0,4 м // Station 2-2, 10 m from the rocky-sandy shore, depth 0.4 m	46°02'31.86" 38°33'41.64"	26,0 1,9-2,4	16,3 7,52	0-2	-	28,6 1,53	0,15 0,07	0,214	Темно-серые заплывные гравийно-песчаные отложения // Dark gray silty gravel-sand deposits Черный полужидкий ил с остатками растительности // Black semi-liquid silt with remains of vegetation То же // The same Темно-серый вязкий ил // Dark gray viscous sludge То же, но более светлый и пластичный // The same, but lighter and more plastic То же // The same То же // The same
					2-5	-	2,44 0,76	2,44 0,76	0,320	
					5-10	-	3,63 0,96	3,63 0,96	0,377	
					10-15	-	3,69 0,52	3,69 0,52	0,705	
					15-20	-	7,79 0,37	7,79 0,37	2,062	
					20-25	-	16,2 0,24	16,2 0,24	6,323	

Водный объект (месяц проведения исследования) // Water object (month of study)	№ станции и ее местоположение // Station number and location	Координаты, с.ш./в.д. // Coordinates	Вода // Water		Горизонт отбора проб, см // Sampling layer, cm	Ен, мВ / рН // Ен, mV / рН	Влажность, % / Плотность, г/см ³ // Humidity, % / Density, g/cm ³	СН ₄ , мкг/г / ∑H ₂ S, мг/г // СН ₄ , μg/g / ∑H ₂ S, mg/g	Коэффициент метанизации K _{СН4} , % // Methanization coefficient K _{СН4} , %	Донные отложения // Bottom sediments
			Темп-ра, °С / СН ₄ , мкл/дм ³ // Temperat ure, °С / СН ₄ , μl/dm ³	Соленос ть, ‰ // рН // Salinity, ‰ / рН						
Витязевский лиман (октябрь) // Vityazevsky Estuary (October)	Станция 4, в 50 м от уреза воды, глубина до 0,5 м // Station 4, 50 m from the water's edge, depth up to 0.5 m	45°02'29.32" 37°08'09.97"	18.0 -	Данные [1]: 41.6 7.50 // Data [1]: 41.6 7.50	0-2 2-5 5-10 10-15 15-20 20-25	-84.8 7.56 -67.0 7.54 -84.6 7.69 -49.5 7.60 -33.7 7.75 -2.5 7.33	- - - - -	0.01 0.57 0.02 0.50 0.01 0.27 0.01 0.35 0.01 0.07 0.01 0.01	0.002 0.004 0.004 0.003 0.014 0.100	Темно-серый полужидкий, непластичный ил с большим количеством песчаного материала // Dark gray semi-liquid, non-plastic silt with a large amount of sandy material // The same, with fragments of mollusk shells Темно-серый ил с большим количеством песчаного материала // Dark gray silt with a lot of sandy material Темно-серый рыхлый песок // Dark gray loose sand Серый, пластичный, заиленный песок // Grey plastic silty sand Серая смесь песка, ила и обломков раковин моллюсков // A gray mixture of sand, silt and clam shell fragments Темно-серый полужидкий ил с включениями песчаного материала и остатков растительности // Dark gray semi-liquid silt with inclusions of sandy material and vegetation residues То же // The same Плотный, не пластичный песчаный ил с включениями глины // Dense, non-plastic sandy silt with clay inclusions То же // The same То же, но более плотный // The same but tighter Светло-бурая плотная глина // Light brown dense clay Черный полужидкий ил с включениями остатков растительности // Black semi- liquid silt with inclusions of vegetation residues То же // The same Серый пластичный однородный ил // Gray plastic homogeneous silt То же // The same
Кизилташский лиман (октябрь) // Kiziltashsky Estuary (October)	Станция 5, в 50 м от уреза воды, глубина до 0,5 м // Station 5, 50 m from the water's edge, depth up to 0.5 m	45°04'37.28" 37°03'35.96"	18.0 -	Данные [3]: 29.0-38.0 8.0-8.2 // Data [3]: 29.0-38.0 8.0-8.2	2-5 5-10 10-15 15-20 20-25	-54.5 7.48 -59.8 7.61 -59.8 7.57 -76.0 7.61 -85.5 7.56	- - - -	0.02 0.22 0.04 0.23 0.02 0.10 0.02 0.20 0.04 0.01	0.009 0.017 0.020 0.010 0.398	То же // The same Плотный, не пластичный песчаный ил с включениями глины // Dense, non-plastic sandy silt with clay inclusions То же // The same То же, но более плотный // The same but tighter Светло-бурая плотная глина // Light brown dense clay Черный полужидкий ил с включениями остатков растительности // Black semi- liquid silt with inclusions of vegetation residues То же // The same Серый пластичный однородный ил // Gray plastic homogeneous silt То же // The same
Бугазский лиман (октябрь) // Bugazsky Estuary (October)	Станция 6, в 30 м от уреза воды, глубина до 0,5 м // Station 6, 30 m from the water's edge, depth up to 0.5 m	45°04'32.76" 37°03'27.03"	18.0 -	Данные [3]: 39.5-50.0 8.0-8.2 // Data [3]: 39.5-50.0 8.0-8.2	0-2 2-5 5-10 10-15	-76.5 7.76 -62.6 8.04 -104.7 7.83 -198.0 7.60	- - -	0.13 0.35 0.07 0.37 0.02 0.12 0.03 0.27	0.037 0.019 0.017 0.011	Темно-серый полужидкий, непластичный ил с большим количеством песчаного материала // Dark gray semi-liquid, non-plastic silt with a large amount of sandy material // The same, with fragments of mollusk shells Темно-серый ил с большим количеством песчаного материала // Dark gray silt with a lot of sandy material Темно-серый рыхлый песок // Dark gray loose sand Серый, пластичный, заиленный песок // Grey plastic silty sand Серая смесь песка, ила и обломков раковин моллюсков // A gray mixture of sand, silt and clam shell fragments Темно-серый полужидкий ил с включениями песчаного материала и остатков растительности // Dark gray semi-liquid silt with inclusions of sandy material and vegetation residues То же // The same Плотный, не пластичный песчаный ил с включениями глины // Dense, non-plastic sandy silt with clay inclusions То же // The same То же, но более плотный // The same but tighter Светло-бурая плотная глина // Light brown dense clay Черный полужидкий ил с включениями остатков растительности // Black semi- liquid silt with inclusions of vegetation residues То же // The same Серый пластичный однородный ил // Gray plastic homogeneous silt То же // The same

Водный объект (месяц проведения исследования) // Water object (month of study)	№ станции и ее местоположение // Station number and location	Координаты, с.ш./в.д. // Coordinates	Вода // Water		Горизонт отбора проб, см // Sampling layer, cm	Ен, мВ /pH // Eh, mV / pH	Влажность, % / Плотность, г/см ³ // Humidity, % / Density, % g/cm ³	CH ₄ , мкг/г / ΣH ₂ S, мг/г // CH ₄ , μg/g/ ΣH ₂ S, mg/g	Коэффициент метанизации K _{CH₄} , % // Methanization coefficient K _{CH₄} , %	Визуальное описание донных отложений // Visual description of bottom sediments
			Темп-ра, °C / CH ₄ , мкл/дм ³ // Temperature ure, °C / CH ₄ , μl/dm ³	Соленос- ть, ‰ // pH // Salinity, ‰ / pH						
Курганский лиман (август) // Kurgansky Estuary (August)	Станция 7-1, в 3 м от уреза воды, vicinity тростниковых зарослей, глубина 0,3 м // Station 7-1, 3 m from the water's edge, near reed beds, depth 0.3 m	45°13'49.98" 37°33'43.56"	28.0 27.2		15-20	-101.0 7.51	-	0.03 0.19	0.016	То же, но более плотный, не раковин моллюсков // The same, but more dense, not plastic, with inclusions of fragments of mollusk shells
					20-25	-125.0 7.59	-	0.03 0.16	0.019	То же // The same
					0-2	-133.1 7.21	41.4 1.76	10.98 1.41	0.773	Черный глинистый ил // Black clay silt
					2-5	-162.0 7.17	33.6 1.78	1.15 0.04	2.795	Черный до темно-серого влажный ил, книзу уплотняется и светлеет // Black to dark gray wet silt, thickens downwards and brightens
					5-10	-82.3 7.50	17.0 1.93	0.02 <0.001	>1.961	Серые до коричневого песчаные отложения // Gray to brown sand deposits
					0-2	-177.8 7.51	23.6 2.13	0.01 0.13	0.008	Темно-серый заиленный песок с включениями черного цвета (<3%) // Dark gray silty sand with black inclusions (<3%)
					2-5	-182.2 7.57	24.0 2.15	0.01 0.09	0.011	
					5-10	-89.1 7.91	20.4 1.76	0.01 0.05	0.020	
					0-2	-159.9 7.17	72.2 1.26	61.55 0.26	19.142	Серо-бурый наиллок // Gray-brown silt
					2-5	-157.3 7.17	52.8 1.58	114.34 1.12	9.263	Темно-серый до черного ил с поуаразложившимися остатками растительности // Dark gray to black silt with semi-decomposed vegetation
Ахтанзовский лиман (август) // Akhtanzovsky Estuary (August)	Станция 8-1, в 3 м от уреза воды, vicinity тростниковых зарослей, глубина 0.4 м // Station 8-1, 3 m from the water's edge, near reed beds, depth 0.4 m	45°19'06.78" 37°06'31.32"	24.0 68.6-94.5		0-2	-151.8 7.05	36.4 1.89	0.63 3.07	0.021	Темно-серый заиленный песок // Dark gray silty sand
					2-5	-181.7 7.25	25.8 1.61	0.51 1.61	0.032	То же // The same
					5-10	-177.9 7.28	26.8 1.66	0.58 0.75	0.077	То же // The same
					15-20	-205.0 7.46	29.0 1.86	4.88 1.12	0.434	Темно-серый до черного песчаный ил // Dark gray to black sandy silt
					20-25	-220.1 7.44	31.2 1.99	1.02 1.45	0.070	То же // The same

Бугазский лиман (площадь – 36 км²), отделенный узкой и невысокой Бугазской косой от Чёрного моря, имеет непосредственную связь с морем через искусственное гирло. От Кизилташского лимана Бугазский лиман отделен косой Голенькой.

Ахтанизовский лиман – крупнейший пресный водоем Азово-Черноморского бассейна, расположенный в северной части Таманского полуострова. Площадь лимана составляет 71,5 км², наибольшая глубина – 1,6 м. Еще в начале XIX века Ахтанизовский лиман представлял собой замкнутый соленый водоём, связанный только с Азовским морем через Пересыпское (Ахтанизовское) гирло. Но в 1819 году жители станиц Старотитаровская и Темрюкская, с целью опреснить лиман, соединили его с Кубанью. С тех пор примерно шестая часть стока Кубани поступает в лиман, что способствует интенсивному накоплению ила на дне водоема.

Курчанский лиман, расположенный на правом берегу реки Кубань, к северо-востоку от города Темрюк, относится к Куликовской группе Центральной системы лиманов Кубани. Площадь лимана составляет 57,5 км², наибольшая глубина около 1,5 м. Питание происходит за счёт вод Кубани, поступающих по Курчанскому каналу. Лиман поддерживает непосредственную связь с Азовским морем через Соловьевское гирло.

Согласно наблюдениям, проведенным в весенне-летний (апрель – июнь) период 2017–2018 гг. [11] соленость воды в Ахтанизовском и Курчанском лиманах соответственно изменялась в пределах 0,26–1,75‰ и 2,95–8,20‰. Более высокая соленость вод Курчанского лимана обусловлена лучшим водообменом лимана с Азовским морем через достаточно широкое Соловьевское гирло, по сравнению с Пересыпским гирлом Ахтанизовского лимана.

Исследованные мелководные лиманы, имея в целом сходное происхождение, различаются длительностью формирования, что накладывает отпечаток на степень их «отшнурованности» от морей, структуру и состав преобладающих в них донных отложений и, как следствие, на физико-химические условия и интенсивность протекания биогеохимических процессов [16]. Донные отложения лиманов представлены преимущественно илесто-песчаными отложениями от темно-серого до черного цвета, для которых характерна нейтральная или слабощелочная среда (рН – от 7,05 до 8,04, в среднем 7,50) и восстановительные условия (Eh – от -220,1 до -2,5 мВ, в среднем -106,9 мВ). При этом в донных отложениях опресненных лиманов с соленостью воды от 0,26 до 8,20‰ (Сладкий,

Курчанский и Ахтанизовский), наряду с минимальными величинами рН (в среднем 7,36), фиксируются и наиболее восстановительные условия (в среднем -160,0 мВ) (см. табл. 1).

Концентрации CH₄ и ΣH₂S в донных отложениях опресненных лиманов – Сладкого, Ахтанизовского и Курчанского – изменяются в пределах от 0,01 до 114,34 мкг/г вл. о. (среднее значение – 12,1 мкг/г, медиана – 1,27 мкг/г) и от <0,001 до 3,07 мг/г вл. о. (среднее значение – 0,79 мг/г, медиана – 0,75 мг/г) соответственно. Экстремально высокие концентрации CH₄ (61,55–114,34 мкг/г) зафиксированы в верхних горизонтах (0–5 см) илистых отложений, отобранных возле берега Ахтанизовского лимана, заросшего сообществом тростника и рогоза, в то время как максимальные концентрации ΣH₂S (3,07 мг/г) наблюдались в 70 м от берега в 0–2 см слое отложений данного лимана (см. Табл. 1). В Курчанском лимане максимальные концентрации CH₄ (10,98 мкг/г) и ΣH₂S (1,41 мг/г) зафиксированы в 0–2 см горизонте илистых отложений, отобранных вблизи прибрежных тростниковых зарослей. В нижних более песчаных горизонтах концентрации ΣH₂S в отложениях Курчанского и Ахтанизовского лиманов, как правило, несколько снижались, а концентрации CH₄ либо уменьшались, либо оставались примерно на одном уровне (Рис. 2). В Сладком лимане концентрации ΣH₂S по вертикали отобранной 25 см колонки отложений также снижаются (с 1,06 до 0,24 мг/г), а концентрации CH₄, напротив, значительно возрастают (с 1,27 до 16,2 мкг/г). В целом распределение концентраций CH₄ и ΣH₂S в донных отложениях коррелирует с гранулометрическим составом донных отложений; наиболее высокие их концентрации характерны для более тонкозернистых отложений, минимальные – для песчаных осадков. Процентное содержание CH₄ от суммы изученных восстановленных газов (коэффициент метанизации K_{CH₄}) варьирует в диапазоне 0,008–19,14% (среднее значение – 2,34%, медиана – 0,38%), с максимальными значениями в 0–5 см горизонте илистых отложений, отобранных вблизи прибрежных тростниковых зарослей, и минимальными в 0–5 см горизонте песчаных отложений, отобранных на участках, удаленных от берега. Для изученных опресненных лиманов наиболее встречаемым (42% отобранных проб) является диапазон концентраций CH₄ – 1,01–10,0 мкг/г, для ΣH₂S наиболее частыми диапазонами концентраций являются 0,11–1,00 мг/г (42%) и >1,01 мг/г (37%) (Рис. 3). В 68% отобранных проб донных отложений содержание CH₄ не превышает 1% от суммы концентраций CH₄ и ΣH₂S.

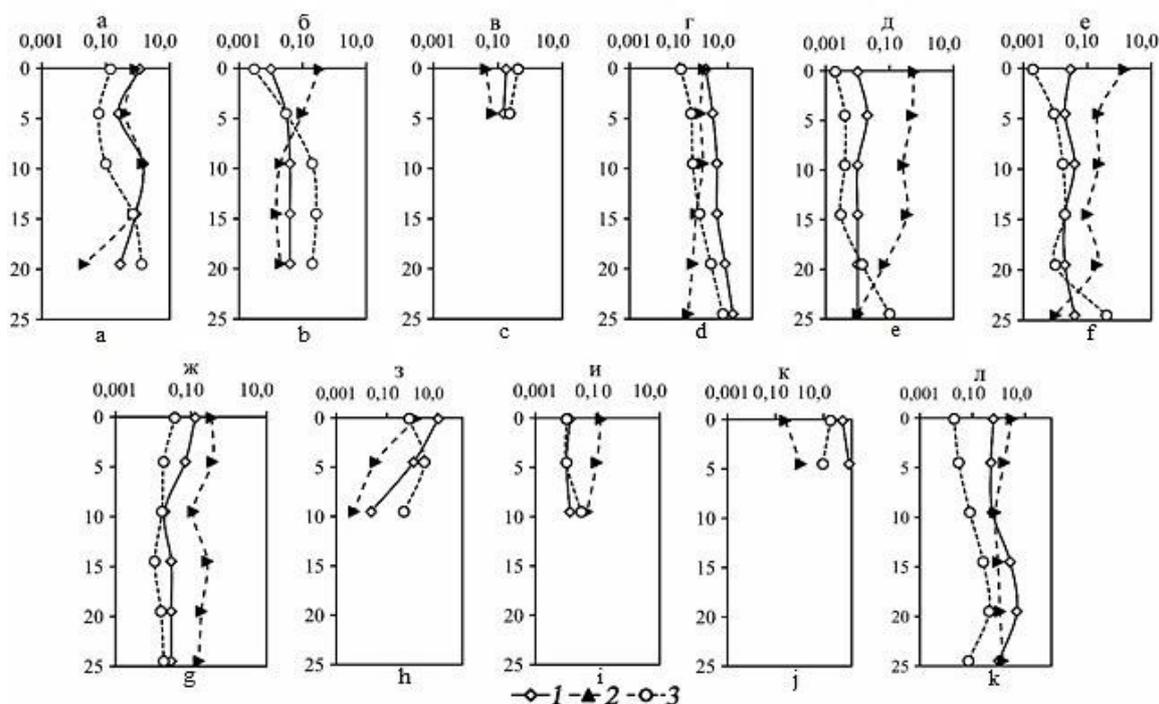


Рис. 2. Распределение концентраций CH_4 в $\mu\text{г/г}$ (1) и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в мг/г (2), а также процентного содержания метана (3) по вертикальному профилю донных отложений лиманов Азовского и Черного морей: а – ст. 1, Ейский; б – ст. 2-1, Бейсугский; в – ст. 2-2, Бейсугский; г – ст. 3, Сладкий; д – ст. 4, Витязевский; е – ст. 5, Кизилташский; ж – ст. 6, Бугазский; з – ст. 7-1, Курчанский; и – ст. 7-2, Курчанский; к – ст. 8-1, Ахтанизовский; л – ст. 8-2, Ахтанизовский

Fig. 2. Distribution of CH_4 concentrations in $\mu\text{g/g}$ (1) and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ concentrations in mg/g (2), as well as the percentage of methane (3) along the vertical profile of bottom sediments in the estuaries of the Azov and Black Sea: а – st. 1, Yeisky (August 2017); б – st. 2-1, Beisugsky (August 2013); в – st. 2-2, Beisugsky Estuary (August 2018); д – st. 3, Sladky (August 2013); е – st. 4, Vityazevsky (October 2014); ф – st. 5, Kiziltashkiy (October 2014); г – st. 6, Bugazsky (October 2014); h – st. 7-1, Kurchansky (August 2018); и – Art. 7-2, Kurchansky (August 2018); j – st. 8-1, Akhtanizovsky (August 2018); k – st. 8-2, Akhtanizovsky (August 2018)

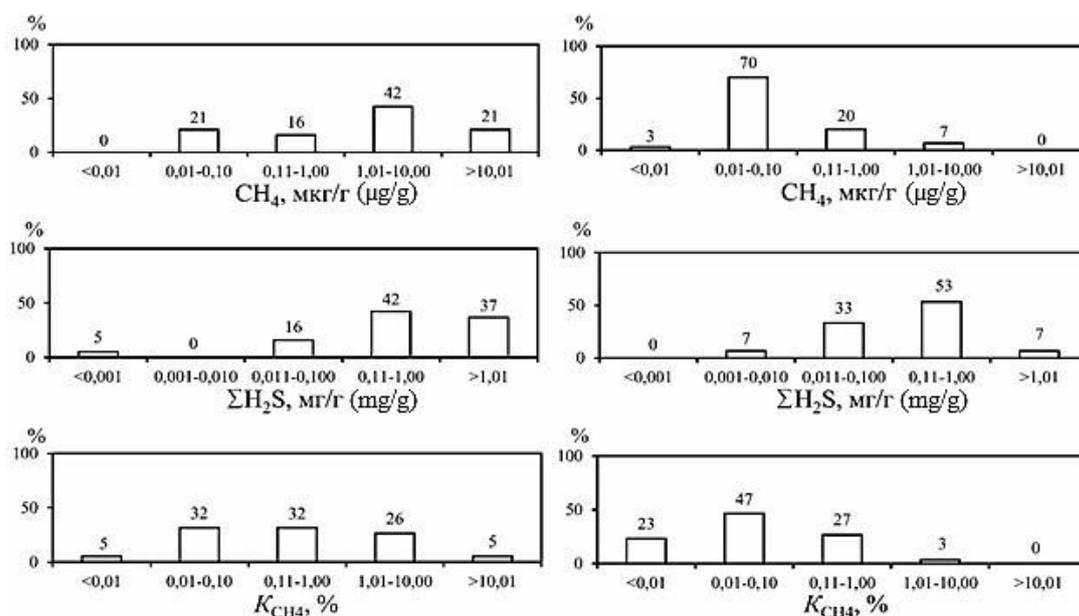


Рис. 3. Частота встречаемости (в %) концентраций CH_4 в $\mu\text{г/г}$ и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в мг/г , а также процентного содержания CH_4 в донных отложениях опресненных (а) и солоноватых (б) лиманов Азовского и Черного морей

Fig. 3. Frequency of occurrence (%) of CH_4 concentrations in $\mu\text{g/g}$ and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ in mg/g , as well as the percentage of CH_4 in bottom sediments of desalinated (а) and brackish (б) estuaries of the Azov and Black Seas

Концентрации CH_4 и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в донных отложениях более минерализованных лиманов (соленость $>10\%$) – Ейского, Бейсугского, Витязевского, Кизилташского и Бугазского – изменяются в пределах от 0,01 до 1,44 мкг/г вл. о. (среднее значение – 0,15 мкг/г, медиана – 0,03 мкг/г) и от 0,01 до 1,44 мг/г вл. о. (среднее значение – 0,29 мг/г, медиана – 0,19 мг/г) соответственно. Максимальные концентрации $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ (до 1,44 мг/г), при относительно низких концентрациях CH_4 (0,02–0,04 мкг/г) установлены в отложениях Кизилташского лимана (см. Табл. 1), представленных темно-серым илом с включениями песчаного материала и растительных остатков. Максимальные концентрации CH_4 (1,14–1,44 мкг/г) и одни из самых высоких концентраций $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ (0,84–1,40 мг/г) характерны для 0–10 см горизонта коричневых мелкоалевритовых илов Ейского лимана. Для изученных отложений остальных лиманов концентрации CH_4 и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ не превышали соответственно 0,18 мкг/г и 0,57 мг/г и, как правило, синхронно снижались по направлению к нижним горизонтам (Рис. 2). Процентное содержание CH_4 от суммы изученных восстановленных газов варьирует в диапазоне 0,002–1,38% (среднее значение – 0,13%, медиана

– 0,02%) и, обычно, несколько возрастает вниз по колонке отложений. Для изученных морских лиманов наиболее встречаемым (70% отобранных проб) является диапазон концентраций CH_4 от 0,01 до 0,10 мкг/г, для $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ наиболее частыми (53%) являются концентрации от 0,11 до 1,0 мг/г (Рис. 3). В подавляющем большинстве отобранных проб донных отложений (97%) концентрации CH_4 не превышают 1% от суммы концентраций CH_4 и $\Sigma\text{H}_2\text{S}$.

В целом концентрации метана и его процентное содержание от суммы исследуемых восстановленных газов в отложениях опресненных лиманов на 1–2 порядка выше его концентраций в отложениях более минерализованных лиманов (соленость $>10\%$), в то время как между концентрациями $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ в этих двух группах лиманов наблюдаются относительно небольшие различия (Рис. 4). Концентрации метана в воде опресненных лиманов также были существенно более высокими (10,2–94,5 мкл/дм³), по сравнению с его концентрациями (1,0–6,2 мкл/дм³) в воде лиманов с соленостью выше 10‰ (см. Табл. 1).

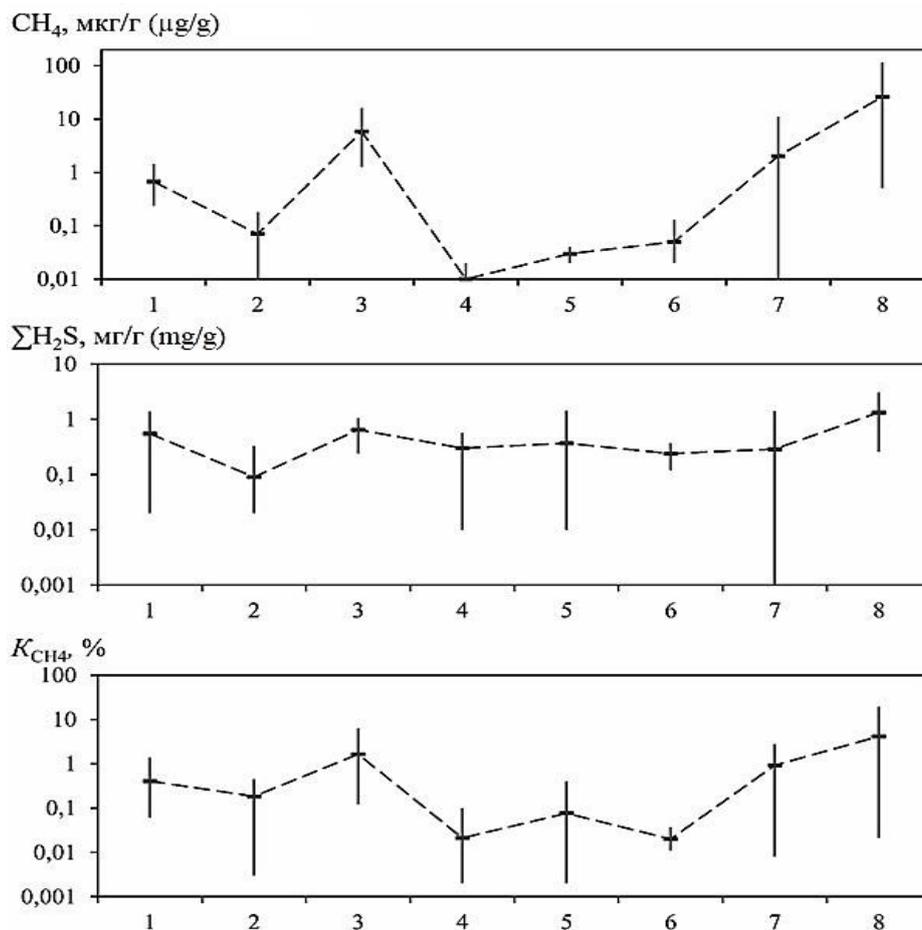


Рис. 4. Пределы изменения и средние концентрации CH_4 , $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ и процентного содержания CH_4 в донных отложениях исследованных лиманов Азовского и Черного морей: 1 – Ейский; 2 – Бейсугский; 3 – Сладкий; 4 – Витязевский; 5 – Кизилташский; 6 – Бугазский; 7 – Курчанский; 8 – Ахтанизовский

Fig. 4. Limits of change and average concentrations of CH_4 , $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ and the percentage of CH_4 in the bottom sediments of the studied estuaries of the Azov and Black Seas: 1 – Yeisky; 2 – Beisugsky; 3 – Sladky; 4 – Vityazevsky; 5 – Kiziltashky; 6 – Bugazsky; 7 – Kurchansky; 8 – Akhtanizovsky

Анализ корреляционных зависимостей между исследуемыми гидрохимическими показателями в донных отложениях лиманов (Рис. 5; зависимости построены для всего массива данных) выявил наличие достаточно тесных связей концентраций метана с влажностью ($r = 0,76$) и плотностью ($r = -0,47$) отложений, значениями pH ($r = -0,40$) и Eh ($r = -0,24$); а также концентраций ΣH_2S со значениями pH ($r =$

$-0,52$), Eh ($r = -0,43$) и влажностью ($r = 0,44$). Анализ тесноты связи коэффициента метанизации K_{CH_4} с концентрациями CH_4 , ΣH_2S и другими исследуемыми показателями показывает наличие высокой прямолинейной связи его значений с концентрациями CH_4 ($r = 0,78$), а также влажностью ($r = 0,88$) и плотностью ($r = -0,59$) отложений.

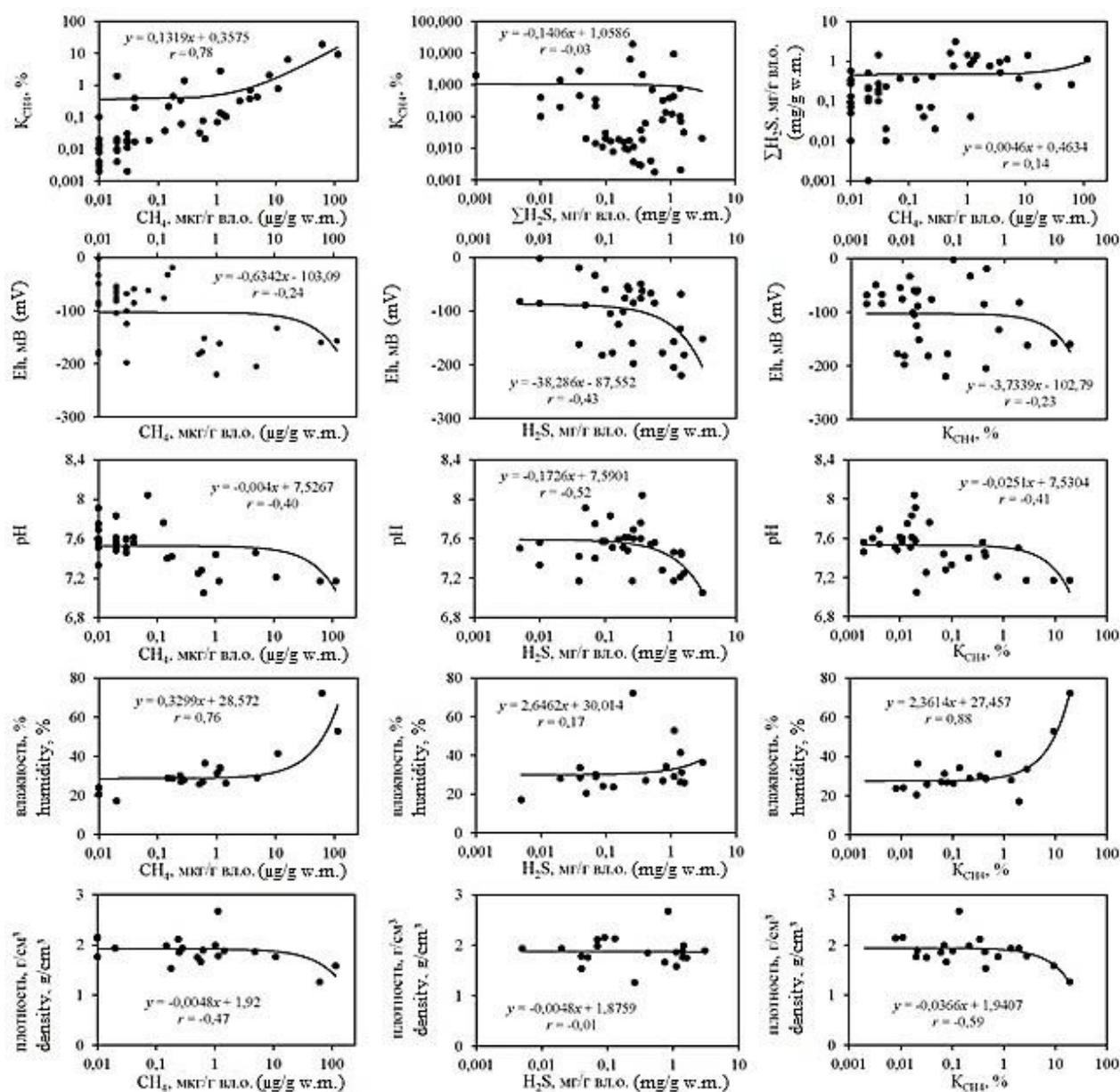


Рис. 5. Зависимости между исследуемыми гидрохимическими показателями в донных отложениях исследованных лиманов Азовского и Черного морей

Fig. 5. Relationships between the studied hydrochemical parameters in the bottom sediments of the Azov and Black Seas estuaries

Наличие отрицательных зависимостей между концентрациями восстановленных газов и значениями pH и Eh в донных отложениях обусловлено тем, что распад органических и неорганических веществ, приводит к выделению диоксида углерода, разнообразных органических кислот и соответственно подкислению среды

[7], а также поглощению кислорода. Последнее способствует снижению окислительно-восстановительного потенциала, что активизирует анаэробные процессы в донных отложениях, в том числе метаногенез и сульфатредукцию.

Наличие в донных осадках прямой зависимости между влажностью и концентрациями восстановленных газов в них, обусловлена тем, что влажность отложений является функцией их гранулометрического состава: тонкозернистый материал характеризуется более значительной удельной поверхностью слагающих его частиц, поэтому влажность в них выше [4], что подтверждается и нашими данными [22]. Кроме того, глинистые минералы являются сорбентами органического вещества и катализаторами его биохимической трансформации [8]. Все это способствует возникновению в тонкозернистых осадках благоприятной физико-химической обстановки для биохимической трансформации аккумулярованного в них лабильного живого (включая бактерии) и отмершего органического вещества, с образованием *in situ* восстановленных газов [22]. Чем выше влажность отложений, тем меньше их плотность ($r = -0,68$), что и обуславливает опосредованную обратную связь последней с концентрациями CH_4 и K_{CH_4} .

Между концентрациями CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ для всего массива данных проявляется относительно слабая прямая связь ($r = 0,14$). При этом отдельно для осолоненных лиманов теснота прямой связи между данными восстановленными газами существенно увеличивается ($r = 0,60$, $P < 0,01$), что указывает на сопряженные процессы их генерации, обусловленные при наличии сульфатов достаточным количеством органического вещества и нивелированием конкурентных взаимоотношений между бактериями сульфатредукторами и метаногенами за обладание питательными субстратами [17]. В то же время в опресненных лиманах просматривается изменение направленности корреляционной связи на обратную ($r = -0,18$), вызванное существенным увеличением концентраций метана в прибрежных донных отложениях, богатых полуразложившимися растительными остатками, на фоне в целом относительно невысокой вариативности концентраций $\sum\text{H}_2\text{S}$.

Выводы

1. Вода исследованных лиманов бассейнов Азовского (Ейский, Бейсугский, Сладкий, Курчанский и Ахтанизовский лиманы) и Черного (Витязевский, Кизилташский и Бугазский лиманы) морей характеризуется различной соленостью – от 0,26 до 58‰ и уровнем концентраций метана – от 1,0 до 94,5 мкл/дм³.

2. Донные отложения лиманов представлены преимущественно илисто-песчаными отложениями от темно-серого до черного цвета, для которых характерна нейтральная или слабощелочная среда (рН от 7,05 до 8,04) и восстановительные условия (Еh от -220,1 до -2,5 мВ).

3. В донных отложениях лиманов, сложенных тонкозернистым материалом (илах), идет активный процесс образования CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$. Концентрации CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ в донных отложениях опресненных лиманов с соленостью от 0,26 до 8,20‰ (Сладкого, Ахтанизовского и Курчанского) варьируются в пределах от 0,01 до 114,34 мкг/г влажного осадка и от <0,001 до 3,07 мг/г вл. о., соответственно. Концентрации CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ в донных отложениях осолоненных лиманов с соленостью от 10,7 до 58‰ (Ейского, Бейсугского, Витязевского, Кизилташского и Бугазского) изменяются в пре-

делах от 0,01 до 1,44 мкг/г и от 0,01 до 1,44 мг/г, соответственно. Таким образом, диапазон колебания концентраций изученных восстановленных газов составляет 3–5 порядков – для CH_4 и 3–4 порядка – для $\sum\text{H}_2\text{S}$.

4. Процентное содержание CH_4 от суммы изученных восстановленных газов (коэффициент метанизации K_{CH_4}) в донных отложениях осолоненных лиманов (соленость >10‰) варьирует в диапазоне от 0,002 до 1,38% (среднее значение – 0,13%) и в 97% отобранных проб не превышает 1%, что свидетельствует о существенном доминировании процесса сульфидообразования над процессом метаногенеза. В донных отложениях опресненных лиманов (соленость <8,5‰) процентное содержание CH_4 заметно возрастает – до 0,008–19,14% (среднее значение – 2,34%), достигая максимальных значений в прибрежных отложениях, содержащих полуразложившиеся растительные остатки. При этом в опресненных лиманах доля проб отложений с процентным содержанием метана более 1% от суммы концентраций CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ повышается до 32%.

5. В донных отложениях лиманов установлено наличие достаточно тесных прямых связей концентраций CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ со значениями рН и Еh, а также влажностью и плотностью отложений. Анализ тесноты связи коэффициента метанизации K_{CH_4} с концентрациями CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ и другими исследуемыми показателями, показывает наличие высокой прямой связи его значений с концентрациями CH_4 и влажностью отложений, а также обратной связи с плотностью осадка. Между концентрациями CH_4 и $\sum\text{H}_2\text{S}$ для всего массива данных проявляется относительно слабая прямая связь ($r = 0,14$). При этом отдельно для осолоненных лиманов теснота прямой связи между данными восстановленными газами существенно увеличивается ($r = 0,60$), в то время как в опресненных лиманах просматривается изменение направленности корреляционной связи на обратную ($r = -0,18$).

Сведения об авторском вкладе:

Гарькуша Д.Н. – научное руководство исследованием; организация экспедиционных исследований (35%).

Федоров Ю.А. – научное руководство исследованием; формулировка научных гипотез, проверяемых посредством экспериментальных исследований (25%).

Трубник Р.Г. – интерпретация полученных результатов, участие в экспедиционных исследованиях (25%).

Доценко Н.В. – интерпретация полученных результатов, участие в экспедиционных исследованиях (15%).

Contribution of the authors:

D.N. Gar'kusha – scientific management of the research; organization of expeditionary research (35%).

Yu.A. Fedorov – scientific management of the research; formulation of scientific hypotheses, tested through experimental studies (25%).

R.G. Trubnik – interpretation of the obtained results, participation in expeditionary research (25%).

N.V. Dotsenko – interpretation of the obtained results, participation in expeditionary research (15%).

Список источников

1. *Аносов Д.Ю.* Суспензии иловых сульфидных грязей озера Ханское как ингредиент амбулаторного восстановительного лечения больных хроническими простатитами: автореф. ... дис канд. мед. наук: 14.00.51. Сочи, 2006. 22 с.
2. *Белюченко И.С.* Экология Кубани, часть I. Краснодар: Изд-во КГАУ, 2005. 513 с.
3. Водно-болотные угодья России. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fesk.ru/about.html> (дата обращения: 26.02.2022).
4. *Выхристюк Л.А.* Органическое вещество донных осадков Байкала. Новосибирск: Наука, 1980. 130 с.
5. *Галимов Э.М.* Метанообразование в морских осадках в зоне сульфатредукции // Доклады РАН. 1995. Т. 342. № 2. С. 219–221.
6. *Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Крамаренко В.А.* Минерализованные грязевые озера юга европейской части России: генетические типы, особенности распространения и развития // Вопросы степеведения. 2021. № 2. С. 4–18. <https://doi.org/10.24412/2712-8628-2021-2-4-18>
7. *Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А.* Факторы формирования концентраций метана в водных экосистемах. Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального университета, 2021. 366 с.
8. *Дегенс Э.* Геохимия осадочных отложений / Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 299 с.
9. *Кузнецов С.И., Саралов А.Е., Назина Т.Н.* Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М.: Наука, 1985. 213 с.
10. *Леин А.Ю., Иванов М.В.* Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
11. *Порошина Е.А., Попова Т.М., Безрукавая Е.А.* Влияние солёности на эффективность воспроизводства судака и тарани в Курчанском лимане Темрюкского района Краснодарского края // Водные биоресурсы и среда обитания. 2018. Т. 1. № 3–4. С. 91–96.
12. РД 52.24.511-2013. Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2013. 19 с.
13. РД 52.24.512-2012. Объёмная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2012. 23 с.
14. РД 52.24.525-2011. Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином. Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2011. 26 с.
15. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1. / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1037 с.
16. *Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Потанов Е.Г., Трубник Р.Г.* Газовый состав пелоидов Таманского полуострова // Курортная медицина. 2017. № 3. С. 26–33.
17. *Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О., Кизицкий Р.М.* Теоретические аспекты связи метаногенеза с загрязнением воды и донных отложений веществами неорганической и органической природы // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Серия Естественные науки. 2000. № 4. С. 68–73.
18. *Фёдоров Ю.А., Сухоруков В.В., Трубник Р.Г.* Аналитический обзор: эмиссия и поглощение парниковых газов почвами. Экологические проблемы // Антропогенная трансформация природной среды. 2021. Т. 7. № 1. С. 6–35. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2021-1-6-34>
19. *Холопов А.П., Шашель В.А., Перов Ю.М., Настенко В.П.* Грязелечение. Краснодар: Переодика Кубани. 2003. 283 с.
20. *Ciais P., Sabine C., Bala G., Bopp L., Brovkin V., Canadell J., et al.* Carbon and other biogeochemical cycles // In Proceedings of the Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, MA: Cambridge Univ. Press, 2013. P. 465–570.
21. *Conrad R.* The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved // Environ. Microbiol. 2009. Rep. 1. P. 285–292.
22. *Fedorov Yu.A., Gar'kusha D.N., Tambieva N.S., Andreev Yu.A., Mikhailenko O.A.* Influence of the Grain Size Composition of Bottom Sediments in Lake Baikal on the Distribution of Methane and Sulfide Sulfur // Lithology and Mineral Resources. 2019. Vol. 54. № 1. P. 53–65. <https://doi.org/10.1134/S0024490219010024>
23. *Fedorov Y.A., Gar'kusha D.N., Trubnik R.G., Morozova M.A.* Sulfite-Reducing Clostridia and their Participation in Methane and Hydrogen Sulfide Formation in the Bottom Sediments of Water Objects and Streams of the ETR South // Water Resources. 2019. Vol. 46. № 1. P. 85–93. <https://doi.org/10.1134/S009780781907008X>
24. *Ferry J.G.* Biochemistry of methanogenesis // Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology. 1992. Vol. 27(6). P. 473–503.
25. *Gar'kusha D.N., Fedorov Y.A.* Methane in Water and Bottom Sediments of the Mouth Area of the Severnaya Dvina River during the Winter Time // Oceanology. 2014. Vol. 54. № 2. P. 160–169. <https://doi.org/10.1134/S000143701402009X>
26. *Kirschke S., Bousquet P., Ciais P., Saunoy M., Canadell J.G., Dlugokencky E.J., et al.* Three decades of global methane sources and sinks // Nature Geoscience. 2013. Vol. 6. P. 813–823.
27. *Kristjansson J.K., Schönheit P., Thauer R.K.* Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate // Archives of Microbiology. 1982. Vol. 131. P. 278–282.
28. *Reeburgh W.S.* Oceanic methane biogeochemistry // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 486–513.
29. *Schönheit P., Kristjansson J.K., and Thauer R.K.* Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate // Archives of Microbiology. 1982. Vol. 132. P. 285–288.

30. Wallenius A.J., Dalcin Martins P., Slomp, C.P. and Jetten M.S.M. Anthropogenic and Environmental Constraints on the Microbial Methane Cycle in Coastal Sediments // *Frontiers in Microbiology*. 2021. 12:631621. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.631621>

31. Winfrey M.R. and Zeikus I.G. Effect of sulphate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // *Applied and Environmental Microbiology Journal*. 1977. Vol. 22. № 2. P. 275–281.

32. Zeikus J.G. The biology of methanogenic bacteria // *Bacteriological Reviews*. 1977. Vol. 41. № 2. P. 514–541.

References

1. Anosov, D., 2006. *Suspensii ilovyh sulfidnyh gryazei ozera Hanskoe kak ingredient ambulatornogo vosstanovitel'nogo lecheniya bol'nyh hronicheskimi prostatitami* [Suspensions of silt sulphide mud of Lake Khanskoye as an ingredient in outpatient rehabilitation treatment of patients with chronic prostatitis]. *Abstract of the dissertation of the candidate of medical science*. Sochi, 22 p. (in Russian).

2. Belyuchenko, I., 2005. *Ekologiya Kubani, chast' I* [Ecology of Kuban, part I]. Krasnodar, Iz-vo KGAU, 513 p. (in Russian).

3. Wetlands of Russia. Available from: <http://www.fesk.ru/about.html> [Accessed 26th February 2022].

4. Vykhristyuk, L., 1980. *Organicheskoe veshchestvo donnyh osadkov Baikala* [Organic matter of Baikal bottom sediments]. Novosibirsk: Science publ. 130 p. (in Russian).

5. Galimov, E., 1995. Methane formation in marine sediments in the sulfate reduction zone. *Doklady RAN*. 342(2), pp. 219–221. (in Russian).

6. Gar'kusha, D., Fedorov, Yu. and Kramarenko, V., 2021. Mineralized mud lakes in the south of the European part of Russia: genetic types, features of distribution and development. *Problems of steppe science*. 2. pp. 4–18. <https://doi.org/10.24412/2712-8628-2021-2-4-18> (in Russian).

7. Gar'kusha, D. and Fedorov, Yu., 2021. *Faktory formirovaniya koncentracij metana v vodnyh ekosistemah* [Factors of formation of methane concentrations in aquatic ecosystems]. *Rostov-on-Don; Taganrog: SFedU* publ. 366 p. (in Russian).

8. Degens, E., 1967. *Geohimiya osadochnykh otlozhenij* [Geochemistry of sedimentary deposits]. Moscow: Mir publ. 299 p. (in Russian).

9. Kuznetsov, S., Saralov, A. and Nazina, T., 1985. *Mikrobiologicheskie processy krugovorota ugleroda i azota v ozerah* [Microbiological processes of carbon and nitrogen cycles in lakes] Moscow: Nauka publ. 213 p. (in Russian).

10. Lein, A. and Ivanov, M. 2009 *Biogeochemicheskii cikl metana v okeane* [Biogeochemical cycle of methane in the ocean]. Moscow: Nauka publ. 576 p. (in Russian).

11. Poroshina E., Popova T. and Bezrukavaya E., 2018. Influence of salinity on the efficiency of reproduction of zander and ram in the Kurchansky estuary of the

Temryuk district of the Krasnodar Territory. *Water biore-sources and habitat*. 1(3-4) pp. 91–96. (in Russian).

12. Working paper 52.24.511-2013., 2013. *Massovaya dolya metana v donnyh otlozheniyah. Metodika izmerenij gazohromatograficheskim metodom s ispol'zovaniem analiza ravnovesnogo para* [Mass fraction of methane in bottom sediments. Measurement technique by gas chromatographic method using equilibrium vapor analysis]. *Rostov-on-Don: Hydrochemical Institute*. 19 p. (in Russian).

13. Working paper 52.24.512-2012., 2012. *Ob'emnaya koncentraciya metana v vodah. Metodika izmerenij gazohromatograficheskim metodom s ispol'zovaniem analiza ravnovesnogo para* [Volume concentration of methane in waters. Measurement technique by gas chromatographic method using equilibrium vapor analysis]. *Rostov-on-Don: Hydrochemical Institute*. 23 p. (in Russian).

14. Working paper 52.24.525-2011., 2011. *Massovaya dolya sulfidnoj sery v donnyh otlozheniyah. Metodika vypolneniya izmerenij fotometricheskim metodom s N,N-dimetil-p-fenilendiaminom* [Mass fraction of sulfide sulfur in bottom sediments. Method for performing measurements by the photometric method with N,N-dimethyl-p-phenylenediamine]. *Rostov-on-Don: Hydrochemical Institute*. 26 p. (in Russian).

15. L.V. Boeva (ed.) *Rukovodstvo po himicheskomu analizu poverhnostnyh vod sushy. Chast' I* [Guidance on the chemical analysis of surface waters of land], 2009. Part 1. *Rostov-on-Don: NOC*, 1037 p. (in Russian).

16. Fedorov, Yu., Gar'kusha, D., Potapov, E. and Trubnik, R., 2017. Gas composition of peloids of the Taman Peninsula. *Resort medicine*. 3. pp. 26–33. (in Russian).

17. Fedorov, Yu., Tambieva, N., Gar'kusha, D., Khoroshevskaya, V. and Kizitsky, R., 2000. Teoreticheskie aspekty svyazi metanogeneza s zagryazneniem vody i donnyh otlozhenij veshchestvami neorganicheskoy i organicheskoy prirody [Theoretical aspects of the relationship of methanogenesis with pollution of water and bottom sediments by substances of inorganic and organic nature]. *Izvestiya VUZov. North Caucasian region. Series Natural Sciences*. No. 4. pp. 68–73. (in Russian).

18. Fedorov, Yu., Sukhorukov V. and Trubnik R., 2021. Analytical review: emission and absorption of greenhouse gases by soils. Ecological problems. *Anthropogenic Transformation of Nature*. 7(1) pp. 6–35. <https://doi.org/10.17072/2410-8553-2021-1-6-34> (in Russian).

19. Kholopov A., Shashel V., Perov Yu. and Nastenkov V., 2003. *Gryazelechenie* [Mud cure]. Krasnodar: Pereodika Kuban. 283 p.

20. Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., et al., 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. *In Proceedings of the Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, MA: Cambridge Univ. Press. pp. 465–570.

21. Conrad, R. 2009. The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved. *Environ. Microbiol. Rep.* 1. pp. 285–292.

22. Fedorov, Yu., Gar'kusha, D., Tambieva, N., Andreev, Yu. and Mikhailenko O., 2019. Influence of the Grain Size Composition of Bottom Sediments in Lake

Baikal on the Distribution of Methane and Sulfide Sulfur. *Lithology and Mineral Resources*. 54(1). pp. 53–65.

<https://doi.org/10.1134/S0024490219010024>

23. Fedorov, Y., Gar'kusha, D., Trubnik, R. and Morozova, M., 2019. Sulfite-Reducing Clostridia and their Participation in Methane and Hydrogen Sulfide Formation in the Bottom Sediments of Water Objects and Streams of the ETR South. *Water Resources* 46(1) pp. 85–93. <https://doi.org/10.1134/S009780781907008X>

24. Ferry J., 1992. Biochemistry of methanogenesis. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*. 27(6). pp. 473–503.

25. Gar'kusha, D. and Fedorov, Y., 2014. Methane in Water and Bottom Sediments of the Mouth Area of the Severnaya Dvina River during the winter time. *Oceanology*. 54(2). pp. 160–169. <https://doi.org/10.1134/S000143701402009X>

26. Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunoy, M., Canadell, J.G., Dlugokencky, E.J., et al., 2013. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*. 6. pp. 813–823.

27. Kristjansson, J., Schönheit, P., and Thauer, R., 1982. Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Archives of Microbiology*. 131. pp. 278–282.

28. Reeburgh, W., 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*. 107. pp. 486–513.

29. Schönheit, P., Kristjansson, J., and Thauer, R., 1982. Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. *Archives of Microbiology*. 132. pp. 285–288.

30. Wallenius, A., Dalcin Martins P., Slomp, C. and Jetten M., 2021. Anthropogenic and Environmental Constraints on the Microbial Methane Cycle in Coastal Sediments. *Frontiers in Microbiology*. 12:631621. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.631621>

31. Winfrey, M. and Zeikus, I., 1977. Effect of sulphate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology Journal*. 22(2). pp. 275–281.

32. Zeikus, J.G., 1977. The biology of methanogenic bacteria. *Bacteriological Reviews*. 41 (2). pp. 514–541.

Статья поступила в редакцию 11.03.2022; одобрена после рецензирования 30.03.2022; принята к публикации 07.04.2022.

The article was submitted 11.03.2022; approved after reviewing 30.03.2022; accepted for publication 07.04.2022.