

С.П.Любарцева, В.Г.Любарцев

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь***ОЦЕНКА ПОТОКА МЕТАНА В АТМОСФЕРУ НА АКВАТОРИИ
СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ШЕЛЬФА ЧЕРНОГО МОРЯ**

Для оценки интенсивности поступления метана в атмосферу с акватории северо-западного шельфа Черного моря были использованы современные теоретические представления о механизмах переноса метана в водной среде, экспериментальные данные о пространственно-временной изменчивости концентрации метана, данные гидроакустических исследований, результаты расчетов в рамках модели динамики пузырька метана и расчеты в рамках одномерной диффузионной модели, реконструирующей вертикальные профили концентрации растворенного метана в водной толще. Удельный поток метана в атмосферу составляет $0,55 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ для акватории с глубиной менее 90 м, $0,58 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ для глубин 90 – 100 м, $0,49 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ для глубин 100 – 200 м и $1,54 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ для зоны аномально высокого газовыделения в палеодельте Днепра. Интегральная эмиссия метана с акватории северо-западного шельфа составляет $114,6 \cdot 10^7$ моль $\text{CH}_4/\text{год}$. Полученные модельные оценки удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Метан является парниковым газом, который существенно влияет на радиационный бюджет Земли и, следовательно, на ее климат. Воздействие метана на климат двоякое: прямое связано с поглощением метаном инфракрасного излучения, косвенное – с индуцированным воздействием на цикл таких парниковых газов, как озон, водяные пары и CO_2 , за счет вторичных реакций в атмосфере.

Исследования показали (<http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg>), что в последние 20 лет временной ход концентрации метана в пограничном слое океан – атмосфера демонстрирует устойчивый рост со скоростью примерно 0,6 % в год. Несмотря на то, что Мировой океан поставляет в атмосферу всего около 2 % метана ($6,25 \cdot 10^{11}$ моль $\text{CH}_4/\text{год}$) [1] от суммарной эмиссии всех природных источников, получение региональных оценок интенсивности поступления метана в атмосферу является важной научной задачей. Было установлено [2], что зоны сопряжения суша-море обеспечивают 75 % метана, поставляемого Мировым океаном в атмосферу.

Черное море характеризуется большим числом субмаринных источников метана. Судя по их пространственному распределению, а также особенностям биогеохимического цикла метана в Черном море ожидается, что северо-западный шельф (СЗШ) играет значительную роль в эмиссии этого парникового газа в атмосферу. Поэтому независимая оценка потока метана с акватории СЗШ Черного моря в атмосферу, которая является предметом данной работы, представляется актуальной.

На данном этапе исследований следует признать, что точный расчет потока метана в атмосферу с акватории СЗШ невозможен даже в рамках трехмерной междисциплинарной модели. Так как, во-первых, распределение

источников метана на шельфе характеризуется значительной пространственной и временной изменчивостью [3], которая на данный момент изучена слабо. Кроме того, метан поступает в водную толщу в растворенном виде и в виде пузырьков, вообще говоря, в неизвестном соотношении. Транспорт метана в водной толще удается разделить в соответствии с временными масштабами на два процесса, которые осуществляются двумя независимыми в первом приближении механизмами. Перенос метана в атмосферу пузырьками является быстрым транспортом с характерным временем $\tau \sim 10^2 - 10^3$ с для глубин 100 – 200 м. Диффузионный транспорт является медленным, для него $\tau = 0,4 H^2/K_z$ (H – глубина, K_z – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии) составляет $10^8 - 10^9$ с. На основе этих представлений были разработаны две модели: модель, формализующая эволюцию пузырька метана в водной толще [4, 5] и модель класса диффузия-реакция, описывающая вертикальный профиль растворенного метана [3]. Как показали расчеты в рамках модели динамики пузырька, при движении к поверхности «выживают» лишь крупные пузырьки (размер которых, в соответствии с идеологией, изложенной в [4, 5], превышает некий критический), мелкие пузырьки растворяются, увеличивая концентрацию растворенной фазы. Чем глубже расположен источник метана, тем больше сдвиг распределения пузырьков по размерам вправо. Растворенный метан окисляется в водной толще аэробными и анаэробными бактериями, механизм окисления был подробно описан в [3]. Из вышесказанного следует, что процессы, обеспечивающие эмиссию метана из водной среды в атмосферу исключительно сложны для моделирования, характеризуются различными масштабами, и поэтому описываются имеющимися простыми моделями приблизительно.

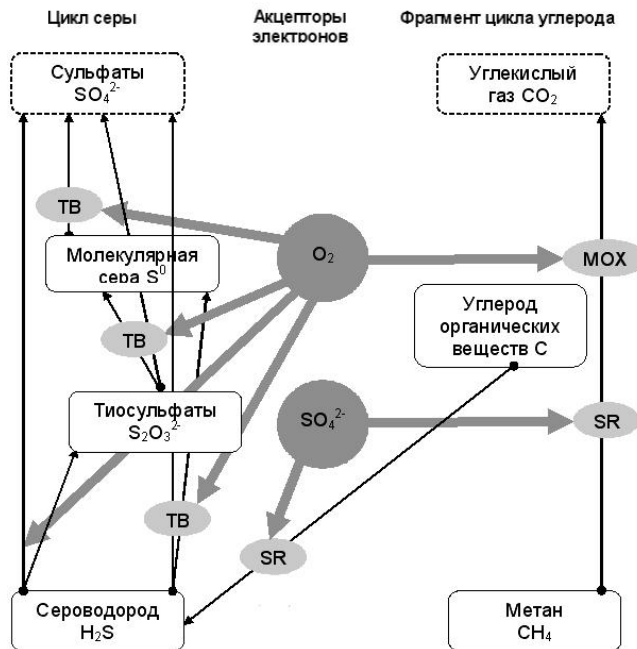
Ограничим район, для которого выполняется оценка потока метана в атмосферу, с юга $43^\circ 40'$ с.ш., изоботой 200 м и $32^\circ 30'$ с востока. При постановке задачи будем следовать следующим упрощающим предположениям:

1. Будем считать, что весь метан, попадающий в море на глубинах менее 90 м, уходит в атмосферу. Зададим гипотетически средний поток метана со дна на этих глубинах равным $0,55 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$.

2. Разобьем интересующую нас площадь СЗШ с глубинами свыше 90 м на две области: от 90 до 100 м и от 100 до 200 м. Будем считать, что поток метана со дна в этих областях равен $0,70 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$. В более мелководной области $0,30 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ уходит в атмосферу в виде крупных пузырьков, для глубоководной области этот поток меньше и составляет $0,16 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$. Оставшуюся часть потока будем считать растворенной, используя ее в качестве граничного условия в диффузионной модели [3]. С помощью этой модели рассчитаем поток растворенного метана в атмосферу.

3. Поскольку в интересующую нас область частично вошла зона аномального газовыделения в палеодельте Днепра (ПДД – аномалия), будем рассматривать ее отдельно. Зададим для нее поток метана со дна равным $2,20 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$, из него $0,51 \text{ нмольCH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$ выносится в атмосферу крупными пузырьками.

Разработанная нами диффузионная модель, реконструирующая вертикальные профили растворенного метана представляет собой развитие моде-



Р и с . 1 . Биогеохимические процессы, учтенные при моделировании метана в экосистеме сероводородной зоны Черного моря. Бактерии: *TB* – тионовые, *SR* – сульфатредуцирующие, *MOX* – метаноокисляющие.

нического вещества в водной толще. Окисление метана осуществляется метаноокисляющими бактериями с использованием в качестве акцептора электронов кислорода, а также консорциумом археобактерий и сульфатредукторов с использованием сульфатов. Считается, что метанотрофные бактерии микроаэрофилы, археобактерии и сульфатредукторы – облигатные анаэробы.

В диффузионном приближении уравнение, описывающее изменчивость во времени концентрации метана C имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + f_{MG}(C_2)k_{MG}C_1 - f_{OM}(C_2, C)k_{OM}C_2C - f_{AOM}(C_2)k_{AOM}C.$$

Второе слагаемое в правой части описывает метаногенез в водной толще. Скорость процесса зависит от концентрации органического углерода C_1 , $f_{MG}(C_2)$ – весовая функция, учитывающая ингибирующее влияние кислорода с концентрацией C_2 , k_{MG} – удельная скорость метаногенеза. Третье слагаемое формализует аэробное окисление метана, $f_{OM}(C_2, C)$ – безразмерная весовая функция, описывающая зависимость скорости аэробного окисления метана от концентрации кислорода и метана, k_{OM} – удельная скорость аэробного окисления метана. Четвертое слагаемое описывает анаэробное окисление метана при условии избытка сульфатов, которое имеет место в водной толще Черного моря, $f_{AOM}(C_2)$ – весовая функция, учитывающая ингибирующее влияние кислорода на анаэробное окисление метана, k_{AOM} – удельная скорость анаэробного окисления метана. На поверхности моря задается удельный поток метана в атмосферу, на дне – удельный поток из донных осадков:

ли экосистемы сероводородной зоны Черного моря [6, 7]. В модели рассчитываются вертикальные распределения 13 компонент характеристического вектора экосистемы, которые формализуют цикл серы и азота. Связанными с метаном компонентами являются углерод органических веществ, кислород, сероводород и сульфатредуцирующие бактерии (рис.1).

При постановке задачи постулируется, что метан в растворенной форме поступает со дна бассейна и также образуется в ходе анаэробной деструкции оседающего мертвого органического вещества в водной толще.

$$K_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = k(C(z=0) - C_{eq}), \quad K_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=H} = Q = const,$$

где k – коэффициент обмена с атмосферой, C_{eq} – концентрация метана, соответствующая его парциальному давлению в воде, равновесному с атмосферой.

При моделировании экосистемы сероводородной зоны Черного моря было показано, что профиль коэффициента вертикальной турбулентной диффузии K_z является одним из самых важных по степени влияния на распределения компонент характеристического вектора. Профиль коэффициента вертикальной турбулентной диффузии для северо-западного шельфа Черного моря неизвестен. Поэтому для расчетов нами использовался профиль для глубоководной части моря из [3], который является неким симбиозом известных экспериментальных оценок и нашего опыта многократных вычислительных экспериментов в рамках модели сероводородной зоны. Профиль коэффициента вертикальной турбулентной диффузии модифицировался определенным образом. А именно, он сдвигался по глубине, так, что для $H = 95$ м минимум располагался на глубине 85 м, для $H = 150$ м – на глубине 130 м, для $H = 200$ м – на 160 м. Расчеты проводились для следующих значений полуэмпирических параметров: $H = 95; 150; 200$ м, $k_{MG} = 8,5 \cdot 10^{-5}$ (сут) $^{-1}$, $k_{OM} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (мкмоль CH_4 сут) $^{-1}$, $k_{АОМ} = 6,5 \cdot 10^{-4}$ (сут) $^{-1}$, $Q = 34,56; 46,66; 146,02$ мкмоль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, $k = 3,4$ м/сут, $C_{eq} = 1700$ нмоль $\text{CH}_4/$ моль.

На рис.2 приведены вертикальные профили метана для соответствующих районов шельфа. В расчете при $H = 95$ м концентрация метана монотонно спадает от 28,81 нМоль на дне до 10,42 нМоль на поверхности. При $H = 150$ м в условиях отсутствия аномального газовыделения на дне, где концентрация метана равна 458,30 нМоль, на поверхности концентрация составляет 11,68 нМоль. Для мощных газовыделений в палеодельте Днепра

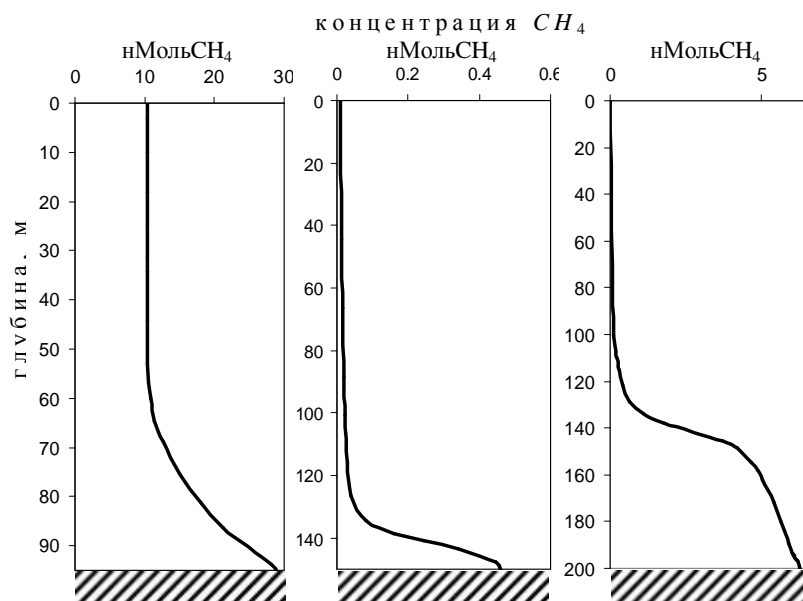


Рис. 2. Модельные профили концентрации метана для различных районов шельфа.

Т а б л и ц а 1. Оценка удельных потоков метана с акватории СЗШ в атмосферу.

область СЗШ	глубина			ПДД
	< 90 м	90 – 100 м	100 – 200 м	
площадь, м ²	58,8·10 ⁹	1,62·10 ⁹	4,62·10 ⁹	5,13·10 ⁸
<i>H</i> в модельном расчете, м	–	95	150	200
суммарный поток со дна, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	0,55	0,70	0,70	2,20
поток со дна в виде пузырьков, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	0,55	0,30	0,16	0,51
поток со дна в растворенном виде, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	–	0,40	0,54	1,69
поток в атмосферу в виде пузырьков, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	0,55	0,30	0,16	0,51
поток в атмосферу в растворенном виде, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	–	0,28	0,33	1,03
суммарный поток в атмосферу, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	0,55	0,58	0,49	1,54
интегральный поток метана в атмосферу, мольСН ₄ /год	102,0·10 ⁷	3,0·10 ⁷	7,1·10 ⁷	2,5·10 ⁷
всего				114,6·10 ⁷

концентрация на дне равна 6288,19 нМоль, на поверхности 29,41 нМоль. Результирующие удельные потоки представлены в табл.1.

Сравним полученную нами модельную оценку удельных потоков с имеющимися в литературе данными. Наша оценка удельного потока метана в атмосферу с глубин менее, чем 200 м составляет 0,49 – 0,58 нмольСН₄/(м²·с⁻¹), в [8] для этих глубин приводится интервал 0,37 – 0,61 нмольСН₄/(м²·с⁻¹). Для аномального газовыделения в районе палеодельты Днепра наша оценка, равная 1,54 нмольСН₄/(м²·с⁻¹), значительно превышает значение потока из [9], который составляет 0,32 – 0,77 нмольСН₄/(м²·с⁻¹). В то же время оценка потока метана в атмосферу с акватории СЗШ Черного моря из [10] составляет 0,26 – 3,01 нмольСН₄/(м²·с⁻¹), в этот интервал наша оценка попадает.

В заключение, рассмотрим полученную нами оценку в сравнении с удельной эмиссией метана в атмосферу с других акваторий Черного моря. Из табл.2 видно, что максимальным удельным потоком метана в атмосферу характеризуется устьевое взморье Дуная, затем следует Севастопольская бухта, далее палеодельта Днепра и глубоководная часть моря, к которой принадлежит Сорокинская впадина, которая известна самым интенсивным грязевым вулканизмом в Черном море.

Выводы. На основе моделирования было получено, что удельный поток метана в атмосферу составляет 0,55 нмольСН₄/(м²·с⁻¹) для акватории с глубиной менее 90 м, 0,58 нмольСН₄/(м²·с⁻¹) для глубин 90 – 100 м, 0,49 нмольСН₄/(м²·с⁻¹) для глубин 100 – 200 м и 1,54 нмольСН₄/(м²·с⁻¹) для зоны аномально высокого газовыделения в палеодельте Днепра. Интегральная эмиссия метана с акватории СЗШ составляет 114,6·10⁷ мольСН₄/год. Полу-

Т а б л и ц а 2. Удельный поток метана в атмосферу для различных типов черноморских водных масс.

тип водных масс	удельный поток метана в атмосферу, нмольСН ₄ /(м ² ·с ⁻¹)	автор
<i>северо-западный шельф</i>		
глубина < 90 м	0,55	данная работа
90<глубина<100	0,58	данная работа
100<глубина<200	0,49	данная работа
глубина < 200 м	0,37 – 0,61	Amouroux <i>et al.</i> [8]
акватория, где нет активных сипов	0,26 – 3,01	Kourtidis <i>et al.</i> [10]
акватория, где есть активные сипы	5,56	Kourtidis <i>et al.</i> [10]
<i>палеодельта Днестра</i>		
глубина < 200 м	1,54	данная работа
	0,32 – 0,77	Schmale <i>et al.</i> [9]
глубина > 200 м	0,19 – 0,47	Schmale <i>et al.</i> [9]
глубина 60 – 850 м	0,015 – 3,6	Артемов и др. [12]
<i>устьевое взморье Дуная</i>		
	3,01 – 5,44	Amouroux <i>et al.</i> [8]
	36,46	Kourtidis <i>et al.</i> [10]
<i>Севастопольская бухта</i>		
	12,73	Kourtidis <i>et al.</i> [10]
<i>глубоководная часть моря</i>		
центральная часть	0,31	Reeburgh <i>et al.</i> [11]
северо-западная часть	0,34 – 0,58	Amouroux <i>et al.</i> [8]
Сорокинская впадина	0,20 – 0,57	Schmale <i>et al.</i> [9]

ченные удельные потоки значительно меньше эмиссии метана в атмосферу с акватории устьевое взморья Дуная и Севастопольской бухты. Предполагается, что эти зоны, а также подверженные антропогенной нагрузке заливы и бухты вносят значительный вклад в эмиссию метана с акватории Черного моря, и поэтому требуют специального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Etioppe G., Milkov A.V.* A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere // *Environmental Geology.*– 2004.– 46.– P.997-1002.
2. *Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andreae M.O.* Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane // *Global Biogeochemical Cycles.*– 1994.– № 8.– P.465-480.
3. *Совга Е.Е., Любарцева С.П., Любицкий А.А.* Метан – стратегический ресурс Украины.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007.– 64 с.
4. *Любицкий А.А.* Гидроакустические исследования явлений активного газовыделения в северо-западной части Черного моря // *Экологическая безопасность*

- прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003.– вып. 9.– С.226-240.
5. *Любичкий А.А.* Обратная задача рассеяния звука в интенсивных газовых факелах и модельные оценки пузырькового массопереноса метана по данным акустического зондирования // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2005.– вып. 13.– С.412-424.
 6. *Belyaev V.I., Sovga E.E., Lyubartseva S.P.* Modelling the hydrogen sulphide zone of the Black Sea // Ecology modeling.– 1997.– 96.– P.31-56.
 7. *Lyubartseva S.P., Lyubartsev V.G.* Modeling the Black Sea anoxic zone processes / L.Ivanov and T.Oguz (eds.). Ecosystem modeling as a management tool for the Black Sea.– Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1998.– 2.– P.385-396.
 8. *Amouroux D., Roberts G., Rapsomanikis S.* et al. Biogenic gas (CH₄, N₂O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea // Estuarine, Coastal and Shelf Science.– 2002.– 54.– P.575-587.
 9. *Schmale O., Greinert J. and Rehder G.* Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // Geophysical Research Letters.– 2005– 32(L07609): doi:10.1029/2004GL021138.
 10. *Kourtidis K., Kioutsioukis I., McGinnis D.F.* et al. Effects of methane outgassing on the Black Sea atmosphere // Atmos. Chem. Phys.– 2006– 6.– P.5173-5182.
 11. *Reeburgh W.S., Ward B.B., Whalen S.C.* et al. Black Sea methane geochemistry // Deep Sea Research.– 1991.– 38, Suppl. 2.– P.1189-1210.
 12. *Артемов Ю.Г., Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б.* Эмиссия метана в гидро- и атмосферу струйными газовыделениями в районе палеодельты р. Днепр в Черном море // Доповіді Національної академії наук України.– 2007.– № 5.– С.110-117.

Материал поступил в редакцию 01.10.2008 г.