

# *Анализ результатов наблюдений и методы расчета гидрофизических полей океана*

УДК 551.464.38.001.57

Е.Е. Совга, С.П. Любарцева, А.А. Любицкий

## **Исследование биогеохимии и механизмов переноса метана в Черном море**

В работе подчеркивается важность исследования метана как энергетического ресурса и элемента экосистемы Черного моря, влияющего на глобальное изменение климата. Описываются метаногенез, аэробное и анаэробное окисление метана. Особую биогеохимическую и экологическую роль играет анаэробное окисление метана, обеспечивающее его эффективный сток в пределах анаэробной зоны и предотвращающее его поступление в атмосферу как парникового газа. На основе анализа опубликованных экспериментальных данных обсуждаются основные закономерности распределения концентрации метана и его потоков. Подчеркивается, что образование метаногидратов на дне глубоководной части Черного моря и струйные газовыделения по периферии бассейна являются составляющими одного глобального процесса – газоотдачи дна Черного моря. Приводятся оценки составляющих бюджета метана в Черном море. Рассматриваются результаты моделирования динамики пузырьков метана и процессов их газообмена с окружающей средой. На основе данных гидроакустических измерений оцениваются распределение пузырьков метана по размерам и массоперенос метана через поверхность океан – атмосфера. Рассматриваются методы математического моделирования распределения метана в черноморской экосистеме.

**Введение.** Исследование роли метана в черноморской экосистеме имеет первостепенное значение, так как метан является энергетическим ресурсом. Черное море в силу анаэробности водной толщи является гигантским резервуаром растворенного метана, масса которого оценивается в  $9,6 \cdot 10^{10}$  кг [1]. Основными источниками метана являются газовыделения на шельфе и донные осадки континентального склона. Потенциальными энергоресурсами можно считать запасы метаногидратов, аккумулированные в донных отложениях глубоководной части моря.

Внимание исследователей к вопросам биогеохимии этого газа в Черном море значительно возросло в связи с проблемой глобального потепления. Хотя метан по вкладу является вторым парниковым газом после  $\text{CO}_2$ , по массе он в 21 раз более эффективно поглощает тепловую энергию, чем углекислый газ. Было установлено, что ежегодно концентрация метана в атмосфере увеличивается на 1 % [1], при этом 18 % метана выделяется водоемами [2]. Понятно, что концентрация атмосферного метана могла быть значительно большей, если бы громадные его запасы, накопленные в водной толще и донных осадках, вышли бы в атмосферу. Оказалось, что в Черном море существует эффективный бактериальный барьер, препятствующий попаданию метана из толщи в атмосферу. Это анаэробное окисление метана, которое активно

© Е.Е. Совга, С.П. Любарцева, А.А. Любицкий, 2008

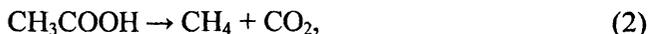
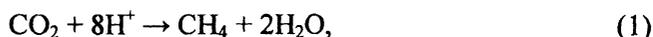
исследуется в последнее время. Газовыделение метана в шельфовых зонах является дополнительным источником энергии для локальных экосистем, стимулируя биоразнообразие [3]. Более того, согласно одной из современных гипотез происхождения жизни на Земле [4], простейшие элементы живой материи образовались из метана, селитры и фосфата в пограничных областях твердых фаз газогидратов простейших углеводородов. Процесс сопровождался выделением молекулярного азота и кислорода, что сыграло определенную роль в формировании современного химического состава земной атмосферы еще до зарождения жизни. Не исключено, что эти процессы протекают в метаногидратах и в настоящее время.

Первые системные исследования метана в Черном море были проведены в 80 – 90-е годы XX в. В 1989 г. были обнаружены газовыделения на северо-западном шельфе Черного моря [5]. Аналогичные феномены были зафиксированы позднее в восточной части моря на побережье Грузии в районе Поти – Батуми [6]. В конце 80-х годов группой ученых под руководством академика Е.Ф. Шнюкова со дна Черного моря впервые была поднята трубка с газогидратами метана [7, 8]. Метаногидрат представляет собой твердую нестехиометрически сформированную смесь из метана и воды при низкой температуре и высоком давлении. По оценкам запасы метана в газогидратах Черного моря составляют от 80 млрд. м<sup>3</sup> до 49 трлн. м<sup>3</sup>. Хотя технология добычи метаногидратов еще не разработана, их использование в качестве источника энергии видится крайне перспективным, что подтверждают многочисленные исследования, проводящиеся в США, Японии, России и т.д.

В данной статье обсуждаются генезис и окисление метана. На основе анализа опубликованных в научной литературе экспериментальных данных описываются закономерности распределения концентрации и потоков метана, приводятся оценки составляющих бюджета метана в Черном море. Современные гидроакустические исследования, включающие не только постановку физического эксперимента, но и разработку теоретических методов интерпретации его результатов, приводятся в качестве примера мониторинга активных газовыделений на шельфе. Рассматриваются методы математического моделирования распределения метана в черноморской экосистеме.

**Метаногенез.** Метан делится на биогенный и эндогенный. В обоих случаях метан является результатом деструкции органического вещества. Биогенный метан – результат жизнедеятельности бактерий в донных осадках и на дне. Эндогенный метан – результат воздействия высокого давления и температуры на захороненное в донных осадках органическое вещество. Биогенный метан образуется в восстановительных условиях при бактериальном разложении органических веществ [9, 10]. Органическое вещество образуется в фотической зоне в результате фотосинтеза. Затем мертвый органический материал медленно оседает в водной толще, подвергаясь постепенному бактериальному распаду. Сначала гетерогенная группа анаэробных бактерий, так называемые первичные анаэробы, подвергает ферментативному гидролизу и брожению основные классы органических соединений – белки, жиры и полисахариды с образованием низших кислот, спиртов, альдегидов, кетонов, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Эти метаболиты на следующей стадии анаэробной деструкции служат

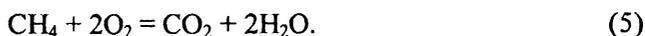
субстратом для вторичных анаэробов – сульфатредуцентов и метанобразующих бактерий. Метанобразующие микроорганизмы принадлежат к группе археобактерий и являются строгими анаэробами [11]. Несмотря на то, что метаногенез возможен в анаэробной толще воды, считается, что наиболее интенсивно он протекает в донных осадках. Процесс образования метана в иловых отложениях начинается, когда окислительно-восстановительный потенциал падает ниже  $-200$  мВ. Автотрофные метанобразующие бактерии осуществляют редукцию углекислоты водородом [12]. Гетеротрофные бактерии продуцируют метан из метильных групп низкомолекулярных органических соединений, таких как уксусная кислота, метанол и метиламин [13]:



В отличие от биогенного, эндогенный метан образуется в результате геологических процессов в толще донных осадков на глубинах примерно до 5 км [13]. Глубина образования эндогенного метана зависит от геотермального градиента. Чтобы отличить биогенный газ от эндогенного, используются следующие параметры: доля «тяжелых» насыщенных газообразных углеводородов, изотопный состав углерода и водорода в газовой выделении.

Считается, что если доля «тяжелых» насыщенных газообразных углеводородов (этана, пропана, бутана и пентана) меньше 0,05 %, то метан в смеси – биогенный, если больше 5 % – эндогенный. Полагают [13], что если изотопный состав углерода характеризуется значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  в интервале  $-20$  —  $-60$  ‰, т.е. смесь обогащена тяжелыми изотопами углерода, то метан – эндогенный. Значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -60$  —  $-80$  ‰ свидетельствуют о биогенном метане. Что касается изотопного фракционирования водорода в метане, то биогенный метан характеризуется значениями  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  в интервале  $-150$  —  $-250$  ‰ [14].

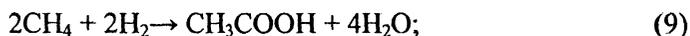
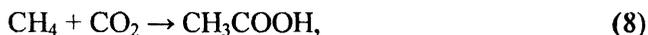
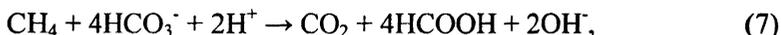
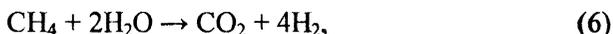
**Окисление метана.** Микробиологическое окисление метана имеет место как в аэробных, так и в анаэробных условиях. В присутствии кислорода метан может окисляться до клеточного уровня метанооксидающими бактериями-метанотрофами, переходя в биомассу бактерии, и до углекислоты в соответствии с реакцией [15]



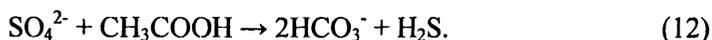
Таким образом, он служит потенциальным источником для первичной и вторичной продукции органического вещества. Аэробное окисление метана идет активно при низких концентрациях  $\text{O}_2$  ( $0,2 \cdot 10^{-3}$  мг/л) и  $\text{CH}_4$  (ниже 0,1 мг/л) [16]. При низких концентрациях кислорода конечным продуктом окисления вместо  $\text{CO}_2$  может быть метанол.

Микробные сообщества способны потреблять метан в анаэробной среде [17], значительно снижая его поток в атмосферу. В процессе анаэробного окисления метана (АОМ) в морских донных осадках большое значение имеет насыщенность донных осадков органическим веществом. Донные осадки с высоким содержанием органического вещества характеризуются меньшими потоками окислителей на границе вода – донные отложения, чем донные осадки с низким содержанием органического вещества. Окислители ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe(III)$ ,  $Mn(IV)$  и  $SO_4^{2-}$ ) проникают в осадки через границу раздела вода – донные отложения и используются микроорганизмами для окисления органического вещества в определенном термодинамическом порядке, в соответствии с которым  $SO_4^{2-}$  используется последним. Когда вышеперечисленные окислители будут исчерпаны,  $CO_2$  становится главным окислителем и окисление органического вещества сопровождается продукцией метана. Горизонт, где сульфатредукция сменяется метаногенезом, называется сульфат-метановым переходом. В этой же зоне имеет место АОМ. Анаэробное окисление метана обеспечивается консорциумом архео- и сульфатредуцирующих бактерий. Метаболизм консорциума основан на транспортировке водорода между сообществами:

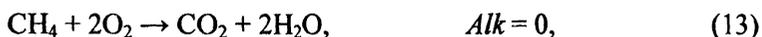
для потребляющих  $CH_4$  археобактерий



для реакций, катализируемых сульфатредуктентами,

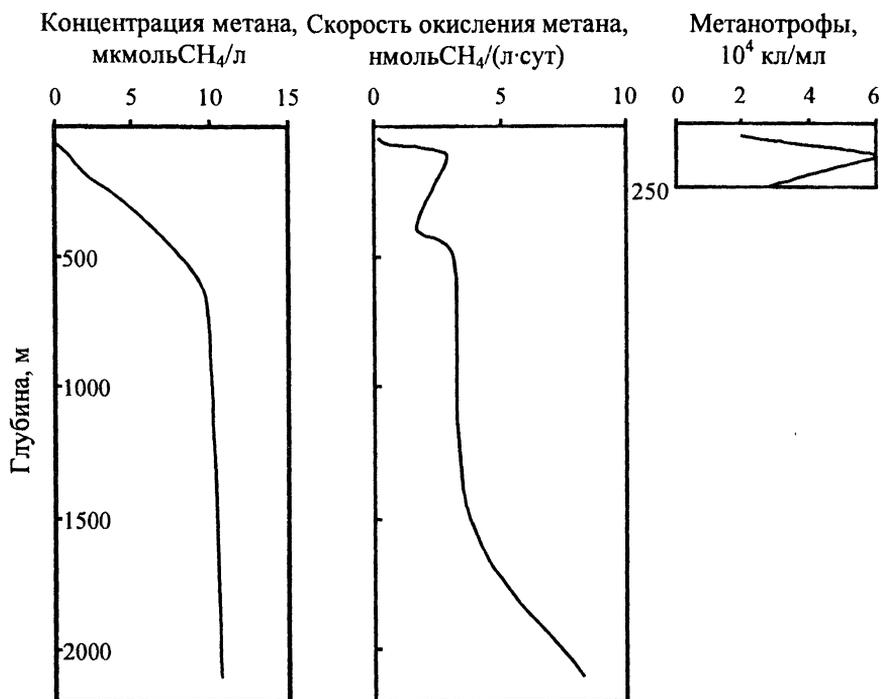


Анализ условий среды, в которой протекает процесс окисления метана, показал, что при аэробном окислении метана происходит растворение карбоната, поскольку  $CO_2$  – слабая кислота. При АОМ, наоборот, происходит осаждение биогенных карбонатов:



В уравнении (13) щелочность уменьшается, в уравнении (14) щелочность воды растёт. То есть, если выходы метана будут происходить на мелководье, в условиях окисленных осадков, там могут наблюдаться растворение карбонатов и уменьшение щелочности морской воды. Если же выходы метана будут иметь место в анаэробных донных отложениях в присутствии сульфатов, то АОМ будет способствовать осаждению биогенных карбонатов с увеличением щелочности морской воды.

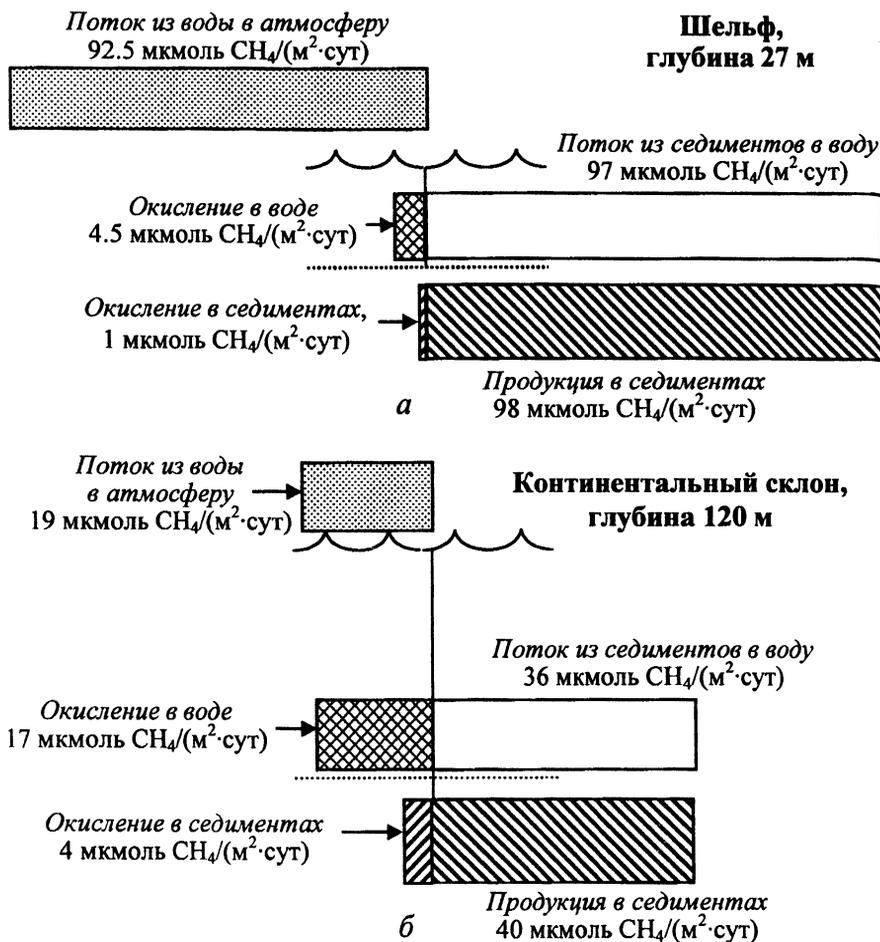
**Закономерности распределения концентрации и потоков метана в Черном море.** Вертикальные профили концентрации растворенного в воде метана и скорости его окисления на глубоководной станции были получены в ходе турецко-американской экспедиции 1988 г. [1]. Профили концентрации метана имеют характерную, как отметил В.Ф. Гальченко, «сигмоидную» форму [15]. В аэробной зоне, на глубинах 0 – 100 м, концентрация метана изменяется от аналитического нуля до 12 нмоль $\text{CH}_4$ /л. В слое 100 – 600 м наблюдается резкий рост концентрации примерно до 11 мкмоль $\text{CH}_4$ /л. Далее с глубиной концентрация практически не меняется. Поверхностный слой оказывается в 2 – 5 раз более насыщенным метаном, чем атмосфера, т.е. имеет место эвазия метана. Хотя в придонном слое не фиксируется значимых потоков на границе вода – донные осадки, концентрация метана в придонной воде превышает таковую в верхнем слое донных осадков. Отсюда авторы делают вывод, что осадки глубоководной части моря являются стоком метана. Анализ распределений метана в придонной воде и донных осадках континентального склона показывает, что здесь донные осадки выделяют метан. В водной толще и донных осадках имеет место окисление метана, в микроаэрофильной зоне – аэробное, ниже – анаэробное. Среднее значение скорости окисления метана в воде составляет  $2,33 \pm 2,97$  нмоль $\text{CH}_4$ /(л·сут). Изменчивость скорости окисления охватывает пять порядков. В верхнем слое донных осадков скорость окисления меняется от аналитического нуля до 2,97 нмоль $\text{CH}_4$ /(л·сут).



**Р и с. 1.** Вертикальное распределение концентрации метана, скорости его окисления и численности метанотрофов в центре восточной халистазы по данным работы [15]

Интенсивные исследования метана проводятся Институтом микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН на Каламитском, Дунайском, Болгарском, Анатолийском полигонах, а также в районе восточной и западной халистаз [15, 18]. Полученные вертикальные профили концентрации метана имеют ту же характерную форму, что и в работе [1] (рис. 1). Было обнаружено, что метаногенез имеет место не только в донных осадках, но и в водной толще Черного моря. Профили скорости окисления метана, а также распределения численности метанотрофов (рис. 1) показывают, что в слое 50 – 250 м происходит аэробное окисление метана со скоростью до  $2,75 \text{ нмольCH}_4/(\text{л}\cdot\text{сут})$ , ниже, по-видимому, имеет место анаэробное окисление метана, которое на глубине примерно 1500 м начинает усиливаться, превышая скорость аэробного окисления и достигая у дна  $8,3 \text{ нмольCH}_4/(\text{л}\cdot\text{сут})$ .

Детальные исследования изменчивости распределения метана и его потоков на северо-западном шельфе Черного моря были проведены в ходе экспедиций НИС «Профессор Водяницкий» в августе 1995 г., мае 1997 г. и декабре 1999 г. [19]. Максимальные значения концентрации (до  $335 \text{ нмольCH}_4/\text{л}$ ) были получены в поверхностном слое станций Дунайского полигона, что дает основание считать воды Дуная источником метана. Однако основным источником метана в водной толще северо-западного шельфа оказались донные осадки. Концентрация метана в них примерно на порядок превышала концентрацию в придонном слое воды. Концентрация метана в седиментах росла с глубиной, достигая на некоторых прибрежных станциях  $1,3 \text{ ммольCH}_4/\text{дм}^3$ . Эксперимент показал, что основной реакцией метаногенеза на шельфе является автотрофная редукция углекислоты (1). Изотопный состав углерода характеризовался значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  в интервале  $-70,7$  —  $-81,8$  ‰, что говорит о биогенной природе метана. На прибрежных станциях отмечались повышенные значения проинтегрированных по глубине концентраций ( $2,63$  –  $266,00 \text{ ммольCH}_4/\text{м}^2$ ) и скоростей ( $53,0$  –  $559,0 \text{ мкмольCH}_4/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$ ) метаногенеза. Для станций открытого шельфа характерные значения этих величин следующие: проинтегрированная по глубине концентрация изменяется в интервале  $0,16$  –  $0,66 \text{ ммольCH}_4/\text{м}^2$ , скорость метаногенеза – в диапазоне  $1,0$  –  $7,2 \text{ мкмольCH}_4/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$ . Эти данные получены летом. Зимой и весной скорость метаногенеза была меньшей и на прибрежных станциях не превышала  $3,6$  –  $4,2 \text{ мкмольCH}_4/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$ . Проинтегрировав по глубине скорости продукции и окисления метана в воде и седиментах, авторы получили оценку потоков метана из донных осадков в воду и из воды в атмосферу. Результаты расчетов для типичных станций шельфа и континентального склона проиллюстрированы рис. 2. Видно, что мелководная станция (рис. 2, а) характеризуется большой скоростью метаногенеза и незначительным окислением в донных осадках, что приводит к большому потоку метана из седиментов в воду. В воде окислению подвергается также небольшая доля метана. В результате поток метана в атмосферу достаточно велик. На станции континентального склона (рис. 2, б) «фильтрация» метана осуществляется более эффективно за счет окисления в водной толще. В итоге поток метана в атмосферу ослабляется более чем в 2 раза. Максимальные потоки метана из воды в атмосферу характерны для летнего сезона и составляют  $6,8$  –  $320 \text{ мкмольCH}_4/(\text{м}^2\cdot\text{сут})$ .

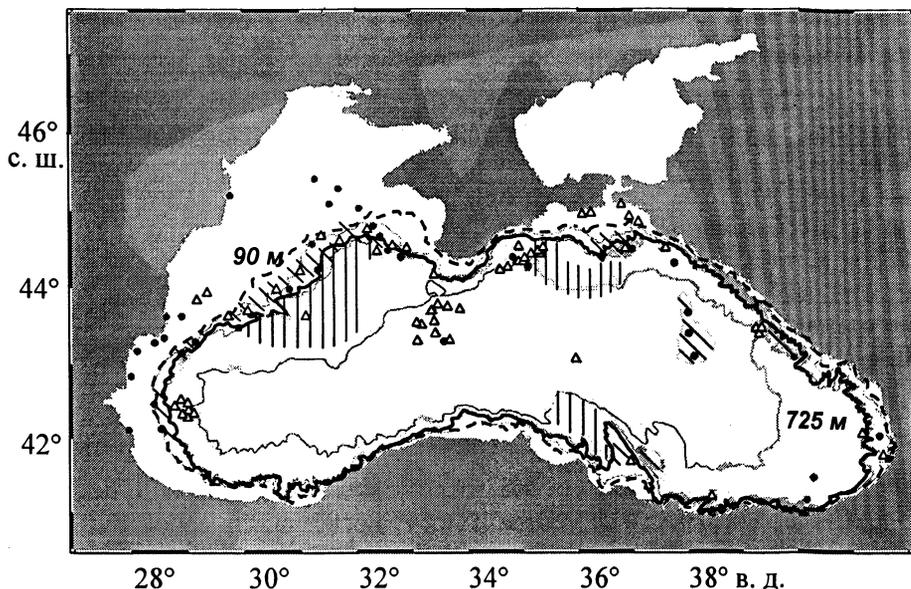


Р и с. 2. Проинтегрированные по глубине потоки метана на станциях северо-западного шельфа (а) и континентального склона (б) по данным работы [15]

На рис. 3 приведена схема, дающая представление о распределении струйных газовыделений, холодных сипов, грязевых вулканов и метаногидратов в Черном море. В соответствии с данными работы [20], на карту нанесены две «критические» изобаты. Было показано [21], что практически весь метан, выделяющийся в водную толщу с глубин, меньших 90 м, уходит в атмосферу. Изобата 725 м считается границей зоны стабильности метаногидратов в Черном море. На карту нанесены предполагаемые перспективные районы развития газогидратов метана по Е.Ф. Шнюкову [8].

В рамках проекта *CRIMEA* (<http://www.crimea-info.org/>) в 2003 – 2004 гг. в палеодельте Днепра гидроакустическими методами было обнаружено свыше 2780 струйных газовыделений [20]. Значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  в газовыделениях менялись в интервале  $-62,4$  —  $-68,2$  ‰, указывая на биогенную природу метана. Концентрация растворенного метана в районах активных газовыделений (до 1,6 мкмоль  $\text{CH}_4/\text{л}$  у дна) значительно превышала таковую для акватории, где

сипы отсутствуют ( $5 - 90$  нмоль $\text{CH}_4/\text{л}$  у дна). Вертикальные профили концентрации кислорода в районах активного действия сипов отличались пониженными значениями в слое  $10 - 60$  м, что косвенно свидетельствует о процессе аэробного окисления метана на этих горизонтах. Сравнение данных за 2003 и 2004 гг. показало изменчивость во времени мощности газовыделений.



$\Delta$  – грязевые вулканы,  $\bullet$  – струйные газовыделения,  
 – холодные сипы,  – перспективные районы развития метаногидратов [8], - - 90 м – граница зоны прямого поступления метана в атмосферу, — 725 м – граница зоны стабильности метаногидратов

Р и с. 3. Схема распределения источников метана в Черном море

В ходе специальных исследований была выполнена оценка потоков метана в атмосферу [21]. Для открытых районов Черного моря, с глубинами свыше 200 м, характерные значения потоков составляют  $16,4 - 40,6$  нмоль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . Для палеodelьты Днепра значения потока равны  $27,7 - 66,5$  нмоль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . В районах активного действия сипов потоки метана в атмосферу в 3 раза превышают фоновые значения в палеodelьте Днепра и в 5 раз – значения для открытых районов моря. Они достигают  $82,9 - 200,4$  нмоль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . В то же время оказалось, что потоки метана, связанные с грязевыми вулканами, расположенными во впадине Сорокина на глубине около 2000 м, не влияют ни на концентрацию метана в поверхностном слое, ни на его поток в атмосферу ( $17,3 - 49,2$  нмоль $\text{CH}_4/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ). Таким образом, даже если достаточно мощный источник метана располагается на глубине 2000 м, он эффективно фильтруется бактериями в процессе аэробного и анаэробного окисления.

Батумский сектор Черного моря характеризуется газовыделениями, отличными по своему типу от сипов северо-западной части моря. Хроматографические и масс-спектрометрические исследования показали повышенное содержание этана (4,6 %) и пропана (0,5 %) в газовой смеси, что говорит об эндогенной природе газовыделений [6]. В рамках международного проекта *METRO* (<http://www.gcom-bremen.de/Page1908.html>) с помощью сонара бокового обзора с высоким разрешением были построены детальные карты газовыделений [22]. Метановые сипы характеризуются значениями  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  в интервале  $-53,0$  —  $-57,4$  ‰, т.е. метан – эндогенный. Кроме того, в батумском секторе моря газовые сипы сосуществуют с метаногидратами, что позволяет выдвигать гипотезы об их взаимодействии при нарушении стабильности метаногидратов [23].

Особый интерес исследователей привлекают субмаринные грязевые вулканы, расположенные во впадине Сорокина на глубине 1700 – 2100 м [24]. Поток метана из этих вулканов сопровождается геотермальным потоком и, иногда, выбросами метаногидратов [8]. Акустические исследования показали экстремальные значения высоты купола пузырьков метана над вулканами. Так, высота купола вулкана Двуреченский составила почти 1000 м, а вулкана Водяницкого – 1300 м.

**Бюджет метана.** Источниками метана в Черном море являются: продукция метана в донных осадках и водной толще, сипы, грязевые вулканы и поступление метана с пресными водами, в основном со стоком Дуная. Метаногидраты, в зависимости от условий, могут представлять собой как источник, так и сток метана. По нашему мнению, метаногидраты – источник метана для Черного моря. В качестве стоков рассматриваются аэробное и анаэробное окисление в донных осадках и водной толще, эвазия в атмосферу и потери через Босфор. Проведенное в работе [25] экспериментальное распределение концентрации метана и скорости его анаэробного окисления с помощью радиоактивных трассеров  $\text{C}^{14}$  и  $\text{H}^3$  показало, что время оборота метана в водной толще составляет величину порядка 20 лет.

В табл. 1 и 2 сведены опубликованные данные о составляющих бюджета метана в Черном море.

Т а б л и ц а 1

**Бюджет метана в Черном море (источники)**

Источники	моль $\text{CH}_4$ /(л·год)
Продукция донных осадков шельфа и материкового склона (глубины 100 – 1500 м)	$2,9 \cdot 10^{11}$ [1]
Микробиологическая продукция в анаэробных седиментах	$2,77 \cdot 10^{10}$ [26]
Холодные метановые сипы	$7,0 \cdot 10^{10}$ (персональное сообщение акад. М.В. Иванова, 2006)
Грязевые вулканы	$7,8 \cdot 10^{10}$ (персональное сообщение акад. М.В. Иванова, 2006)
Микробиологическая продукция в анаэробной водной толще	$6,29 \cdot 10^{11}$ [26]
Поступление с водами Дуная	$(6,7 - 11,9) \cdot 10^9$ [27]

## Бюджет метана в Черном море (стоки)

Стоки	мольCH <sub>4</sub> /(л·год)
Поток из моря в атмосферу	$4,1 \cdot 10^9$ [1]
Поток из моря в атмосферу	$4,38 \cdot 10^6$ [2]
Окисление в водной толще	$2,9 \cdot 10^{11}$ [1]
в том числе:	
выше 100 м (аэробно-анаэробные условия)	$1,9 \cdot 10^7$ [1]
ниже 100 м (анаэробные условия)	$2,9 \cdot 10^{11}$ [1]
Микробиологическое окисление	
в водной толще	$7,77 \cdot 10^{11}$ [26]
Окисление в водной толще	$3,75 \cdot 10^{12}$ [2]
Окисление в осадках абиссали	$2,3 \cdot 10^7 - 1,3 \cdot 10^8$ [1]
Микробиологическое окисление	
в анаэробных осадках	$2,47 \cdot 10^8$ [26]
Поток, выносимый	
верхнебосфорским течением	$1,9 \cdot 10^6$ [1]

Анализ расходных и приходных статей бюджета метана в Черном море показал, что существующие количественные оценки не позволяют в настоящее время реконструировать сбалансированный бюджет этого газа в Черном море.

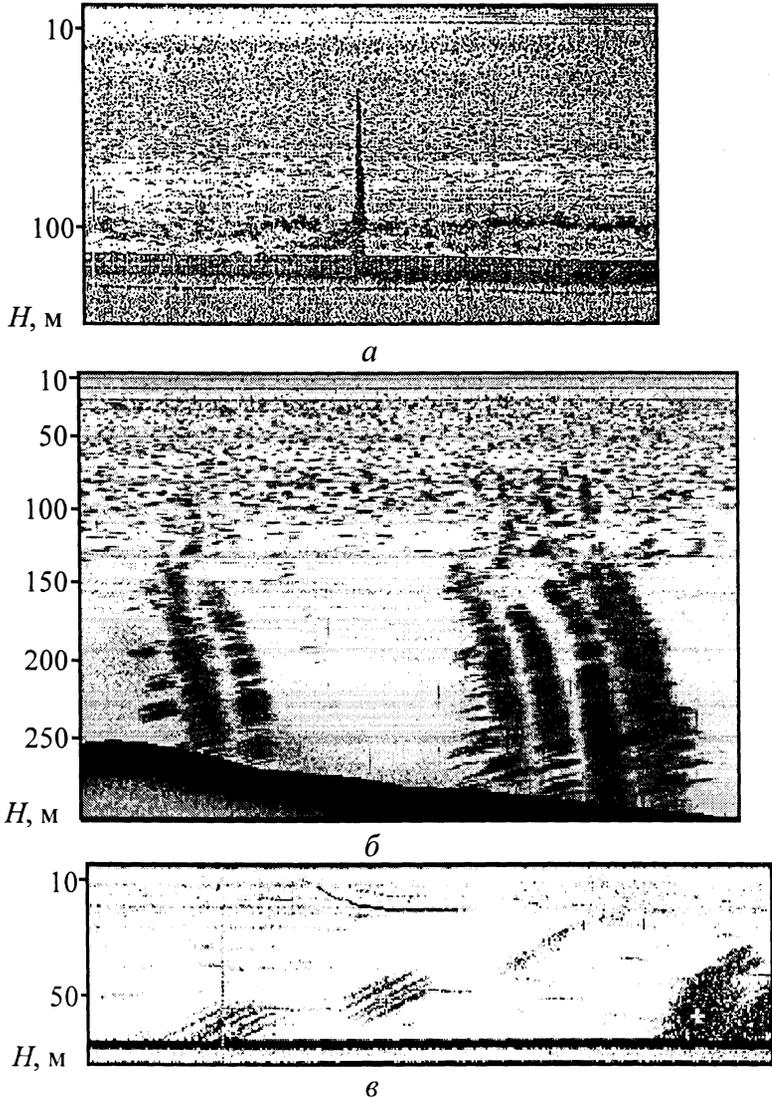
**Гидроакустический мониторинг газовыделений.** Основными задачами акустической диагностики газовыделений являются: определение объемов и дисперсности газовых выбросов, концентрации свободного газа в воде, а также оценка потоков метана, связанных с физическими механизмами его переноса. В основу метода положены прямые измерения силы цели газовых пузырьков, скорости их подъема и коэффициентов объемного рассеяния звука с помощью серийных одно- или двухчастотных эхолотов в диапазоне частот 12 – 135 кГц [28].

В ходе экспедиций НИС «Киев» в ноябре 1995 г. и июне 1997 г. в северо-западной части Черного моря было исследовано более 160 источников, газовыделения которых представляют собой одиночные факелы, группы факелов и слабые рассеянные выбросы газа (рис. 4).

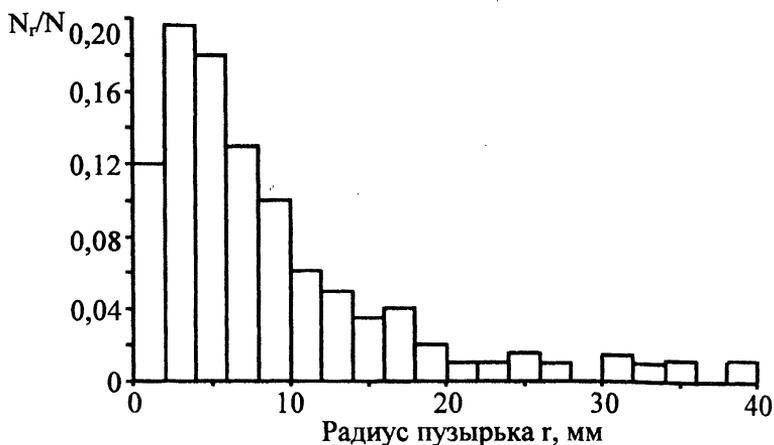
Было установлено, что в подавляющем большинстве случаев скорость подъема пузырьков наблюдается в интервале 0,24 – 0,26 м/с при среднем значении 0,236 м/с. Размеры пузырьков рассчитывались на основе скорости их подъема и силы цели, которая характеризует относительную долю акустической энергии, рассеянной в обратном направлении дискретным выбросом газа. На рис. 5 представлена гистограмма распределения пузырьков по размерам, полученная на шельфе с глубинами 50 – 60 м. Максимум гистограммы фиксируется в интервале 2 – 4 мм, средний радиус пузырьков составляет 5,3 мм.

Чтобы оценить связанные с физическим переносом потоки метана, необходимо учесть процесс газообмена пузырька с окружающей средой. С этой целью была разработана модель эволюции пузырьков при всплытии. При постановке задачи полагалось, что в момент отрыва от дна газовые пузырьки содержат только метан. По мере их подъема в результате диффузии происхо-

дит замещение метана растворенным в воде воздухом. Основными уравнениями модели являются: уравнение движения пузырька; уравнение, описывающее изменение радиуса пузырька с учетом снижения гидростатического давления при подъеме и газообмена с окружающей жидкостью; уравнение изменения молярной доли метана, азота и кислорода в пузырьке. Расчеты проводились для начальных глубин 60 – 120 м, характерных для газовыделений на внешнем шельфе и перегибе континентального склона. Глубина 120 м считалась нижней границей слоя, в котором можно не учитывать растворенный в воде сероводород. Начальные радиусы пузырьков варьировались в интервале 0,22 – 10 мм.



Р и с. 4. Эхограмма одиночного факела на перегибе континентального склона (а), группы факелов в палеодельте Днепра (б), дискретных выбросов газа и слабых рассеянных газовыделений в шельфовой зоне (в)

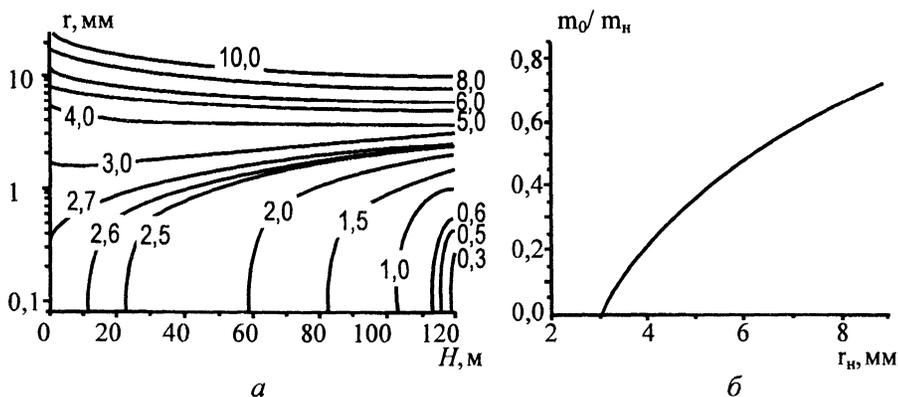


Р и с. 5. Распределение пузырьков метана по размерам

Расчеты выявили следующие общие закономерности. Для всех рассмотренных случаев пузырьки можно разделить на две группы – всплывающие к поверхности (с начальными радиусами  $r_n > r_r$ ) и растворяющиеся в толще воды ( $r_n < r_r$ ). Граничный радиус  $r_r$ , разделяющий эти группы, меняется в достаточно широких пределах (0,8 – 2,6 мм) в зависимости от глубины залегания источника, физико-химических свойств воды, фоновых концентраций газов и загрязнения пузырьков поверхностно-активными веществами. Во всплывающей группе можно выделить пузырьки, радиусы которых мало меняются с глубиной, что отражает баланс между процессами растворения пузырька и его расширением вследствие уменьшения гидростатического давления при подъеме. Молярная доля метана в пузырьках как функция начального радиуса монотонно убывает с ростом  $r_n$  на интервале  $0 < r < r_r$  (растворяющиеся пузырьки) от единицы до минимальных значений при  $r_n \approx r_r$ . Для всплывающих пузырьков молярная доля метана быстро растет с увеличением  $r_n$ , достигая близких к единице значений для крупных ( $r_n \geq 5 - 6$  мм) пузырьков. Молярные доли азота и кислорода в пузырьках возрастают на начальном этапе, а с определенного момента (когда соотношение концентраций газов становится равным фоновому) диффузионный поток этих газов меняет знак (для кислорода и азота это происходит на разных глубинах). Следует отметить также, что время пребывания пузырьков в воде, предельная высота их подъема и граничный радиус в наибольшей степени зависят от глубины источника и степени загрязнения пузырьков поверхностно-активными веществами, влияющих как на коэффициенты переноса газов, так и на скорость подъема. Влияние свойств воды и фоновых концентраций газов значительно слабее.

На рис. 6, а представлены результаты моделирования эволюции всплывающих пузырьков (с различными начальными радиусами) в виде зависимостей радиуса от глубины, отсчитываемой от морской поверхности. Источник находится на глубине 120 м. Соответствующие оценки массопереноса метана к поверхности иллюстрирует рис. 6, б, на котором приведено отношение массы метана  $m_0$  в пузырьках, достигающих поверхности, к исходным массам  $m_n$  на момент их отрыва от дна. Видно, что граничный радиус равен 2,6 мм. При

этом вклад в перенос метана к поверхности вносят лишь пузырьки с начальными радиусами  $r_n > 3$  мм. С увеличением  $r_n$  относительная доля транспортируемого пузырьками метана монотонно возрастает от 7 % при  $r_n = 3,5$  мм до 75 % при  $r_n = 10$  мм. Таким образом, поток метана, выносимого в атмосферу пузырьками, существенно зависит от начального распределения пузырьков по размерам. В частности, при мелкодисперсной эмиссии метана ( $r_n \leq 3$  мм) практически весь выделяемый источником газ будет растворен в воде. Если учесть полученное экспериментально распределение пузырьков по размерам, то 27 % начальной массы метана, выделяющегося в воду из донных источников, расположенных на кромке шельфа, выносится в атмосферу пузырьками.



Р и с. 6. Изменение радиусов пузырьков при всплытии (цифры на кривых – начальные радиусы пузырьков, мм) (а) и отношение массы метана  $m_0$  в пузырьке, всплывающем на поверхность, к исходной массе  $m_n$  в зависимости от начального радиуса (б)

При диагностике интенсивных газовых факелов возникает обратная, некорректно поставленная задача восстановления распределения пузырьков по размерам по данным измерений коэффициента обратного рассеяния звука на дискретном множестве частот. Задачу удастся регуляризовать, если *a priori* задать искомое распределение в виде функции Гаусса [29].

Анализ полученных результатов показывает, что для эквидистантного набора из 20 частот в диапазоне 1 – 20 кГц при малом уровне ошибок измерений коэффициента обратного рассеяния звука функция распределения пузырьков по размерам может быть восстановлена с малой относительной погрешностью.

**Моделирование распределения метана в Черном море.** Перенос метана в Черном море является сложным процессом, который для упрощения задачи моделирования разбивается на три более простых. Первый – перенос метана одиночными пузырьками. Условия для такого переноса существуют в диспергированных сипах, которые типичны для мелководья на шельфе моря. Выделения метана в таких условиях характеризуются медленными пульсациями. При этом индуцируемая пузырьками плавучесть не достаточна для образования метанового факела. Пример такого рода модели был описан выше. Второй – перенос метана факелом. Данный транспортный процесс характерен для мощных, поддерживаемых геотермальными потоками источников,

связанных с подводными грязевыми вулканами. Модель этого транспортного механизма представлена в работе [2]. Третий процесс – перенос метана в глубоководной части моря в результате адвекции и турбулентной диффузии. Для моделирования переноса растворенного газа используется подход, развитый в моделях морских экологических систем. Моделирование вертикального хода концентрации метана осуществлялось в рамках математической модели экосистемы сероводородной зоны Черного моря [30]. В модели формализовался цикл серы в аксиально-симметричном приближении. К этому циклу были добавлены уравнения, описывающие концентрацию метана и метанооксиляющих бактерий [31].

Уравнения переноса класса адвекция – диффузия – реакция решались относительно концентрации компонент характеристического вектора экосистемы, а именно: углерода взвешенных органических веществ, кислорода, сероводорода, тиосульфатов, молекулярной серы, тионовых бактерий, сульфатредуцирующих бактерий, метана, метанооксиляющих бактерий.

В модели были параметризованы следующие биогеохимические процессы: фотосинтез, сульфатредукция, химическое окисление сероводорода, биологическое окисление сероводорода, биологическое окисление тиосульфатов и молекулярной серы, формирование пирита, окисление метана метанооксиляющими бактериями и сульфатредукторами, гравитационное оседание углерода взвешенных органических веществ, динамика популяций тионовых, сульфатредуцирующих и метанооксиляющих бактерий в экосистеме сероводородной зоны Черного моря.

В рамках описанной математической модели было реализовано три численных эксперимента. Первый – получение стационарного решения, характеризующего некое среднее состояние. Этот вариант предполагал отсутствие каких-либо эндогенных (антропогенных в том числе) источников метана. Источником метана в системе являлись анаэробные донные осадки. Мощность источника составляла  $0,5 \text{ гС}/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ . Полученный в результате вертикальный профиль концентрации метана практически повторял свой экспериментальный аналог из работы [1]. Концентрация метана у дна составляла  $11,4 \text{ мкмольСН}_4/\text{л}$ . Стационарным источником обеспечивался небольшой положительный вертикальный градиент у дна. Единственным транспортным механизмом в слоях глубже 200 м являлась вертикальная и горизонтальная турбулентная диффузия. В слое 160 – 120 м наблюдалось резкое уменьшение концентрации метана до  $2,5 \text{ мкмольСН}_4/\text{л}$ . Вертикальный градиент в этом слое достигал своего максимального значения, равного  $0,19 \text{ мкмольСН}_4/(\text{л}\cdot\text{м})$ . Здесь медленно диффундирующий из глубинных слоев метан окислялся бактериями, которые демонстрировали максимальную биомассу ( $72 \text{ нгС}/\text{л}$ ). Устойчивость вертикального профиля метана обеспечивалась мощным пикноклином, который препятствовал вентиляции нижних боксов расчетной области, а также балансом между метаногенезом и окислением метана, в основном аэробным.

Второй численный эксперимент предполагал наличие на дне модельного объема эндогенного источника с постоянной мощностью  $5 \text{ гС}/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ . Оказалось, что источник такой мощности не вызывает значительного изменения ни профиля, ни соответствующих потоков.

Третий численный эксперимент описывал результат кратковременного действия исключительно мощного источника. Источник действовал 4 ч, его мощность возрастала от центра цилиндра к периферии и варьировала от 13 до 236 гС/(м<sup>2</sup>·год), что соответствовало интегральному выбросу газа от 500 до 15800 т. Воздействие выброса было максимальным в придонном 40-метровом слое. Затем оно экспоненциально уменьшалось и выше 180 м от дна практически не ощущалось. После прекращения действия источника «волна» возмущения медленно двигалась вверх. Имела место ее пространственно-временная диссипация. Концентрация метана в верхних слоях незначительно возрастала, что вело к небольшому увеличению биомассы метанооксиляющих бактерий. Результирующий поток метана в атмосферу увеличивался на 2 – 4 %. Таким образом, расчеты в рамках представленной модели показали, что стационарный источник метана с мощностью, на порядок превосходящей естественную, а также очень мощный источник, действующий кратковременно, не оказывают значительного влияния на экосистему сероводородной зоны Черного моря.

**Выводы.** За последние 20 лет открыты и описаны газовыделения на шельфе, исследованы потоки метана, вызванные извержениями глубинных грязевых вулканов, обнаружены метаногидраты в донных осадках. Изучаются процессы метаногенеза. Биогенный метан образуется в донных осадках и водной толще в восстановительных условиях. Эндогенный метан продуцируется в ходе геологических процессов в толще донных осадков. Метаногенез реализуется автотрофными микроорганизмами, которые осуществляют редуцирование углекислоты водородом, либо гетеротрофными бактериями, которые образуют метан из метильных групп низкомолекулярных органических соединений. Биогенный и эндогенный метан различают по доли насыщенных газообразных углеводородов, изотопному составу углерода и водорода в газовыделениях.

Прорыв, произошедший в области понимания механизмов окисления метана, связан прежде всего с исследованием его анаэробного окисления, которое имеет место в водной толще и седиментах. АОМ реализуется консорциумом археобактерий и сульфатредукторов. При этом осаждаются биогенные карбонаты и увеличивается щелочность морской воды. Наряду с аэробным, анаэробное окисление метана имеет особое экологическое значение в Черном море, так как является эффективным механизмом, препятствующим поступлению метана из водной толщи в атмосферу.

Анализируются закономерности распределения метана и его потоков в Черном море, полученные в ходе натурных экспериментов. Следует признать, что накопленные к данному моменту знания не позволяют реконструировать сбалансированный бюджет метана в Черном море.

Гидроакустическая диагностика признана лидирующим экспериментальным методом исследования метана в Черном море. Она позволяет с борта судна определять параметры газовых выбросов, концентрацию свободного газа в воде и мощность его источников. Пополняется банк данных, содержащий информацию о расположении, интенсивности источников и эхограммы факелов. Для интерпретации данных гидроакустического мониторинга разработана математическая модель динамики пузырьков и изменения их газового состава при всплытии. Также рассматривается обратная задача объемного рассеяния звука в интенсивных факелах и предлагается численный алгоритм ее решения. Развиваются методы математического моделирования переноса метана.

В заключение отметим, что данная работа публикуется в период повышенного интереса сообщества, прежде всего научного, к проблемам биогеохимии и механизмов переноса метана. Метан в Черном море изучается микробиологами, гидрохимиками, геологами, гидрофизиками и математиками. Количество научных исследований растет лавинообразно. Предложенная нами 10 лет назад двумерная диффузионная модель находится в стадии усовершенствования с целью учета новых экспериментальных данных, прежде всего – корректного описания анаэробного окисления метана. Такое положение в полной мере отражает динамику научного прогресса в исследовании биогеохимии и механизмов переноса метана в Черном море.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reeburgh W.S., Ward B.B., Whalen S.C. et al.* Black Sea methane geochemistry // *Deep-Sea Res.* – 1991. – 38, Suppl. 2. – P. 1189 – 1210.
2. *McGinnis D.F., Wüest A., Shubert C.J. et al.* Upward flux of methane in the Black Sea: does it reach the atmosphere? // *Environmental Hydraulics and Sustainable Water Management* /Eds. Lee, Law. – London: Taylor & Francis Group, 2005. – P. 423 – 429.
3. *Dando P.R., Hovland M.* Environmental effects of submarine seeping natural gas // *Cont. Shelf Res.* – 1992. – 12, № 10. – P. 1197 – 1207.
4. *Островский В.Е., Кадышев Е.А.* Обобщенная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи, трансформации первичной атмосферы и образования залежей гидрата метана // УФН. – 2007. – 177, №2. – С. 183 – 206.
5. *Поликарпов Г.Г., Егоров В.Н., Нежданов А.И. и др.* Явления активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря // Докл. АН УССР. – 1989. – Сер. Б. – №12. – С. 13 – 15.
6. *Ткешелашвили Г.И., Егоров В.Н., Мествиришвили Ш.А. и др.* Метановые газовыделения со дна Черного моря в приустьевой зоне р. Супса у побережья Грузии // *Геохимия.* – 1997. – №3. – С. 331 – 335.
7. *Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Клещенко С.А.* Природа газовых факелов на северо-западном шельфе Черного моря // *Геология, геофизика и гидрография северо-запада Черного моря* / Под ред. Е.Ф. Шнюкова. – Киев: ОМГОР НАН Украины, 1998. – С. 69 – 74.
8. *Шнюков Е.Ф.* Газогидраты метана в Черном море // *Геология и полезные ископаемые океана.* – 2005. – № 2. – С. 41 – 52.
9. *Atkinson L.P., Richards F.A.* The occurrence and distribution of methane in the marine environment // *Deep-Sea Res.* – 1967. – 14, № 6. – P. 673 – 684.
10. *Martans C.S., Berner R.A.* Interstitial waters chemistry of anoxic Long Island Sound Sediments. 1. Dissolved gases // *Limnol. Oceanogr.* – 1977. – 22, № 1. – P. 10 – 25.
11. *Волков И.И.* Геохимия серы в осадках океана. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
12. *Reeburgh W.S., Heddle D.T.* Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in fresh water and marine environments // *Limnol. Oceanogr.* – 1977. – 22, № 1. – P. 1 – 9.
13. *Floodgate G.D., Judd A.G.* The origins of shallow gas // *Cont. Shelf Res.* – 1992. – 12, № 10. – P. 1145 – 1156.
14. *Schoell M.* Genetic characterization of natural gases // *Am. Assoc. Petrol. Geol.* – 1983. – 67. – P. 2225 – 2238.
15. *Гальченко В.Ф.* Метанотрофные бактерии. – М.: ГЕОС, 2001. – 500 с.
16. *Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И.* Экология водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1977. – 288 с.
17. *Valentine D.L.* Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: a review // *Antonie van Leeuwenhoek.* – 2002. – № 81. – P. 271 – 282.
18. *Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю. и др.* Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря // Докл. АН СССР. – 1991. – 320, №5. – С. 1235 – 1240.
19. *Rusanov I.I., Lein A.Yu., Pimenov N.V. et al.* The biogeochemical cycle of methane on the North-western Shelf of the Black Sea // *Microbiol.* – 1986 – 71, № 4. – P. 479 – 487.

20. *Naudts L., Greinert J., Artemov Y. et al.* Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea // *Mar. Geol.* – 2006. – 227, № 3 – 4. – P. 177 – 199.
21. *Schmale O., Greinert J., Rehder G.* Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* – 2005. – 32(L07609); doi:10.1029/2004GL021138.
22. *Klaicke I., Sahling H., Bürk D. et al.* Mapping deep-water gas emissions with sidescan sonar // *ESO.* – 2005. – 86, № 38. – P. 341 – 352.
23. *Klaicke I., Sahling H., Weinrebe W. et al.* Acoustic investigation of cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea // *Mar. Geol.* – 2006. – 231. – P. 51 – 67.
24. *Sauter E.J., Muyakshin S.I., Charlou J.-L. et al.* Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2006. – 243. – P. 354 – 365.
25. *Reeburgh W.S., Kessler J.D.* Stable isotope ( $^{13}\text{C}$  and  $^2\text{H}$ ) and natural radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) measurements on the Black Sea water column methane // *Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Past and Present water Column Anoxia (Sevastopol, Oct. 4 – 8, 2003).* – Ukraine, Crimea, Sevastopol, 2003. – P. 77 – 78.
26. *Ivanov M.V., Rusanov I.I., Lein A.Yu. et al.* Biogeochemistry of methane cycle in the anaerobic zone of the Black Sea // *Ibid.* – P. 42 – 43.
27. *Amouroux D., Roberts G., Rapsomanikis S. et al.* Biogenic gas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* – 2002. – 54. – P. 575 – 587.
28. *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: МГИ НАН Украины. – 2003. – Вып.9. – С. 226 – 240.
29. *Любицкий А.А.* Обратная задача рассеяния звука в интенсивных газовых факелах и модельные оценки пузырькового массопереноса метана по данным акустического зондирования // *Там же.* – 2005. – Вып.13. – С. 412 – 424.
30. *Belyaev V.I., Sovga E.E., Lyubartseva S.P.* Modelling the hydrogen sulphide zone of the Black Sea // *Ecol. Model.* – 1997. – № 96. – P. 31 – 56.
31. *Совга Е.Е., Любарцева С.П.* Модельные оценки экологических последствий для экосистемы сероводородной зоны аварийных ситуаций на глубинном газопроводе в восточной части Черного моря // *Системы контроля окружающей среды.* – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2002. – С. 339 – 344.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,  
Севастополь  
Институт радиофизики и электроники  
им. А.Я. Усикова НАН Украины,  
Харьков

Материал поступил  
в редакцию 04.04.07

**ABSTRACT** Importance of investigation of methane as an energy source and an element of the Black Sea ecosystem influencing the climate global change is stressed in the paper. Genesis of methane, and aerobic and anaerobic methane oxidation are described. Anaerobic methane oxidation plays special biogeochemical and ecological role providing effective sink of methane within the anaerobic zone and preventing its coming to the atmosphere as a greenhouse gas. Main patterns of distribution of the methane concentration and its fluxes are discussed based on the analysis of the published experimental data. It is noted that both the formation of methane hydrate on the deep Black Sea bottom and the methane seepage on the basin periphery are the constituents of a global process – gas release from the Black Sea bottom. The main components of the Black Sea methane budget are estimated. The results of modeling the methane bubbles dynamics and the processes of gas exchange are considered. Based on the hydroacoustic measurements, the size distribution of the methane bubbles and the methane mass transfer through the ocean-atmosphere boundary are estimated. The methods of mathematical modeling of the methane distribution in the Black Sea ecosystem are considered.