

НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.211(262.5)

**ПЕРЕНОС СВОБОДНОГО МЕТАНА СТРУЙНЫМИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯМИ
ИЗ АНАЭРОБНЫХ В АЭРОБНЫЕ ВОДЫ ЧЁРНОГО МОРЯ***

© 2020 г. Ю. Г. Артёмов

Федеральный исследовательский центр «Институт биологии южных морей
имени А. О. Ковалевского РАН», Севастополь, Российская Федерация

E-mail: yu.g.artemov@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2019; после доработки 13.07.2020;
принята к публикации 21.09.2020; опубликована онлайн 30.09.2020.

«Дыхание недр» в форме метановых струйных газовыделений из морского дна (метановые сипы, или пузырьковые эманации) — явление планетарного масштаба, на которое обратили внимание лишь в конце XX столетия. Изучение этого явления как важного звена процессов взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы не потеряло своей актуальности до настоящего времени. В данной работе определены потоки метана в известном районе интенсивных метанопроявлений биогенной природы, географически привязанных к палеоруслу р. Днепр в северо-западной части Чёрного моря. Впервые оценено, что поток струйного (свободного) метана из анаэробных в аэробные воды на участке активных метановых газовыделений в районе палеоруслу р. Днепр в диапазоне глубин 140–725 м составляет (в среднем по участку) $1,2 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \cdot \text{км}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (STP), или 2,8 % от выделившегося из дна струйного метана. Величина исследованного потока — 4,2 % от удельного потока струйного метана в водный столб на шельфовом участке (глубины менее 140 м) в этом же районе. Полученная в работе оценка потока метана — значимый экологический фактор в условиях стратификации вод Чёрного моря, где перенос метана струйными газовыделениями является основным механизмом внесения глубоководного метана в биогеохимические циклы и процессы трансформации углерода аэробной зоны Чёрного моря.

Ключевые слова: Чёрное море, струйные газовыделения, аэробные воды, анаэробные воды, потоки метана

Работы по метановой теме в Институте биологии южных морей имени А. О. Ковалевского были начаты после открытия коллективом авторов под руководством Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова метановых газовыделений в сероводородной зоне Чёрного моря в 1989 г. [4].

В дальнейшем акватория Чёрного моря послужила полигоном для многочисленных междисциплинарных международных исследований, связанных с явлением струйных газовыделений. Сотрудники института приняли участие в работах по многим приоритетным направлениям, в том числе в изучении потоков струйного метана.

Установлено, что струйная газовая разгрузка в Чёрном море проявляется в районах с разными геоморфологическими характеристиками: в палеоруслах рек Дунай, Днепр — Каланчак, Дон — Кубань; конусе выноса закавказских рек; западном континентальном склоне с прилегающим

* Материалы статьи были представлены на Чтениях памяти академика Г. Г. Поликарпова «Радиоэкология: успехи и перспективы» (Севастополь, ИнБИОМ, 2019 г.).

шельфом; северо-западном шельфе [2]. Подавляющее количество обследованных метановых сипов относят к холодным, т. е. к сипам биогенного происхождения [3]. Свыше 98 % газовыделений были расположены выше фазовой границы стабильности метановых гидратов (725 м для Чёрного моря), что свидетельствует о барьерном эффекте газогидратов в донных осадках. В глубоководной части Чёрного моря струйные газовыделения привязаны в основном к районам активного развития грязевого вулканизма и диапиризма. При этом лишь в мелководной части Чёрного моря (в прибрежных районах, на шельфе, а также у верхней кромки континентального склона до глубины 262 м) газовые струи могут достигать поверхности моря из-за высокой скорости растворения содержащегося в пузырьках метана [2].

Согласно известным представлениям, общее содержание и вертикальное распределение метана в водах Чёрного моря сохраняется квазистационарным по крайней мере на протяжении 30-летнего периода наблюдений, а между поступлением и потреблением метана существует устойчивый баланс [7].

Ранее в ФИЦ ИнБЮМ был выполнен прямой подсчёт скорости и объёма поступления струйного метана в аноксическую толщу вод Чёрного моря в десяти уже исследованных и перспективных районах активных метанопроявлений от трёх видов существующих в Чёрном море метановых струйных газовыделений: метановых сипов на аноксических глубинах до 725 м; газовыделений, индуцированных вертикальным тепловым потоком, в зоне стабильности газогидратов; грязевых вулканов [1]. Установлено, что среди рассмотренных источников поступления струйного метана наибольший вклад в воды Чёрного моря вносят метановые сипы на аноксических глубинах до 725 м. Вклад других источников на порядки меньше. При этом полученная оценка общей эмиссии струйного метана меньше минимум в 2,5 раза, чем соответствующие оценки, определённые биогеохимическими методами. Данная работа была направлена на получение максимальной оценки потока струйного метана в воды Чёрного моря, поэтому не полностью учитывала некоторые особенности газообмена пузырьковых факелов с окружающей их водой. В частности, не был рассмотрен распределённый поток растворённого метана вдоль газовых факелов в водном столбе. Предполагалось, что весь пузырьковый метан, выделившийся из морского дна на глубинах более 140 м, полностью поступает в растворённой форме в аноксическую толщу Чёрного моря. В действительности часть выделившихся из дна метановых пузырьков может при всплытии пересекать границу между анаэробными и аэробными водами и даже достигать поверхности моря, выбрасывая свободный метан непосредственно в атмосферу.

Цель данной работы — исследовать значимость указанного фактора направленного переноса свободного метана газовыми факелами из анаэробных в аэробные воды.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В работе рассмотрен район палеорусл р. Днепр (рис. 1), характеризующийся как один из наиболее активных районов метанопроявлений. Он является частью обширного конуса выноса, аккумулирующего огромные массы органического материала со всей северо-западной части Чёрного моря с прилегающими реками [6].

В этом районе на шельфовом участке площадью 41,2 км² (участок А) зарегистрировано 902 сипа, а на континентальном склоне в аноксической зоне (участок Б) на площади 345 км² — 1295 сипов [5].

Для каждого из обнаруженных сипов получены оценки потока эмиссии струйного метана из морского дна Φ_0 (л·мин⁻¹ при нормальных условиях — standard temperature and pressure, STP), а также потоки свободного метана в атмосферу [5]. Сводка данных, собранных в районе палеорусл р. Днепр, приведена в табл. 1.

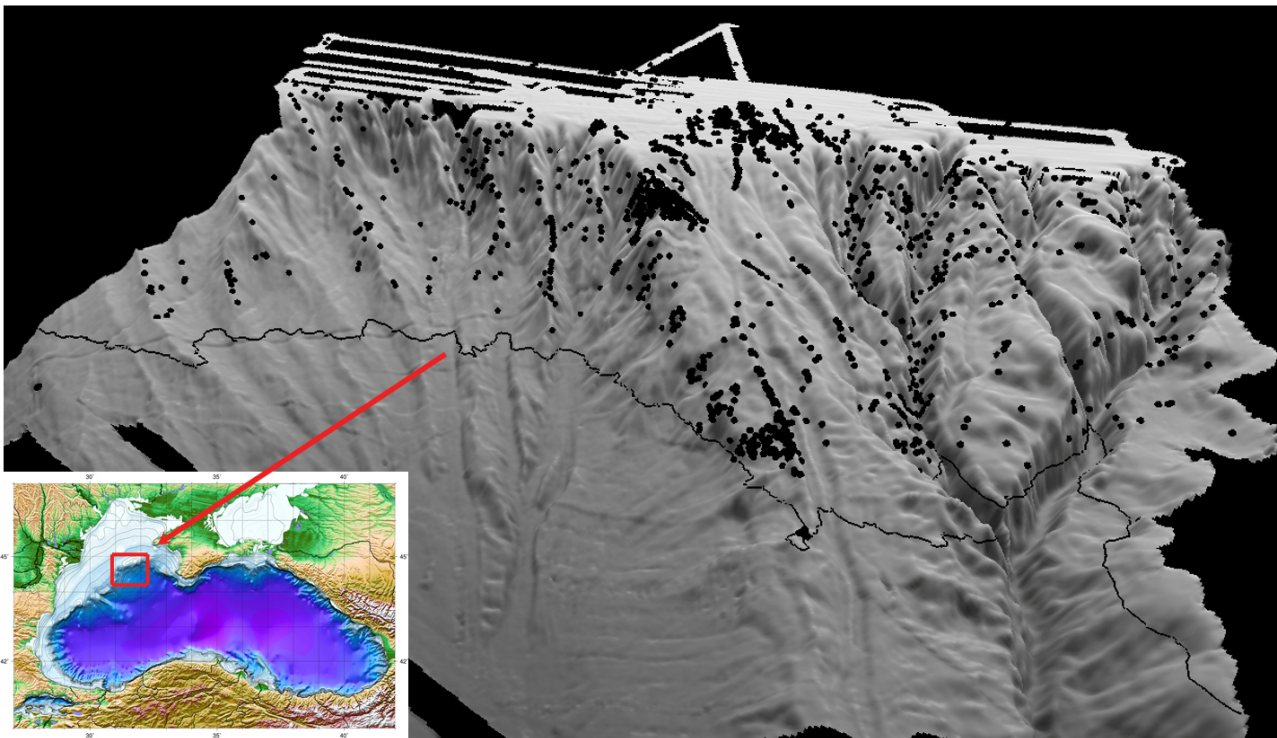


Рис. 1. Струйные газовыделения (●) на батиметрической карте морского дна в районе палеodelьты р. Днепр. Линия проведена по изобате 725 м. На врезке указано расположение палеodelьты р. Днепр на карте Чёрного моря

Fig. 1. Gas bubble streams (●) on a bathymetric map of a seabed in Dnieper River paleochannel area. The line is drawn along the isobath of 725 m. The inset shows location of Dnieper River paleochannel on the map of the Black Sea

Таблица 1. Параметры эмиссии струйного метана в районе палеоруслу р. Днепр

Table 1. Parameters of bubbling methane emission in Dnieper River paleochannel area

Параметр	Участок А: глубины 60–140 м	Участок Б: глубины 140–725 м
Площадь акустического сканирования, км ²	41	346
Количество сипов	902	1295
Суммарный начальный поток Φ_0 , $\cdot 10^6$ м ³ ·год ⁻¹ (STP)	1,2	15,6
Плотность потока эмиссии метана Φ_p , $\cdot 10^3$ м ³ ·км ⁻² ·год ⁻¹ (STP)	29,5	45,1
Суммарный поток в атмосферу Φ_a , $\cdot 10^5$ м ³ ·год ⁻¹ (STP)	3,1	0,1

Как видно из табл. 1, границей между участками А и Б выбрана изобата 140 м, приблизительно соответствующая середине пограничного слоя между аэробной и анаэробной зонами. При этом в аноксическую толщу вод Чёрного моря струйный метан эмитируют в основном сипы, расположенные ниже верхней границы пикноклина (140 м) и выше верхней границы зоны стабильности газогидратов (725 м). Струйные газовыделения кислородной зоны выносят значительную часть свободного метана в атмосферу, а растворившийся по мере подъёма газовых пузырьков метан с большей вероятностью мигрирует к поверхности моря, чем преодолевает градиент плотности в слое пикноклина и проникает в анаэробную зону с более высокой концентрацией растворённого метана.

Для оценки эволюции содержания метана в газовых струях сипов анаэробной зоны при удалении от источника газовыделения применён подход с использованием модели газообмена между пузырьками струйных газовыделений и окружающей их морской водой, изложенный ранее в работе [5]. Модель основана на системе дифференциальных уравнений, учитывающих в том числе: влияние сил Ван-дер-Ваальса на процессы газообмена между пузырьками и водным столбом; адсорбцию пузырьками содержащихся в воде поверхностно-активных веществ; возникновение эффекта Марангони, уменьшающего скорость всплытия газовых пузырьков и ослабляющего массоперенос веществ через стенки этих пузырьков.

Начальные размеры метановых пузырьков струйных газовыделений определяли по статистическим данным, полученным в результате измерений силы цели пузырьков. Диапазон размеров разбили на классы с шагом 2 мм; определили частоты встречаемости каждого класса в выборке. Начальные потоки метана газовых пузырьков (вертикально направленный поток содержащегося во всплывающем пузырьке метана в момент выхода пузырька из дна) Φ_0 определяли по объёму и скорости всплытия пузырька в момент отрыва от дна. Затем выполняли прогон модели пузырька для каждого размерного класса.

На выходе модели регистрировали следующие параметры: время t , сек; глубина подъёма пузырька h , м; диаметр пузырька d , мм; содержание газа в пузырьке m , мкмоль. Глубина расположения метанового сипа — 140 м и глубже. Предполагали, что пузырьки состоят из быстрорастворимых и труднорастворимых газов (CH_4 , N_2 , He , Ar), причём начальное содержание метана (в момент отрыва пузырька от дна) задавали на уровне не менее 99 %, как и в [5].

Модельный расчёт останавливали либо по достижении пузырьком поверхности моря, либо при уменьшении его диаметра до 0,001 мм, что трактовалось как полное растворение содержащегося в пузырьке газа. Для каждого размерного класса пузырьков по данным моделирования рассчитывали вертикальные профили содержания метана $m(h)$ и потока растворённого метана в водный столб $f_w(h)$:

$$f_w(h) = \bar{v}_h \frac{m(h + \Delta h) - m(h)}{\Delta h}, \quad (1)$$

где \bar{v}_h — средняя скорость подъёма пузырька на участке $(h + \Delta h, h)$.

Содержание метана в среднестатистическом пузырьке газового факела $M(h)$ и поток метана в водный столб $F_w(h)$ от дна до горизонта 140 м определяли суммированием по размерным классам пузырьков с весами, пропорциональными их частотному распределению.

Использование профилей $F_w(h)$ позволило оценить интегральные потоки метана от локальных струйных газовыделений в водный столб в диапазоне от глубины локализации метанового сипа до горизонта 140 м Φ_{140+} :

$$\Phi_{140+} = \int_{H_0}^{140} F_w(h) \cdot dh. \quad (2)$$

Полученный график отношения Φ_{140+}/Φ_0 в зависимости от глубины локализации выхода струйного метана (рис. 2) был аппроксимирован простой функцией вида:

$$Y = 100 \left(1 - e^{(150,0-X) \cdot 37^{-1}} \right), \quad (3)$$

где X — глубина, м.

Формула (3) позволила оценить величины Φ_{140+} для каждого из 1295 метановых сипов из табл. 1 по ранее определённым значениям их начального потока:

$$\Phi_{140+} = Y \cdot \Phi_0. \quad (4)$$

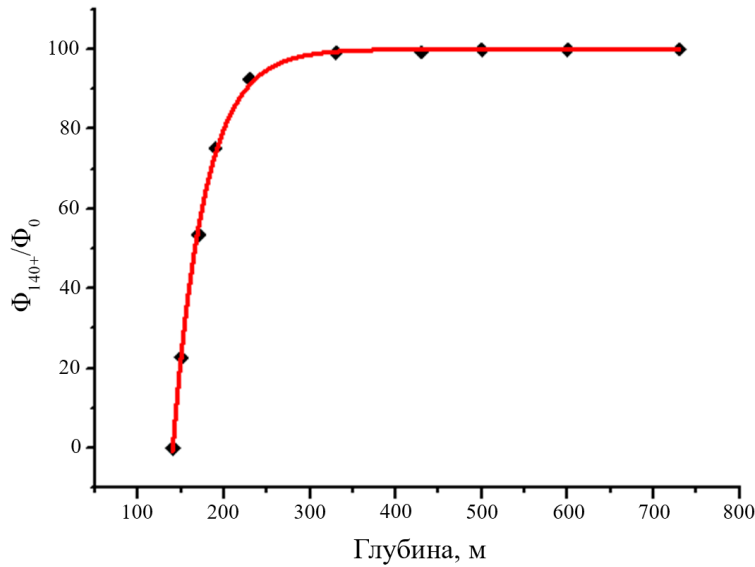


Рис. 2. Зависимость величины отношения Φ_{140+}/Φ_0 от глубины локализации выхода струйного метана (◆). Красная линия — аппроксимирующая кривая

Fig. 2. Dependence of Φ_{140+}/Φ_0 ratio value on localization depth of methane seep emission (◆). Red line is an approximating curve

После этого поток метана, забрасываемого всплывающими пузырьками струйных газовыделений за пределы анаэробной зоны Чёрного моря, оценивали соотношением:

$$\Phi_{140-} = \Phi_0 - \Phi_{140+} \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3А представлена гистограмма частот встречаемости в районе палеорула р. Днепр струйных газовыделений, выносящих всплывающими пузырьками свободный метан выше горизонта 140 м.

Как видно из рис. 3А, вынос свободного метана из анаэробной зоны обеспечен в районе палеорула р. Днепр как сипами, эмитирующими метан в атмосферу (локализованы выше глубины 262 м), так и сипами, расположенными значительно глубже (до 590 м). Обоснованность этого утверждения подкреплена рис. 3В. На нём графически показана информация о высоте газовых факелов на площадках струйных газовыделений в районе палеорула р. Днепр, хранящаяся в базе данных исследований по морской тематике ФИЦ ИнБЮМ, которая содержит в том числе электронные эхограммы сипов и высоты зарегистрированных газовых факелов по всему Чёрному морю [2]. Для наглядности на рис. 3В нанесена кривая функции $[(D - 140)/D \times 100]$, которая позволяет сопоставлять факелы, поднимающиеся выше горизонта 140 м (все точки на рис. 3В, лежащие выше красной линии), с факелами, не достигающими горизонта 140 м (все точки ниже красной линии). Вполне очевидно из рис. 3В, что значительное количество сипов, расположенных на морском дне в диапазоне глубин 140–600 м, формируют газовые факелы достаточной высоты для осуществления транспорта свободного метана за пределы аноксической зоны. Интересно, что ранее этот фактор не исследовали. Между тем рассчитанная по формуле (5) суммарная оценка потока метана от всех сипов (табл. 1, участок Б) за пределы аноксической зоны составила $824 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$, или $4,3 \cdot 10^5 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ (приблизительно 2,8 % от начального потока). При этом поток свободного метана в атмосферу от сипов в этом районе составляет лишь $0,1 \cdot 10^5 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ (2,3 % от потока пузырькового метана, поступившего в аэробную зону на участке Б).

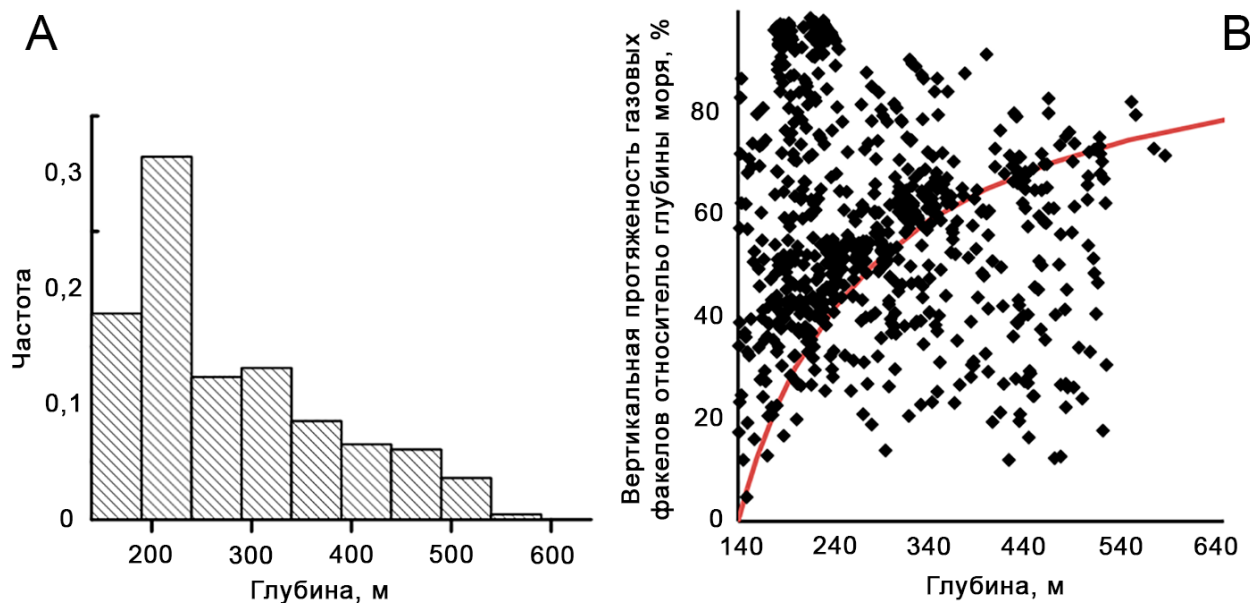


Рис. 3. А — гистограмма частот встречаемости в районе палеоруслу р. Днепр струйных газовыделений, выносящих свободный метан выше горизонта 140 м; В — вертикальная протяжённость газовых факелов относительно глубины моря (♦) и график относительных высот гипотетических факелов, достигающих строго горизонта 140 м $[(D - 140)/D \times 100]$, где D — глубина моря] (красная линия)

Fig. 3. A – histogram of frequency of occurrence in Dnieper River paleochannel area of gas bubble streams, transferring free methane above the horizon of 140 m; B – vertical extent of gas flares relative to water depth (♦) and graph of relative heights of hypothetical flares, reaching strictly the horizon of 140 m $[(D - 140)/D \times 100]$, where D is water depth (red line)

Что касается пространственной плотности исследованного потока метана, то эта величина составила $1,2 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \cdot \text{км}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (STP), т. е. 4,2 и 2,8 % от начального потока метана на участках А и Б соответственно.

Необходимо отметить, что оценка потока выноса метана струйными газовыделениями из анаэробной зоны получена лишь для ограниченного участка морского дна (345 км^2). Между тем для общей площади всех активных районов струйных метанопроявлений в Чёрном море абсолютная величина этого потока может быть значительной, тем более что в условиях стратификации вод Чёрного моря перенос метана струйными газовыделениями является основным механизмом внесения глубоководного метана в биогеохимические циклы и процессы трансформации углерода аэробной зоны Чёрного моря.

Заключение. В работе оценены величины переноса струйными газовыделениями свободного метана из анаэробных вод в аэробные в районе палеоруслу р. Днепр. Величина исследованного потока составила 4,2 и 2,8 % от первичного потока струйного метана из дна шельфового участка (табл. 1, участок А) и участка на континентальном склоне (табл. 1, участок Б) соответственно. Полученная оценка потока метана — значимый экологический фактор, который следует учитывать в прогнозах развития экосистемы Чёрного моря.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ по теме «Молекулярные и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Артёмов Ю. Г., Егоров В. Н., Гулин С. Б. Поступление струйного метана в аноксические воды черноморской впадины // *Океанология*. 2019. Т. 59, № 6. С. 952–963. [Artemov Yu. G., Egorov V. N., Gulin S. B. Influx of streaming methane into anoxic waters of the Black Sea basin. *Okeanologiya*, 2019, vol. 59, no. 6, pp. 952–963. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.31857/S0030-1574596952-963>
2. Егоров В. Н., Артёмов Ю. Г., Гулин С. Б. *Метановые сипы в Чёрном море: средообразующая и экологическая роль* / ИнБИОМ НАНУ ; под ред. Г. Г. Поликарпова. Севастополь : НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011. 405 с. [Egorov V. N., Artemov Yu. G., Gulin S. B. *Methane Vultures in the Black Sea: Environment-forming and Ecological Role* / IBSS NASU ; G. G. Polikarpov (Ed.). Sevastopol : NPTs “EKOSI-Gidrofizika”, 2011, 405 p. (in Russ.)]
3. Леин А. Ю., Иванов М. В. *Биогеохимический цикл метана в океане*. Москва : Наука, 2009. 576 с. [Lein A. Yu., Ivanov M. V. *Biogeochemical Cycle of Methane in the Ocean*. Moscow : Nauka, 2009, 576 p. (in Russ.)]
4. Полікарпов Г. Г., Єгоров В. М. Виявлено активні газовиділення з дна Чорного моря // *Вісник АН УРСР*. 1989. № 10. С. 108–111. [Polikarpov G. G., Egorov V. M. Active gas emissions from the bottom of the Black Sea are revealed. *Visnyk AN URSS*, 1989, no. 10, pp. 108–111. (in Ukr.)]
5. Artemov Yu. G., Egorov V. N., Polikarpov G. G., Gulin S. B. Methane emission to the hydro- and atmosphere by gas bubble streams in the Dnieper paleo-delta, the Black Sea. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2007, vol. 6, no. 3, pp. 5–26.
6. CRIMEA – Contribution of High-intensity Gas Seeps in the Black Sea to Methane Emission to the Atmosphere. Final Scientific Report. EC project EVK-2-CT-2002-00162, Renard Centre of Marine Geology, Ghent University, 2006, 79 p.
7. Schubert C., Durisch-Kaiser E., Klauser L., Vazquez F., Wehrli B., Holzner C. P., Kipfer R., Schmale O., Greinert J., Kuypers M. M. M. Recent studies on sources and sinks of methane in the Black Sea. In: *Past and Present Water Column Anoxia* / L. N. Neretin (Ed.). Dordrecht (Netherlands) : Springer, 2006, pp. 419–441. (NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Sciences ; vol. 64). https://doi.org/10.1007/1-4020-4297-3_16

TRANSFER OF FREE METHANE BY GAS BUBBLE STREAMS FROM ANAEROBIC TO AEROBIC WATERS OF THE BLACK SEA*

Yu. G. Artemov

A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation
E-mail: yu.g.artemov@gmail.com

“Breath of earth” in the form of methane gas bubble streams from a seabed (methane seeps, bubble emanations) is a planetary phenomenon that was noticed only at the end of the XX century. The study of this phenomenon, being an important link in processes of lithosphere, hydrosphere, atmosphere, and biosphere interaction, is relevant to date. In this work, methane fluxes were determined in the known area of intense methane occurrences of biogenic nature, geographically tied to Dnieper River paleochannel in the northwest of the Black Sea. Bubbling (free) methane flux from anaerobic to aerobic waters in the active methane seeps area of Dnieper River paleochannel in the depth range of 140–725 m is estimated averagely as $1.2 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$ (STP), or 2.8 % of bubbling methane emitted from a seabed. The value of the investigated flux was 4.2 % of the specific flux of bubbling methane to a water column on shelf depths (less than 140 m) in the same area. Methane flux estimate, obtained in this work, seems to be a significant environmental factor in conditions of strong stratification of Black Sea waters, where methane transfer by gas bubble streams is the main mechanism for introducing deep-water methane into biogeochemical cycles and carbon transformation processes of Black Sea aerobic zone.

Keywords: Black Sea, gas bubble streams, aerobic waters, anaerobic waters, methane fluxes

*The materials of the article were presented at the Readings in memory of Academician G. G. Polikarpov “Radiochemoecology: Progress and Prospects” (Sevastopol, IBSS, 2019).