

Е.Е.Совга, С.П.Любарцева

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

ИСТОЧНИКИ, СТОКИ И ПЕРЕНОС МЕТАНА В ЧЕРНОМ МОРЕ

Метан является важным элементом экосистемы Черного моря, который влияет на глобальное изменение климата. В работе оценены основные процессы биогеохимического поведения метана. Полагается, что образование метаногидратов на дне глубоководной части Черного моря и струйные газовыделения по периферии бассейна являются составляющими одного глобального процесса – газоотдачи дна Черного моря. Подробно обсуждается метаногенез, аэробное и анаэробное окисление. Анаэробное окисления метана обеспечивает его эффективный сток и предотвращает его поступление в атмосферу как парникового газа. Описываются основные транспортные механизмы: перенос метана одиночными пузырьками, распространение факела, адвекция и турбулентная диффузия растворенного в воде газа. Оцениваются основные составляющие бюджета метана в Черном море.

Изучение составляющих бюджета метана в Черноморской экосистеме имеет первостепенное значение, поскольку как поток метана в атмосферу, так и его аэробное и анаэробное окисление представляют главные стоки этого газа в Черном море. Значительными являются и источники метана в Черном море – это газовыделения его по периферии бассейна, как на западном, так и на восточном побережье, и метановые газогидратные образования в глубоководной части моря.

Сейчас внимание исследователей к вопросам геохимии этого газа в Черном море значительно возросло. Это связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, сейчас уже известно [1], что ежегодно концентрация метана в атмосфере увеличивается на 1 %, а это нельзя не учитывать при изучении вопроса глобального потепления на планете (парниковый эффект). И хотя метан по вкладу является вторым парниковым газом после CO_2 , он в 21 раз более эффективно поглощает тепловую энергию, чем CO_2 . Во-вторых, в 80-е – 90-е гг. появились публикации, относящиеся к поведению метана в Черном море. Это открытие в 1989 г. [2] газовыделений на северо-западном шельфе Черного моря, последующие исследования которых [3] показали, что выделяющийся газ на 94 – 98 % состоит из метана. Аналогичные газовыделения были обнаружены позже, в 1993 г. в восточной части моря на побережье Грузии в районе Поти – Батуми [4]. И здесь, как и на северо-западном шельфе, выделяющийся газ на 98 % состоял из метана. Кроме обнаруженных газовыделений метана, в конце 80-х гг. под руководством акад. Е.Ф.Шнюкова со дна Черного моря впервые была поднята трубка с газогидратами. Газогидраты – это газ (в основном метан), находящийся под высоким давлением при низкой температуре. По данным акад. Е.Ф.Шнюкова [3] газогидраты в Черном море встречаются на глубинах от 400 м и глубже. Гидраты метана характерны

для бескислородных осадков и представляют собой твердые нестехиометрически сформированные смеси из метана и воды при низкой температуре и высоком давлении. Это достаточно мощные залежи, покрытые несколькими метрами ила. Если исходить из значения скорости осадконакопления в Черном море 5 – 30 см за 1000 лет, то образование газогидратов датируется примерно 7000 – 8000 лет, что совпадает с геологическими процессами начала формирования сероводородной зоны в Черном море. По мнению акад. Е.Ф.Шнюкова [5] в Черном море существует своеобразная закономерная зональность: центральная глубоководная часть Черного моря содержит газогидраты, а факелы газа локализованы по периферии моря. Оценки запасов метана в газогидратах Черного моря весьма различаются по данным разных авторов и колеблются от 80 млрд. м³ до 49 трлн. м³. По мнению акад. Е.Ф.Шнюкова [5] время оценок общей массы газогидратов в Черном море пока еще не наступило. И газовыделения со дна, и обнаруженные на больших глубинах залежи газогидратов – все это составляющие одного глобального процесса – газоотдачи черноморского дна, который в Черном море гораздо выше, чем в других морях, где обнаружены огромные залежи углеводородов.

Существует две точки зрения на формирование сероводородной зоны в Черном море. Согласно первой, которой придерживается большинство исследователей, около 9000 лет назад в связи с геологическими процессами восстановилась связь Черного моря со Средиземным через пролив Босфор, и в опресненные воды черноморской впадины начали поступать более соленые и плотные воды Средиземного моря. Поскольку эти воды были значительно тяжелее, то они попадали сразу на дно котловины. Последующее развитие плотностной стратификации резко ограничило скорость вертикального обмена, а, следовательно, и поступление кислорода в глубинные слои моря. В результате 7000 – 8000 лет назад в глубинных водах моря сформировалась устойчивая зона анаэробных условий, которая за прошедший период достигла современного физико-химического состояния. Допускалось определенное влияние на формирование сероводородной зоны тектонических факторов, которые могут сопровождаться прямым поступлением сероводорода из недр Земли по тектоническим разломам или в результате извержения подводных вулканов.

Вторая точка зрения, которая в свете последних данных находит весомое подтверждение, связывает начало формирования сероводородной зоны именно с тектоническими факторами. В соответствии с этой точкой зрения, 7000 – 8000 лет назад в результате движения литосферной плиты, подвигающейся под Крымский п-ов, произошел разлом земной коры, пересекающий Черное море от района Главного Кавказского хребта до западного побережья моря. Через этот разлом, а также образовавшиеся многочисленные трещины в придонный слой моря произошел катастрофический выброс газа (в основном метана, а также и сероводорода). Этот газ не только привел к гибели окружающей флоры и фауны, но и был источником образования обнаруженных в 80-е гг. газогидратов. В результате сложившейся ситуации началось образование сероводорода за счет гниения серосодержащих органических соединений и

в результате восстановления сульфатов при разложении органического вещества. В результате прекращения тектонических процессов ведущее место в формировании восстановительных условий заняла сульфатредукция, поскольку, как показано в следующем подразделе, в присутствии сульфатредуцентов метанобразующие микроорганизмы продуцируют метан только в условиях, когда сульфатредукция идет не до конца – образования CO_2 , а завершается образованием карбогидратов и жирных кислот. Может это является одной из причин довольно низких концентраций метана в водах Черного моря в настоящее время, и фактически отражает состояние равновесия между его продуцированием в донных отложениях метанобразующими микроорганизмами и его убылью за счет окисления метанооксилирующими микроорганизмами в зоне контакта аэробных и анаэробных вод и его анаэробного окисления в толще донных отложений в анаэробной зоне.

Таким образом, в процессе превращения глубинной части Черного моря в сероводородную зону могли сыграть свою роль и катастрофические выходы из недр Земли метана. Еще одним аргументом в пользу актуальности исследования поведения метана в Черном море может служить необходимость проведения таких исследований в результате реализации в условиях сероводородной зоны Черного моря проектов, связанных со строительством глубинных газопроводов.

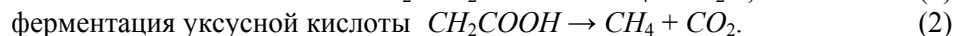
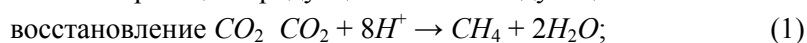
В настоящей статье на основе критического анализа имеющейся литературной информации собраны воедино теоретические представления о процессах геохимической трансформации метана, его генезиса, а также дается оценка основных составляющих его бюджета в Черном море, кроме того, с использованием методов математического моделирования, приводится обзор транспортных механизмов, обеспечивающих перенос метана в Черноморской экосистеме.

Метан в Черном море может иметь двойную природу: это так называемый ископаемый метан, выделяющийся из недр Земли, и метан биогенного происхождения, который, аналогично сероводороду, является продуктом бактериальной жизнедеятельности.

В работах, посвященных изучению распределения метана в Черном море, подчеркивается сходство характера вертикального профиля его с таковым для сероводорода, но в отличие от сероводорода, концентрации его намного ниже (сероводород измеряется в миллиграммах на литр, метан – микромолях на литр) [1, 6].

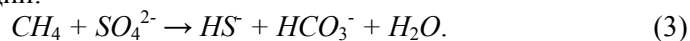
Если рассматривать биогенное происхождение метана, то он согласно данным [7, 8] образуется в восстановительных условиях при бактериальном разложении органических веществ, не содержащих азот и фосфор, таких как карбогидраты и жирные кислоты. Метанобразующие микроорганизмы так же, как и сульфатредуценты относятся к строгим анаэробам. Процесс образования метана в иловых отложениях начинается, только когда окислительно-восстановительный потенциал падает ниже – 200 мВ. Если сульфатредуцирующие бактерии наиболее широко представлены в самом поверхностном слое ила от 0 до 2 см при значении окислительно-восстановительного потенциала от – 100 до – 150 мВ, то максимальная

численность метанобразующих бактерий располагается от 3 до 6 см от поверхности илов при окислительно-восстановительном потенциале от – 250 до – 300 мВ. Тесная взаимосвязь этих групп микроорганизмов заключается в том, что маслянокислые бактерии разрушают органические вещества с образованием водорода и жирных кислот. Сульфатредуцирующие бактерии разрушают жирные кислоты и молочную кислоту с образованием ацетата, и, наконец, метанобразующие бактерии восстанавливают ацетат и углекислоту водородом до метана. В [9] показано, что очень важной метанобразующей реакцией является бактериальная редукция углекислоты водородом. Таким образом, основные микробиологические реакции продукции метана следующие:



В [7 – 9] подчеркивается, что микробиологическое образование метана происходит значительно медленнее сульфида. Согласно данным [7], коэффициент растворимости метана в морской воде с соленостью 40 ‰ составляет 0,021 л/л при нормальных условиях и при температуре 30 °С и увеличивается до 0,041 л/л при 5 °С.

В [8] на основе сравнения полевых и лабораторных экспериментов рассмотрены процессы образования метана и сульфатредукции и приведены гипотезы их взаимного влияния. Показано, что метан может продуцироваться только в отсутствие сульфатредуцирующих бактерий, затем диффундирует вверх и может потребляться сульфатредуцирующими бактериями по реакции:



Эта реакция термодинамически преобладает только в условиях донных отложений. При отсутствии бактерий она может протекать только при температуре выше 500 °С. С другой стороны, в [6] автором не было обнаружено признаков утилизации метана сульфатредуцирующими бактериями, даже тогда, когда метан присутствовал как единственный источник углерода. Очевидно, сульфатредуценты предпочитают метану другие органические соединения как источник углерода. Вопрос этот до настоящего времени полностью не изучен, как и не объяснены довольно низкие концентрации метана в зоне сульфатредукции, то ли это результат низкой продукции метана в этой зоне, то ли баланс между его продукцией и потреблением в этой зоне.

Очевидно, что именно в этих районах находятся также и источники эндогенного ископаемого метана.

Рассмотрим особенности жизнедеятельности еще одного вида микроорганизмов, который находится в слое контакта аэробных и анаэробных вод, – это метаноокисляющие бактерии.

Как известно, микроаэрофильная зона характеризуется одновременным присутствием, как кислорода, так и ряда восстановленных продуктов, попадающих в нее снизу в результате анаэробного разложения органического вещества и редукции минеральных соединений серы, азота, железа и марганца. К числу этих продуктов, кроме H_2S , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , относятся H_2

и CH_4 . Наибольшее значение из происходящих в микроаэрофильной зоне микробиологических процессов имеет окисление газообразных продуктов H_2 и метана.

В соответствии с [6], данные по содержанию метана в воде Черного моря очень ограничены. Его распределение с глубиной повторяет кривую для сероводорода и аммиака, максимум наблюдается на глубине 1500 м и составляет 160 мкг/л [1, 6].

Несмотря на то, что метан в отсутствие кислорода биологически инертен, в присутствии кислорода может окисляться до клеточного уровня, переходя в биомассу бактерии, и до углекислоты. Таким образом, он служит потенциальным источником для первичной и вторичной продукции органического вещества.

К сожалению, данные по интенсивности окисления метана бактериями в Черном море отсутствуют, поэтому приводим некоторые данные по вкладу метанооксиляющих бактерий в поглощении кислорода в воде некоторых озер. Так, по данным [10] в воде эвтрофного оз. Плюсее в некоторые периоды поглощение O_2 за счет окисления метана достигало 70 %. По данным [10] скорость окисления метана достигала 0,46 мл CH_4 на 1 л воды в сутки. При этом почти эквивалентное количество метана окислялось до углекислоты и до суммы органических продуктов в виде биомассы бактерий. Установлено, что при микробиологическом окислении метана $1/3$ переходит в биомассу бактерий, а $2/3$ окисляются до углекислоты. Процесс идет активно при низких концентрациях O_2 и CH_4 . Так быстрота окисления метана легко учитывалась при концентрации его, равной $0,2 \cdot 10^{-3}$ мл/л, и содержании кислорода ниже 0,1 мг/л. При низких концентрациях кислорода конечным продуктом окисления метана вместо CO_2 может быть метанол.

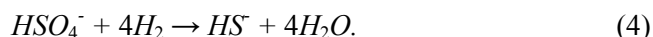
Окисление метана по данным [10] зависит от ряда факторов. Большое значение имеет наличие или отсутствие температурной стратификации. При сильном перемешивании вод, богатых кислородом, с водами, обогащенными метаном, окисляется примерно 95 % всего растворенного метана.

Важным фактором является содержание в воде растворенного кислорода. Максимальные скорости окисления метана наблюдаются в микроаэрофильной зоне в слое воды с концентрацией 0,1 – 1,0 мг/л. Скорость окисления метана сильно снижается как при возрастании концентрации O_2 , так и при его исчезновении. Температурный режим жизнедеятельности этих микроорганизмов лежит в пределах от 4 до 40 °С.

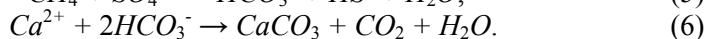
По некоторым оценкам вклад метанотрофных бактерий в черноморский хемосинтез существенно меньше, чем других хемосинтетиков [11].

В [12] с привлечением литературных данных обсуждается вопрос о возможности микробиологического окисления метана в условиях сероводородной зоны Черного моря. Активные процессы анаэробного окисления миграционного метана описаны в [13], где авторами рассчитаны скорости окисления метана в слое отложений 0 – 20 см (в среднем 0,15 л CH_4 под m^2 в день) и показано, что в процессе анаэробного окисления метана участвует микробный консорциум, состоящий из метаногенов и сульфатредукторов. Авторы считают, что метаногены окисляют метан с

образованием H_2 , который является прекрасным субстратом для развития сульфатредукторов по реакции:



Геохимическая деятельность такого бактериального консорциума, состоящего из CO_2 редукторов (метаногенов) и сульфатредукторов приводит к окислению CH_4 , образованию дополнительных количеств $C_{орг}$ в виде биомассы бактерий (в среднем 17 %), CO_2 (83 %), а также H_2S и его производных. Согласно данным [12, 14], наиболее вероятной считается следующая схема анаэробного окисления метана (АОМ), осуществляемого специфическими сульфатредуцирующими археобактериями:



Как видно из этой схемы, образование карбонатного материала постройки должно происходить с использованием бактериями эквивалентных количеств углерода, метана и бикарбоната морской воды (5), (6). Возраст углерода карбонатов этих построек оценивается в 3,5 – 7,0 тыс. лет, являясь еще одним подтверждением приведенной точки зрения о роли ископаемого метана в процессе формирования сероводородной зоны Черного моря.

Кроме того, были обнаружены постоянно действующие глубоководные сипы, располагающиеся в местах развитого грязевого вулканизма [15, 16]. При этом выделения газа имели как непрерывный, так и пульсирующий характер.

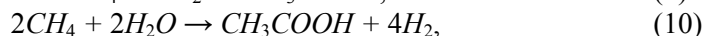
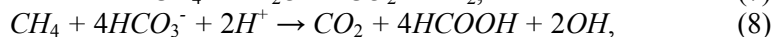
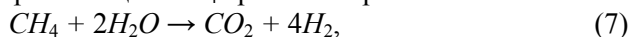
В [17] представлен обзор по анаэробному окислению метана и его роли в глобальном метановом цикле. В этом обзоре делается упор на тот факт, что в процессе выделения метана из донных отложений, микробные сообщества могут потреблять метан в анаэробной среде, что значительно уменьшает его поступление в атмосферу, что биогеохимически важно, поскольку метан – парниковый газ. В процессе анаэробного окисления метана в морских донных отложениях большое значение имеет насыщенность донных осадков органическим веществом. В осадках с высоким содержанием органического вещества, как правило, уменьшается поставка окислителей к границе вода – донные отложения. Окислители (O_2 , NO_3^- , $Fe(III)$, $Mn(IV)$ и SO_4^{2-}) проникают в осадки на границе 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 все перечисленные окислители будут исчерпаны, CO_2 становится главным окислителем, и окисление органического вещества сопровождается продукцией метана. В этих условиях глубина (зона) в осадках, где сульфатредукция сменяется метаногенезом, называется сульфат-метановым переходом. Эта глубина соответствует зоне АОМ.

Анаэробное окисление метана, согласно [17], осуществляется, по крайней мере, двумя различными группами археобактерий, *ANME-1* и *ANME-2*. Эти археи часто наблюдаются в консорциуме с сульфатредуцирующими бактериями. Метаболизм этого консорциума основан на транспортировке водорода между сообществами. В настоящее

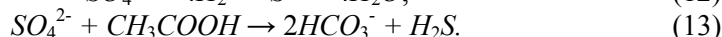
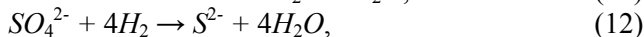
время, несмотря на достигнутый прогресс в понимании анаэробного окисления метана, остается много неясностей, связанных с биохимической сущностью окисления, экологией микроорганизмов, взаимодействием ответственных за процесс окисления организмов с окружающей средой. Кроме того, имеются достоверные данные протекания АОМ не только в донных отложениях, но и в бескислородных сульфатсодержащих водах – это впадина Карьяко, Черное море и др., где АОМ является важным процессом, снижающим содержание метана в воде. Ниже, по данным [17] приведены потенциальные реакции, которые протекают в морской воде и донных отложениях в результате жизнедеятельности архео- и сульфатредуцирующих бактерий в процессе АОМ.

Потенциальные реакции, выполняемые археобактериями и бактериями, вовлеченными в процесс АОМ:

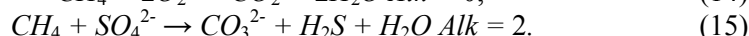
для потребляющих CH_4 археобактерий:



для реакций, катализируемых сульфатредуцентами:



Проанализированные условия среды, в которой протекал процесс окисления метана, показали, что при аэробном окислении метана, в отличие от АОМ, происходит растворение карбоната, поскольку CO_2 – слабая кислота, при АОМ наоборот происходит осаждение биогенных карбонатов. Эти процессы могут быть представлены в виде уравнений:



В уравнении (14) щелочность уменьшается, в (15) – растет.

Таким образом, если выходы метана будут наблюдаться на мелководье, в условиях окисленных осадков, там может наблюдаться растворение карбонатов и уменьшаться щелочность морской воды. Если же выходы метана будут иметь место в анаэробных условиях донных отложений в присутствии сульфатов, то процесс АОМ будет способствовать осаждению биогенных карбонатов с увеличением щелочности морской воды.

Еще существует одна нерешенная к настоящему времени проблема – это отношение между АОМ и метаногидратами, поскольку до настоящего времени нет ответа на вопрос, потребляют ли бактерии метаногидраты. Предполагается, что микробные сообщества могут облегчить разрушение метаногидрата, вызывая нарушение равновесия между связанным метаном в гидратах и растворенным в поровых водах. По-видимому, для ответа на эти вопросы потребуются дополнительные исследования, в том числе и теоретические с привлечением современных методов математического моделирования.

Анализ данных, представленных в [18] и характеризующих обстановку на различных акваториях Мирового океана, позволяет предполагать, что с большей части его поверхности поток метана направлен в атмосферу. Это косвенно подтверждается характером распределения метана по глубине [19]. На вертикальных профилях наблюдается увеличение концентрации метана при удалении от поверхности океана. В [20] поток метана в атмосферу рассчитан по пленочной модели при использовании следующих данных: приращение концентрации $\Delta C = 1,2 \cdot 10^{-5}$ мл/л; коэффициент молекулярной диффузии метана $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с; средняя толщина ПДС 30 мкм. Полученные значения потока составляют $48 \cdot 10^{11}$ г/(м²·с) или около 5 млн. т в год со всей поверхности океана.

Приведенный обзор по геохимическому поведению метана показал, что за счет микробиологического окисления метана могут образовываться дополнительные количества 23 % $C_{\text{орг}}$ (метанотрофный синтез органического вещества), что особенно важно в условиях сероводородной зоны Черного моря при реализации проектов, связанных с глубинной транспортировкой газа (метана) в случае аварийных ситуаций.

Впервые газовыделения метана из дна Черного моря были обнаружены в 1989 г. сотрудниками Института биологии южных морей НАН Украины [2]. Газовыделения метана в виде так называемых холодных сипов были зафиксированы на северо-западном шельфе Черного моря, в палеодельте Днепра, а также в приустьевой зоне р.Супса.

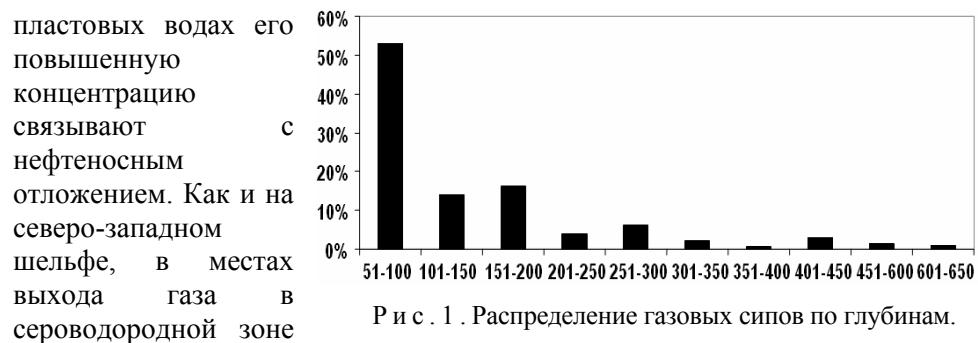
Детальные биогеохимические исследования были выполнены на двух станциях северо-западной части Черного моря в 1990 г. на глубинах 226 – 230 и 176 – 180 м. Содержание метана в газовыделениях составило от 80 до 96 % с изотопным составом $C^{13} = 58,2$ % [14]. Очаги выходов газа были покрыты буроватыми пятнами колоний бактерий и карбонатными постройками высотой от 30 до 100 см. Установлено, что эти микроорганизмы являются метанотрофами – метанооксилирующими бактериями. Как известно, метан в отсутствие кислорода (в сероводородной зоне) биологически инертен, но в присутствии кислорода он может окисляться до клеточного уровня, переходя в биомассу бактерий и до углекислоты. Таким образом, метан служит потенциальным источником как первичной, так и вторичной продукции органического вещества. В работе просчитаны дополнительные количества органического вещества, которые могут образовываться за счет работы метанооксилирующих микроорганизмов. Это органическое вещество может служить дополнительным источником углерода и энергии для процесса сульфатредукции в Черном море. В местах струйных газовыделений метана на северо-западном шельфе его пузырьки доходили до поверхности моря и поступали в атмосферу. Природа газовых факелов изучалась и в 1998 г., ее результаты представлены в [3]. По данным [3] газовые факелы чаще всего приурочены к районам резких перегибов склонов на краях антиклинальных выступов и связаны с зонами повышенной трещиноватости и локальных разрывов сплошности пород. Из таких разрывов и происходит интенсивное газовыделение в виде групповых или одиночных газовых факелов. Высота видимой части факелов различна, от 15 – 20 до 180 м. Наблюдениями установлены

нередкие случаи прямого выхода газовых факелов на поверхность моря, поскольку растворимость метана в воде очень низкая. Максимальная наблюдаемая высота факела 280 м. Всего было зарегистрировано 136 газовых проявлений. Сопоставление планового расположения газовых источников с результатами геологического изучения рельефа дна свидетельствует об их приуроченности к тектоническим зонам разрывов. Химический состав газа из газовыделений на северо-западном шельфе был проведен в лаборатории анализа газа ПО «Черноморнефтегаз», и было установлено, что содержание метана составляет 98,72 %, пропана 0,017 %, изобутана 0,157 %, азота 1,053 %, двуокиси углерода 0,043 % (цитировано по [21]).

Характер и интенсивность газовыделений были исследованы также на побережье Грузии в приустьевой зоне р.Супса [4]. Метановые сипы располагались на глубинах от 54 до 650 м. Ископаемый метан в составе газовыделений интенсивно изучается в последнее время. Известно, что поток ископаемого метана на 3 – 4 порядка превышает генерацию бактериального метана, и именно он является основным источником загрязнения атмосферы. На побережье Грузии была исследована акватория с площадью 200 км² вдоль побережья в регионе Поти – Батуми. Подводные наблюдения показали, что газ высачивается из дна через отверстия диаметром около 10 мм, края которых имеют конусообразные формы. На каждом квадратном метре газоносного поля отмечалось от 1-го до 25 таких отверстий. Средний поток газа составил 0,02 л/(м²·с). Поток метана на обследованной площади составил 40 млн. м³/сут. Хроматографические и масспектрометрические исследования показали, что выделяемый газ состоит из метана (94,7 %) и его гомологов, этана (4,6 %), пропана (0,5 %) а также зафиксированы сопутствующие газы, водород и гелий (0,01 %). Как известно, на ископаемое происхождение метана указывает наличие в газовых выделениях гомологов метана, которые могут образовываться только в условиях высоких температур и давлений. При бактериальном происхождении метана образования его гомологов не происходит.

Согласно данным [6], поля струйных газовыделений в Черном море расположены в основном на кромке шельфа и материковом склоне Черного моря, в палеорусле рек Днепр, Дунай, Дон и в приустьевых районах ряда кавказских рек.

Таким образом, можно утверждать, что метан, обнаруженный в газовых выделениях, как на северо-западном шельфе Черного моря, так и на побережье Грузии относится к ископаемому метану глубинного происхождения. Следует отметить, что в соответствии с данными [4], на Черноморском побережье Грузии был обнаружен сопутствующий газ – водород 12 %. Как известно, из-за химической активности, высокого коэффициента диффузии и скорости миграции водород в природных газах обнаруживается редко. Его образование связывают с: 1) разложением воды радиоактивным излучением, 2) разложением воды при высоких температурах при взаимодействии с горными породами, 3) при химической реакции с окислами металлов. Водород образуется и в магматических расплавах при температуре 1200 °С. При обнаружении водорода в



на побережье Грузии были обнаружены коралловидные карбонатные постройки высотой до 1,5 м, как результат работы метанооксиляющих бактерий, которые являются микроаэрофилами, и активно работают только при очень низких концентрациях кислорода от 0,1 до 0,8 мг/л. Однако, согласно данным [17], именно наличие карбонатных построек может быть доказательством анаэробного окисления метана в донных отложениях.

Миграция углеводородных газов из недр Земли для газоносных районов – обычный и закономерный процесс. В результате миграции газа образуется ореол рассеяния залежи, за пределами которого будет лишь газовый фон. Благодаря процессам миграции в толще над залежью, имеются повышенные по сравнению с фоном концентрации мигрирующих газов, так называемые «газовые аномалии». При всей сложности геологического строения многих газовых и нефтяных месторождений, структура, содержащая залежи нефти и газа, всегда будет иметь газовую аномалию. Выявленные методами газовой съемки аномалии бывают обычно двух видов. Первый вид аномалии, когда в зоне залежи наблюдается высокая концентрация углеводорода, которая к периферии снижается до нуля – «прямая аномалия». Второй вид аномалии, кое-где в зоне залежи наблюдается низкая концентрация углеводорода, которая окружена кольцом или полукольцом с более высокой концентрацией, которые тоже затухают по мере удаления от залежей. Это «кольцевые аномалии». На побережье Грузии были обнаружены аномальные эффекты газопроявления. В районе Кобулетти – «прямой аномальный эффект», в районе Батуми – «кольцевой аномальный эффект», что позволяет сделать вывод о наличии газового месторождения в данном регионе.

В [22] было показано, что перенос метана в Черном море является сложным явлением, который для упрощения задачи моделирования разбивается на три более простых процесса.

Первый – перенос метана одиночными пузырьками. Условия для такого переноса существуют в диспергированных сипах, которые являются типичными для мелководья на шельфе моря. Выделения метана в таких условиях характеризуются медленными пульсациями. При этом индуцируемая пузырьками плавучесть, не достаточна для образования метанового факела. На рис.1 представлена гистограмма распределения газовых сипов по глубине, построенная на основании данных из [5]. Видно, что более 50 % газовых сипов залегают на глубинах от 51 до 100 м, а более 80 % – на глубинах 51 – 200 м.

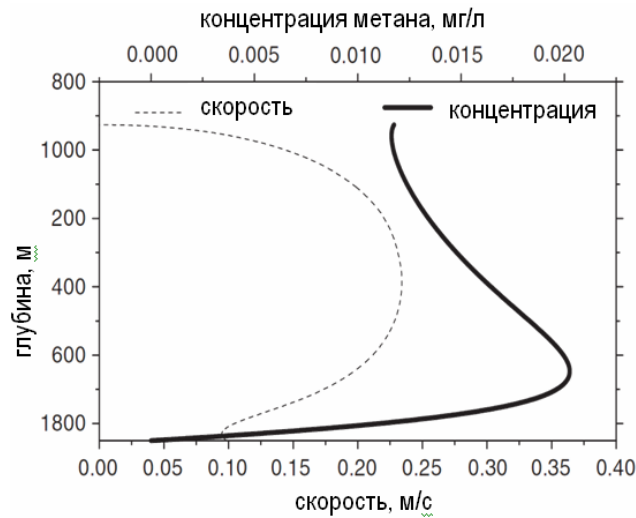


Рис. 3. Результат моделирования скорости подъема метанового факела и концентрации метана в нем [23].

представлен результат моделирования переноса факела с начальным диаметром 100 м, мощностью 50 М/с и диаметром пузырька 10 мм, который зародился на глубине 1850 м. Такой факел метана наблюдался в толще воды до горизонта 900 м в районе грязевого вулкана Двуреченский.

Основными транспортными механизмами переноса метана в глубоководной части моря являются адвекция и турбулентная диффузия. Для моделирования переноса растворенного газа вполне пригодными являются стандартные подходы, развитые в моделях морских экологических систем.

Моделирование вертикального хода концентрации метана осуществлялось в рамках математической модели экосистемы

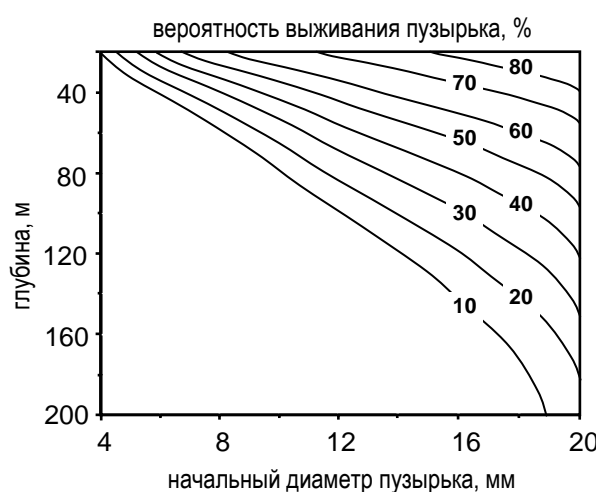


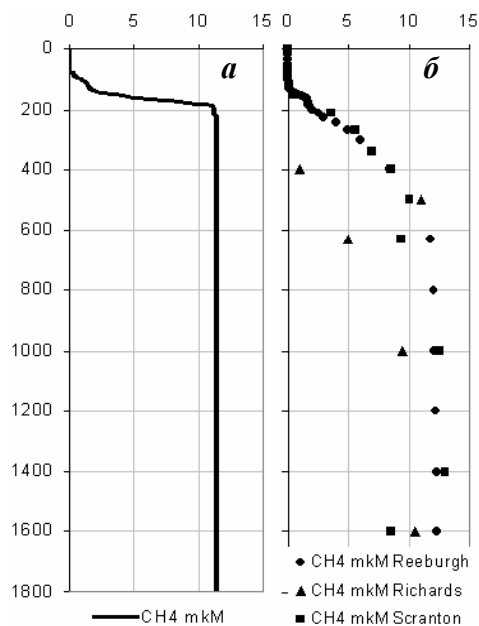
Рис. 2. Зависимость вероятности выживания пузырька от глубины и его начального диаметра.

Эта часть гистограммы хорошо согласуется с расчетами, проведенными в рамках модели переноса одиночного пузырька [23] (рис.2). Видно, что большую вероятность выживания имеют крупные пузырьки, рожденные на малых глубинах. «Хвостовая часть»

гистограммы на рис.1 описывается моделью переноса метанового факела [22]. На рис.3

сероводородной зоны Черного моря [24]. В модели формализовался цикл серы в аксиально-симметричном приближении. К этому циклу были добавлены уравнения, описывающие концентрацию метана и метанооксиляющих бактерий [25].

Уравнения переноса класса адвекция-диффузия-реакция решались относительно концентрации компонент характеристического вектора экосистемы, а



Р и с . 4 . Модельный (а) и экспериментальные [1] (б) профили

именно: углерода взвешенных органических веществ, кислорода, сероводорода, тиосульфатов, молекулярной серы, тионовых бактерий, сульфатредуцирующих бактерий, метана, метанооксиляющих бактерий.

Считалось, что биогенный метан, как и сероводород, образуется в ходе анаэробной деструкции оседающего мертвого органического вещества. Но, в отличие от сероводорода, метаногенез был локализован в анаэробных осадках моря, и в водной толще не происходит. Это позволяло не описывать тонкости данного процесса, и ограничиться заданием потока метана со дна моря. Метан окислялся метанооксиляющими бактериями с использованием в качестве акцептора электронов кислорода, а также

сульфатредукторами с использованием сульфатов. Метанооксиляющие бактерии – микроаэрофилы, сульфатредукторы – облигатные анаэробы.

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 этой модели не учитывалась динамика популяций археобактерий, описанных в [17].

На рис.4 приведены модельный и экспериментальный профили метана в Черном море. Модельный профиль представляет собой стационарное решение, характеризующее некое среднее состояние. *A priori* предполагается отсутствие каких-либо эндогенных (антропогенных, в том числе) источников метана. Источником метана в системе являются анаэробные седименты. Мощность источника составляет $0,5 \text{ гС}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Он достаточно слаб, поэтому концентрация метана у дна составляет $11,4 \text{ мкМ}$. Стационарным источником обеспечивается небольшой положительный вертикальный градиент у дна. Единственным транспортным механизмом в слоях глубже 200 м является турбулентная диффузия, вертикальная и горизонтальная. Затем в слое 160 – 120 м наблюдается резкое уменьшение концентрации метана с 10 до $2,5 \text{ мкМ}$. Вертикальный градиент в этом слое достигает своего максимального значения, равного $0,19 \text{ мкМ}/\text{м}$. Здесь медленно диффундирующий из

глубинных слоев метан окисляется бактериями, которые демонстрируют максимальную биомассу (72 нг/л). Кроме того, на глубине примерно 50 м имеет место мощный пикноклин, который обеспечивает значительную устойчивость слоя и препятствует его вентиляции. Поэтому в слое 0 – 120 м концентрация метана мала (до 0,25 мкМ). Незначительны здесь и вертикальные градиенты. Расчет показал наличие слабого потока метана из водной толщи в атмосферу.

В [1] приведен общий бюджет метана в Черном море и рассмотрены вопросы его глобальной геохимии. По данным [1] количество углерода, задействованного в метановом цикле, составляет 0,5 % от всей первичной продукции. Продукция метана в осадках шельфа и склона (100 – 1500 м) составляет $2,9 \cdot 10^{11}$ молей CH_4 в год. Такой же цифрой оценивается потеря метана в результате окисления его в столбе воды ниже 100 м. По оценкам [1] эвазия в атмосферу составляет $4,1 \cdot 10^9$ молей CH_4 в год. Отток через Босфор составляет $1,9 \cdot 10^6$ молей CH_4 в год. Исследования [1] показали, что осадки шельфа и склона могут быть источниками метана, а глубинные осадки способны потреблять метан из столба воды аналогично сероводороду по данным [18]. По-видимому, подобная ситуация связана с расположением на шельфе и по периферии моря источников первичной продукции.

Бюджет метана в Черном море включает в себя следующие стоки: эвазия в атмосферу, потери через Босфор, потребление глубоководными донными осадками в результате процессов анаэробного окисления, анаэробного окисления в водной толще, а также окисление в пределах аэробной зоны метанооксиляющими микроорганизмами. В свою очередь источниками метана в Черном море являются: продуцирование метана в донных отложениях, поступление метана с пресными водами, в основном со стоком Дуная. Как источник метана в Черном море можно рассматривать метаногидраты, а также газовыделения метана из недр Земли, так называемый эндогенный метан. Проведенное в [26] экспериментальное распределение концентрации метана и скорости его анаэробного окисления с помощью радиоактивных трассеров C^{14} и H^3 показало, что время оборота метана в водной толще составляет величину меньше 20 лет. На этом временном масштабе донные осадки шельфа едва ли могут рассматриваться как единственный источник метана, формирующий его распределение в водной толще. Поскольку метан довольно быстро, как продуцируется, так и окисляется, важны еще такие его источники как метаногидраты и эндогенные выделения метана, в частности, подводный вулканизм. Таким образом, наблюдающиеся в Черном море вертикальные профили метана представляет собой как бы равновесную кривую между продуцированием и потреблением метана. Некий баланс микробиологической продукции и потребления метана в анаэробных осадках и в водной толще Черного моря представлен в недавних работах [26 – 28].

В [29] была высказана гипотеза, что либо в водной толще, либо в зоне контакта вода – дно имеется дополнительный небиогенный источник метана. Таким источником, на наш взгляд, в условиях Черного моря могут быть расположенные на глубинах больше 700 м метаногидраты. По своей

структуре метаногидраты являются очень термодинамически неустойчивыми образованиями. Малейшие изменения температуры или давления у дна могут привести к их разрушению, которое сопровождается высвобождением газообразного метана. Этот высвободившийся в результате тех или иных причин метан и может быть его небιологическим источником, который может анаэробно окисляться в условиях сероводородной зоны, вызывая тем самым наблюдающийся в [28] дисбаланс. Заметим, что особенность метаногидратов заключается в том, что в процессе их образования в результате эндогенных литосферных процессов, они могут одновременно выполнять роль, как источников, так и стоков метана. Выход больших количеств газа метана из недр Земли, безусловно предполагает его частичное поступление как в водную толщу, так и в атмосферу – это источник метана. Одновременно происходит образование метаногидратов, которые как бы депонируют метан в твердую фазу, что при неизменных термодинамических параметрах (температура и давление) может на неопределенное время как бы фиксировать этот газ, являясь при этом его стоком. При этом следует отметить, что процессы образования метаногидратов четко локализованы в пространстве и времени, и определяются, как правило, геологическими временными масштабами.

Одной из составляющих бюджета метана в Черном море является поступление его со стоком рек, в большей степени со стоком реки Дунай. В [27] впервые приведены данные о содержании метана в водах дельты реки Дунай и на северо-западном шельфе Черного моря. Согласно [27], содержание CH_4 в водах дельты Дуная растет до 255 нМ, уменьшаясь в водах открытого моря до 9,1 нМ. Концентрация метана быстро уменьшается с ростом солености. Считается, что уменьшение концентрации метана от эстуария к открытому морю связано с двумя процессами: вентиляцией за счет потери метана в атмосферу и его микробиологического окислением. Таким образом, менее соленые воды Дуная и его дельты являются важным источником метана для черноморской экосистемы и для атмосферы. Вертикальный профиль метана для вод северо-западного шельфа в пределах влияния Дунайских вод показывает более высокие значения в поверхностном слое вод до 250 нМ и резкое его уменьшение в столбе воды до 25 – 30 нМ, хотя в столбе воды не наблюдались восстановительные условия, т.е. маловероятным было протекание процесса АОМ.

В устном сообщении М.В.Иванова (2006 г.) впервые были даны оценки вклада холодных сипов ($7,0 \cdot 10^{10}$ М/год) и грязевых вулканов ($7,8 \cdot 10^{10}$ М/год) в бюджет метана в Черном море. Нами была составлена сводная (по литературным данным) таблица составляющих бюджета метана в Черном море.

Выводы. 1. Показано, что образование метановых газогидратов на дне глубоководной части Черного моря и струйные его газовыделения по периферии бассейна являются составляющими одного глобального процесса – газоотдачи дна Черного моря.

Т а б л и ц а . Бюджет метана в Черном море.

источники	М/год	ссылка
продукция донных осадков шельфа и материкового склона (глубины 100 – 1500 м)	$2,9 \cdot 10^{11}$	[1]
микробиологическая продукция в анаэробных седиментах	$2,77 \cdot 10^{10}$	[28]
холодные метановые сипы	$7,0 \cdot 10^{10}$	(Иванов, 2006)
грязевые вулканы	$7,8 \cdot 10^{10}$	(Иванов, 2006)
микробиологическая продукция в анаэробной водной толще	$6,29 \cdot 10^{11}$	[28]
поступление с водами Дуная	$(6,7 - 11,9) \cdot 10^9$	[27]
всего	$(8,07 - 10,67) \cdot 10^{11}$	
стоки	М/год	
поток из моря в атмосферу	$4,1 \cdot 10^9$	[1]
поток из моря в атмосферу	$4,38 \cdot 10^6$	[22]
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	$7,77 \cdot 10^{11}$	[28]
окисление в водной толще	$3,75 \cdot 10^{12}$	[22]
окисление в седиментах абиссали	$2,3 \cdot 10^7$	[1]
микробиологическое окисление в анаэробных седиментах	$2,47 \cdot 10^8$	[28]
поток, выносимый верхнебосфорским течением	$1,9 \cdot 10^6$	[1]
всего	$(2,94 - 37,5) \cdot 10^{11}$	

2. Анализ существующей к настоящему времени информации по биогенным и эндогенным источникам метана в Черном море показал, что значительную биогеохимическую и экологическую роль играют процессы анаэробного окисления метана (АОМ), обеспечивающие его окисление в пределах анаэробной зоны и предотвращающие его поступление в атмосферу как парникового газа.

3. Перенос метана можно описать тремя модельными механизмами: транспорт одиночного пузырька, метанового факела и адвекционно-диффузионный механизм переноса растворенного газа.

4. Анализ расходных и приходных статей бюджета метана в Черном море показал, что наличие в Черном море интенсивных процессов газоотдачи дна моря не позволяет в настоящее время получить сбалансированный бюджет этого газа в Черном море.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reeburch 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. *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.– Б, №12.– С.13-15.
3. *Шнюков Е.Ф., Посников А.А., Клеменко 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.
4. *Ткешешаивили 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.
5. *Шнюков Е.Ф.* Газогидраты метана в Черном море // *Геология и полезные ископаемые океана.*– 2005.– № 2.– С.41-52.
6. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря.– Л.: Гидрометеиздат, 1975.– 336 с.
7. *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.
8. *Martans C.S., Berner R.A.* Interstitial waters chemistry of anoxic Long Island Sound Sediments. 1. Dissolved gases // *Limnol. and Oceanogr.*– 1977.– 22, № 1.– P.10-25.
9. *Reeburch W.S., Heddle D.T.* Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in fresh water and marine environments // *Limnol. and Oceanogr.*– 1977.– 22, № 1.– P.1-9.
10. *Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И.* Экология водных микроорганизмов.– М.: Наука, 1977.– 288 с.
11. *Флинт М.В., Сажин А.Ф., Зубков М.В., Нестеров А.И.* Биологические процессы на границе кислородной и сероводородной зон // *Практическая экология морских регионов. Черное море.* Под ред. В.П.Кеонджаняна, А.М.Кудина, Ю.В.Терехина. – Киев: Наукова думка, 1990.– С.87-94.
12. *Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Гулин С.Б. и др.* Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газовыделений со дна Черного моря // *Морской экологический журнал.*– 2003.– № 3.– С.5-26.
13. *Леин А.Ю., Пименов Н.В., Саввичев А.С. и др.* Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном сипе в Норвежском море // *Геохимия.*– 2000.– № 3.– С.268-281.
14. *Иванов М.В., Поликарпов Г.Г., Леин А.Ю. и др.* Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря // *Докл. АН СССР.*– 1991.– № 5.– С.1235-1240.
15. *Авгитов А.К.* О связи грязевого вулканизма с деструкцией газогидратов в недрах // *Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное использование ресурсов шельфа.*– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1999.– С.254-259.
16. *Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас.– Киев: Наукова думка, 1986.– 150 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. *Безбородов А.А., Еремеев В.Н.* Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод.– Севастополь: МГИ НАН Украины, 1993.– 298 с.
19. *Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Авилов В.И. и др.* Углеводородные газы / Химия океана. Под ред. М.Е.Виноградова.– М.: Наука, 1979.– т.1.– С.164-175.
20. *Безбородов А.А., Еремеев В.Н.* Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы.– Киев: Наукова думка, 1984.– 191 с.
21. *Рязанов А.К.* Сероводородная зона Черного моря. (Проблемы и перспективы).– Севастополь, 1998.– 122 с.
22. *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. Ed. by Lee Law.– London: Taylor & Francis Group, 2005.– P.423-429.
23. *Любарцев В.Г.* Моделирование газовых пузырьков в морской воде // Моделирование геохимических процессов в морском прибрежном экотоне. Под ред. В.И.Беляева, Е.Е.Совги.– Киев: Наукова думка, 1993.– С.181-190.
24. *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.
25. *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.
26. *Reeburgh W.S., Kessler J.D.* Stable isotope (^{13}C and ^2H) and natural radiocarbon (^{14}C) measurements on the Black Sea water column methane // NATO advanced research workshop on past and present water column anoxia. Sevastopol, Oct. 4-8, 2003.– Sevastopol, 2003.– P.77-78.
27. *Amouroux D., Roberts G., Rapsomanikis S. et al* Biogenic gas (CH_4 , N_2O , 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.
28. *Ivanov M.V., Rusanov I.I., Lein A.Yu. et al* Biogeochemistry of methane cycle in the anaerobic zone of the Black Sea // NATO advanced research workshop on past and present water column anoxia. Sevastopol, Oct. 4-8, 2003.– Sevastopol, 2003.– P.42-43.
29. *Совга Е.Е., Любарцева С.П.* Анализ составляющих бюджета метана в Черном море // Фундаментальные исследования важнейших проблем естественных наук на основе интеграционных процессов в образовании и науке. Севастополь, 19-24 августа 2006.– Севастополь, 2006.– С.143-144.

Материал поступил в редакцию 25.10.2006 г.