

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА
В ПРИЛЕДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ
НА ДРЕЙФУЮЩЕЙ ЛЕДОВОЙ СТАНЦИИ СП-39 (2011–2012 гг.) –
ПОВЫШЕННЫЙ ФОН КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА**

канд. физ.-мат. наук А.П.НАГУРНЫЙ, д-р физ.-мат. наук А.П.МАКШТАС,
нач. ВАЭ В.Т.СОКОЛОВ

ГНЦ РФ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, e-mail: nagurny@aari.ru, maksh@aari.ru, svt@aari.ru

Фоновые значения концентрации метана в приледном слое атмосферы центральной части Северного Ледовитого океана оказались выше концентрации на станциях мониторинга парниковых газов, расположенных на прилегающих частях суши. Отмечается сезонный ход изменения концентрации метана, имеющий характер двух режимов. Один с повышенным фоновым значением во время полярной ночи и второй с пониженным фоновым значением с наступлением полярного дня. В среднемесячных значениях максимум концентрации приходится на март – апрель, достигая значения 1,966 млн⁻¹. В масштабах внутрисуточных изменений концентрации метана на станции «Северный полюс-39» отмечаются изменения на частотах полусуточного прилива и внутренних волн, что свидетельствует о существовании источников метана, расположенных на нижней границе льда и в его толще. Приливные движения воды деформируют морской лед, регулируя газообмен между приледным слоем атмосферы и верхним слоем океана. Предложен ряд механизмов, описывающих природу источников и стоков метана в центральной части Северного Ледовитого океана. Оценка максимально возможного количества метана, поступающего в атмосферу из Северного Ледовитого океана в среднем за год, дает величину 2,7 Мт/год, что составляет 30 % общего количества метана, поступающего в атмосферу из Мирового океана.

Ключевые слова: метан, приледный слой атмосферы, дрейфующая ледовая станция, Северный Ледовитый океан.

ВВЕДЕНИЕ

Последние несколько десятилетий осуществляются регулярные наблюдения за изменчивостью концентрации метана в приземном слое арктической атмосферы на станциях мониторинга парниковых газов, расположенных вблизи Северного Ледовитого океана. Измерения показали наличие значительных сезонных изменений концентраций метана в северной полярной области. Отмечаются эпизодические выбросы метана в нижний слой атмосферы шельфовых морей Лаптева и Восточно-Сибирского величиной 6–8 млн⁻¹ [Шахова и др., 2007; Shahova et al., 2010], а также вблизи материкового склона Северного Ледовитого океана (СЛО) величиной 4 млн⁻¹ [Нагурный, Макштас, 2011]. Источником таких выбросов может быть разрушение газогидратов в зоне трансгрессии арктических вод вдоль побережья СЛО, что подтверждается измерениями растворенного метана в шельфовой зоне арктических морей. Выбросы метана в атмосферу в области материкового склона СЛО могут

быть связаны с эрозией осадочных пород, содержащих газогидраты. Например, в результате действия мутьевых (аналог селевых) потоков, вызванных неустойчивостью склоновых течений, а также геологической активностью в зоне больших перепадов глубин. В настоящей статье представлены результаты измерений концентрации метана, проведенных на дрейфующей ледовой станции СП-39 в 2011–2012 гг. в центральной части СЛО и осуществленных с помощью более точного измерительного прибора, чем тот, что использовался ранее на станции СП-36 в 2009–2010 гг. [Нагурный, Макштас, 2011].

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для измерения концентраций метана в приледном атмосферном воздухе применялся газоанализатор метана HORIBA «АРНА-370». Это углеводородный монитор, использующий селективный метод сгорания и метод пламенной водородной ионизации. Когда углеводороды поступают в зону пламени горящего водорода, из-за высокой температуры в зоне горения ионизируются атомы углеводородов. Если в течение этого времени на двух электродах, расположенных в зоне пламени, создается постоянное напряжение, то между ними протекает ионный ток, величина которого пропорциональна количеству углеводородных ионов. Этот ток пропускается через высокоомный резистор, на котором измеряется напряжение, эквивалентное общей концентрации углеводорода. В «АРНА-370» перед измерениями метана выполняется фильтрация всех неметановых углеводородов (этан, бутан, пропан).

Таблица 1

Основные технические характеристики прибора «АРНА-370»

Предел обнаружения	0,022 млн ⁻¹
Линейность	±1 % от полной шкалы прибора
Дрейф нуля	меньше порога чувствительности в сутки на нижнем диапазоне
Время отклика	в пределах 60 с на нижнем диапазоне
Скорость потока образца газа	0,9 л/мин

«АРНА-370» является прибором, для работы которого необходим генератор водорода, в качестве которого использовался DBS «Hydrogen Generator PGH2 100». Прибор градуировался поверочным газом (азот плюс метан), содержащим метан концентрацией в 9,1 млн⁻¹. Данный поверочный газ соответствовал технологическому регламенту 6-16-2956-92. Паспорт № 12901 на поверочную газовую смесь был выдан ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Также осуществлялась калибровка газом с нулевой концентрацией метана. Как видно из табл. 1, предел обнаружения равен утроенному значению среднеквадратического отклонения в течение периода регистрации и осреднения, что соответствует точности определения концентрации в интервале ± 0,0144 млн⁻¹ с вероятностью 95 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

Ледовая станция «Северный полюс-39» дрейфовала над западной частью Канадской котловины вблизи поднятия Альфа, смещаясь в направлении острова Элмери (Канада), не достигая материкового склона Канадского шельфа. С момента открытия станции (30 сентября 2011 г.) общий дрейф составил 1730 км, генеральный дрейф 570 км. В течение дрейфа станция не покидала центральной части СЛО.

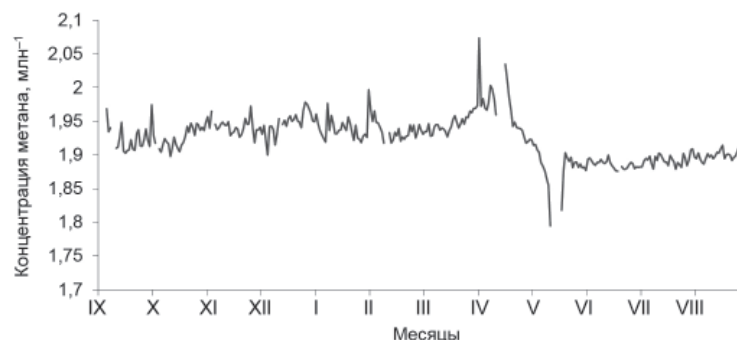


Рис 1. Среднесуточные значения концентрации метана в приледном слое атмосферы на ледовой дрейфующей станции «Северный полюс-39» в период с 01.10.2011 по 07.09.2012.

Регулярные наблюдения концентрации метана проводились в период с 01.10.2011 по 07.09.2012 в непрерывном режиме с минимальным периодом осреднения 3 минуты. Забор атмосферного воздуха производился в пяти метрах от метеорологической лаборатории на высоте 1,5 м. Общее количество дней наблюдений – 332. На рис. 1 представлены среднесуточные значения концентрации метана за весь период наблюдений.

Максимальное значение концентрации метана по данным трехминутного осреднения было зафиксировано 1.05.2012 и составило 2,032 млн⁻¹. Минимальное значение концентрации наблюдалось 31.05.2012 и составило 1,685 млн⁻¹. Среднее значение концентрации метана в приледном слое за весь период наблюдений – 1,925 млн⁻¹.

Как видно из рис. 1, можно выделить два режима фонового значения метана. Первый, с высоким значением концентрации (1,940 млн⁻¹), соответствует времени полярной ночи (с ноября по март), а второй с меньшим значением концентрации (1,893 млн⁻¹) соответствует полярному дню (с мая по сентябрь). Переход от одного режима к другому занимает один месяц – с середины апреля по середину мая. Разность этих фоновых значений составляет 47 млрд⁻¹.

Анализ внутрисуточных изменений показал, что наблюдаются колебания с периодом, близким к полусуточному приливу (рис. 2а), а также его гармоники с шестичасовым периодом (рис. 2б). Размах изменения концентрации метана на частоте полусуточного прилива достигает значения 40 млрд⁻¹. Для оценки присутствия океанических приливов в момент их проявления в изменчивости концентрации метана использовались данные GPS-наблюдения за координатами движения станции (при этом предполагается, что дрейф станции отслеживает движение вод). Анализ данных подтверждает присутствие полусуточного прилива в случае, представленном на рис. 2а, и наличие шестичасовой гармоники в случае, представленном на рис. 2б. На рис. 2б отмечаются более короткие колебания с периодом 20 минут, что характерно для внутренних волн, распространяющихся в верхнем распресненном слое СЛО. Этот слой хорошо развит в летнее время, когда тает морской лед. На станции СП-39 лед начал интенсивно таять в начале июня. В это время температура воздуха приняла устойчивое значение – 0 °С. Колебания воды различных масштабов вызывают деформации морского льда, что способствует развитию трещин, разводий, каналов в ледовом покрове, облегчая или затрудняя (при сжатии льда) газообмен между приледным слоем атмосферы, верхним слоем воды и нижней границей морского льда.

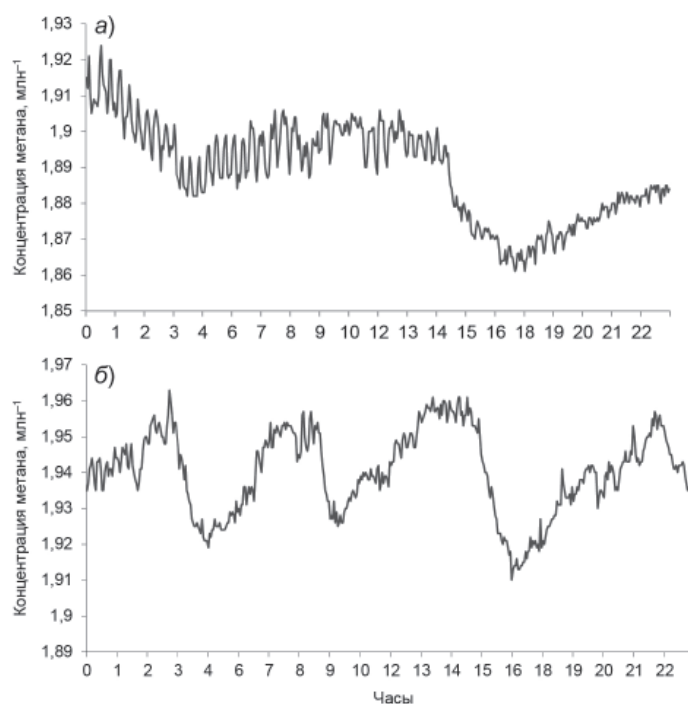


Рис. 2. Внутрисуточные изменения концентрации метана в приледном слое атмосферы на дрейфующей станции «Северный полюс-39»: *а* – 20.06.2012 г.; *б* – 07.04.2012 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Проявление колебаний концентрации метана в приледном слое атмосферы на частоте океанических приливов и внутренних волн верхнего слоя океана свидетельствует о том, что источники метана находятся вблизи нижней границы ледяного покрова и в самом льду и не связаны с возможной атмосферной адвекцией метана с континента и островов, прилегающих к СЛО.

Сравнение внутрigoдовой изменчивости среднемесячных значений концентрации метана за 2012 г. на станциях мониторинга парниковых газов (www.esrl.noaa.gov), расположенных вблизи СЛО, с данными измерений на дрейфующей ледовой станции СП-39 показало (рис. 3), что все среднемесячные значения концентрации метана на станциях мониторинга меньше, чем на дрейфующей станции. Для наглядности сезонного хода на станции СП-39 были представлены данные (октябрь, ноябрь и декабрь) за 2011 г. (см. рис. 3). На станции Барроу отмечаются значения концентрации метана, наиболее близкие к соответствующим величинам, измеренным на дрейфующей станции, но и они оказались меньше для всех среднемесячных значений. В момент максимума концентрации метана на ледовой станции превышение концентрации относительно станции Барроу составило 60 млрд^{-1} в среднемесячных величинах. На всех станциях мониторинга и особенно на дрейфующей станции в центральной части СЛО прослеживается сезонный ход с максимумом размаха среднемесячных величин на станции СП-39 величиной 79 млрд^{-1} .

Этот результат можно объяснить существованием источников метана в верхнем слое воды и на нижней границе морского льда, а также в самой толще льда. Адвекция

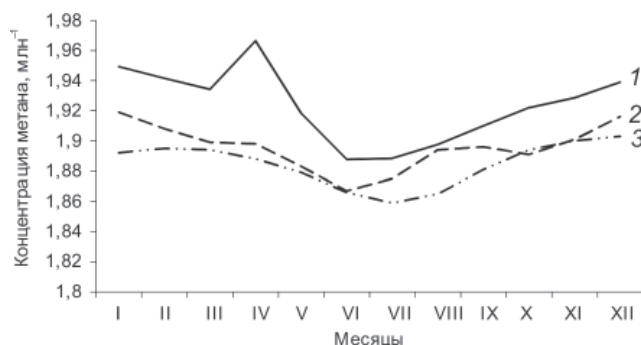


Рис. 3. Изменение среднемесячных значений концентрации метана в приледном слое атмосферы на дрейфующей станции «Северный полюс-39» (сплошная, верхняя кривая), Барроу (пунктир, средняя кривая), Цепелин (пунктир с точкой, нижняя кривая).

метана в пограничном слое атмосферы, в данном случае, может быть направлена только в сторону континентов, окружающих СЛО, по крайней мере, на среднемесячных и среднегодовых масштабах осреднения.

Возникает вопрос: какова природа этих источников? Возможно, что эти источники связаны с геологической активностью дна и глубоководных хребтов или разрушением газогидратов на дне океана. Опыт измерений концентрации метана в Восточно-Сибирском море, море Лаптевых и на дрейфующей станции СП-36 [Шахова и др., 2007; Нагурный, Макштас, 2011] показал, что эти источники генерируют выбросы метана амплитудой 4–8 млн⁻¹. Эти выбросы носят характер импульсов и не связаны непосредственно с устойчивым повышением фонового значения концентрации метана в центральной части СЛО с хорошо выраженным сезонным ходом (рис. 3). Для геологических факторов, так же как и для океанической адвекции растворенного метана, сезонный ход не является типичным.

Одним из возможных факторов, способных объяснить особенности изменения концентрации метана в центральной части СЛО, является биологическая активность в морском ледяном покрове [Савичев и др., 2001; Мельников, 2005; Леин, Иванов, 2009]. Биологическая активность в морском льду наблюдалась давно, но о ее масштабах в целом для СЛО известно немного. Особенно большой продуктивностью обладают так называемые инфильтрационные льды, которые имеют небольшую толщину и подвержены большой сезонной изменчивости. В таких льдах, притопленных снежным покровом, морская вода поднимается по капиллярам и трещинам к границе лед–снег. Здесь, в условиях, когда фотосинтез еще не закончился, а температура близка к 0 °С, образуется большое количество водорослей (бурые льды), масса которых намного превышает массу биологических продуктов в подледном слое [Мельников, 2005]. Современные исследования, проводимые на основе непосредственных погружений к нижней поверхности морского льда и подробного гидрохимического анализа вод (для оценки условий развития различных форм микрофлоры и микрофауны, т.е. наличия растворенного кремния, фосфора, кислорода и т.п.), дают основание предполагать существование значительной биологической продуктивности. Причем отмечается ее увеличение в последнее время, вследствие потепления Арктики и уменьшения средней толщины морского льда [Мельников, 2005; Нагурный, 2009].

В полярную ночь на нижней границе морского льда и в его толще, т.е. в условиях дефицита растворенного кислорода и отсутствия фотосинтеза, преобладают процессы микробной генерации метана, в то время как процессы микробного окисления ослаблены. Происходит нечто зеркальное сибирским озерам и болотам, когда роль дна играет нижняя граница морского льда. Росту концентрации метана может способствовать устойчивая стратификация пограничного слоя полярной атмосферы, достигающая максимума в марте [Nagurny, 1995]. Развитый инверсионный пограничный слой ослабляет вертикальное перемешивание метана. Для исследования термической структуры нижнего километрового слоя атмосферы на станции СП-39 использовался метеорологический температурный профилемер МТП-5Р. Анализ профилей температуры показал [Научно-технический отчет, 2012], что инверсионный слой постоянно присутствовал в холодный период времени, периодически усиливаясь или ослабляясь. Его высота составляла от ста до восьмисот метров. Летом, в результате радиационного прогрева подстилающей поверхности, инверсий практически не наблюдалось.

С наступлением полярного дня (апрель) начинают действовать процессы фотосинтеза. Также, благодаря насыщению верхнего слоя океана талыми водами, обогащенными кислородом, усиливаются процессы подледной микробной метанотрофии. Следует отметить, что в Мировом океане более 80 % метана окисляется микроорганизмами [Леин, Иванов, 2009]. В экспериментах с радиоактивным метаном в природных экосистемах микробный процесс окисления метана происходит при температурах, близких к 0 °С, т.е. температуре таяния поверхности льда [Леин, Иванов, 2009]. Появление больших участков открытой воды в летний сезон усиливает процессы поглощения метана из атмосферы. Поглощение происходит распресненными талыми водами, которые не могут быть изначально насыщены метаном по природе своего происхождения.

Сток метана происходит и в приледном слое атмосферы в результате фотохимических процессов, которые особенно активизируются в присутствии прямых солнечных лучей. Не обладая высокой реактивной способностью, молекулы метана взаимодействуют с активными молекулами гидроксила ОН, атомами возбужденного кислорода и атомами галогенов Cl, Br и др. в реакции замещения углерода в молекуле метана [Кароль, Киселев, 2004]. Избыток галогенов характерен для верхних слоев океана с его высокой соленостью и биологическими продуктами. Атомы галогенов неизбежно попадают в приледный слой атмосферы при деформациях льда и обрушении ветровых волн на открытых участках воды [Нагурный, 1989]. Если иметь в виду резкий переход в режиме изменения концентрации метана (рис. 1), когда падение концентрации начинается с началом полярного дня, но раньше времени интенсивного таяния морского ледяного покрова (июнь), то следует признать важность фотохимических процессов в балансе изменения количества метана в приледном слое атмосферы. Необходимо учитывать также, что при низком расположении солнца над ледяным покровом с очень высоким альбедо интенсивность коротковолновой радиации может быстро возрастать (переоблучение пограничного слоя атмосферы).

В результате процессов микробного окисления метана выделяется много тепла (814 кДж на моль O₂), так что летом, когда эти процессы наиболее значительны, тепло может расходоваться на таяние морского льда, влияя на его толщину и изменяя как сроки начала его таяния, так и его образования.

Можно попытаться оценить количество метана, поступающего в атмосферу в пределах площади морского ледового покрова СЛО в среднегодовом масштабе. Если допустить, что превышение среднегодового значения концентрации метана в СП-39 (1925 млрд^{-1}) относительно концентрации среднегодового значения на ближайшей станции на суше – Барроу (1896 млрд^{-1}) обусловлено генерацией метана из СЛО, то соответствующая величина превышения (разность среднегодовых величин $29 \text{ млрд}^{-1}/\text{год}$) дает количественную оценку интенсивности поступления метана из СЛО в год. Поскольку концентрация газа, выраженная в единицах (млрд^{-1}), является отношением смеси (т.е. на каждый миллиард частиц воздуха приходится 29 молекул метана), то, зная массу атмосферы над среднегодовой площадью морского льда, можно определить массу метана, эквивалентную превышению его концентрации за весь среднегодовой цикл. Среднегодовая площадь морского льда СЛО в 2012 г. равна примерно $9 \cdot 10^6 \text{ км}^2$, тогда соответствующая масса атмосферы над ней составит $9,351585 \cdot 10^{13} \text{ т}$. Эта масса, разделенная на миллиард и умноженная на 29, дает оценку количества метана величиной $2,7 \text{ Мт/год}$. При этом использовалось предположение о том, что концентрация метана, измеренная в приледном слое атмосферы, сохраняется в целом для всей атмосферы над СЛО, что представляется не совсем корректным для малых временных масштабов. Но для среднегодового периода, благодаря длительному макротурбулентному перемешиванию, это допущение возможно. Полученную величину следует считать верхней (максимальной) оценкой поступления количества метана из СЛО. Она является довольно внушительной, если учесть, что весь Мировой океан поставляет метан в атмосферу в количестве 10 Мт/год [Кароль, Киселев, 2004]. Таким образом, можно предположить, что морской лед, как плавающая платформа, в которой находится значительное количество биомассы, является важным источником метана в общем балансе его генерации из Мирового океана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фоновые значения концентрации метана в приледном слое атмосферы центральной части Северного Ледовитого океана оказались выше концентрации на станциях мониторинга парниковых газов, расположенных на прилегающих частях суши.

Отмечается сезонный ход изменения концентрации метана, имеющий характер двух режимов. Один с повышенным фоновым значением во время полярной ночи и второй с пониженным фоновым значением с наступлением полярного дня. Переход от одного режима к другому осуществляется сравнительно быстро (апрель–май).

Максимум значения концентрации метана при трехминутном осреднении ($2,032 \text{ млн}^{-1}$) наблюдался 1.05.2012. В среднемесячных значениях максимум концентрации приходится на март–апрель, достигая значения $1,966 \text{ млн}^{-1}$.

В масштабах внутрисуточных изменений концентрации метана на станции «Северный полюс-39» отмечаются изменения на частотах полусуточного прилива и внутренних волн в верхнем слое океана. Это может свидетельствовать о существовании приледных источников метана, а также источников, расположенных на нижней границе льда и в его толще. Приливные движения воды деформируют морской лед, регулируя газообмен между приледным слоем атмосферы и океаном.

Предложен ряд механизмов, описывающих природу источников и стоков метана в центральной части Северного Ледовитого океана. К ним относятся генерация метана с помощью микроорганизмов, содержащихся в толще морского льда и на его нижней границе. Этот процесс преобладает в период полярной ночи. Стоковые про-

цессы связаны с фотохимическим разрушением метана в приледном слое атмосферы, микробной метанотрофией (окислением) во льду и верхнем слое воды, а также поглощением метана из атмосферы, распресненными тальми водами. Стоковые процессы усиливаются преимущественно в период полярного дня.

Оценка максимально возможного количества метана, поступающего в атмосферу из Северного Ледовитого океана в среднем за год, благодаря биопродуктивности морского льда и подледного слоя воды, а также, возможно, других источников (газогидраты, геологическая активность), дает величину 2,7 Мт/год, что составляет, примерно, 30 % общего количества метана, поступающего в атмосферу из Мирового океана.

Авторы выражают признательность метеорологам ледовой дрейфующей станции «Северный полюс-39» С.В.Гуцину, И.И.Разинкову и В.Ю.Кустову за техническое обслуживание прибора и качественные наблюдения, проделанные в сложных условиях ледового дрейфа и полярной ночи. Авторы благодарны также сотруднику Арктического и антарктического научно-исследовательского института Г.Н.Войнову за проведение расчетов приливных характеристик по данным измерения координат станции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кароль И.Л., Киселев А.А. Атмосферный метан и глобальный климат // Природа. 2004. № 7. С. 47–52.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Мельников И.А. Экосистемы морского льда и верхнего слоя океана в условиях глобальных изменений в Арктике // Биология моря. 2005. Т. 30. Вып. 1. С. 3–10.
- Нагурный А.П. Деформации морского льда как источник приледного аэрозоля по данным экспедиции на атомном ледоколе «Сибирь» (май–июнь, 1987 г.) // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 3. С. 582–584.
- Нагурный А.П., Макитас А.П. Измерение выбросов метана в приледный слой атмосферы на дрейфующей ледовой станции «Северный полюс-36» // Проблемы Арктики и Антарктики. 2011. № 1 (87). С. 22–28.
- Нагурный А.П. Климатические тенденции в изменении толщины многолетнего морского льда в Арктическом бассейне (1970–2005 гг.) // Метеорология и гидрология. 2009. № 9. С. 72–78.
- Научно-технический отчет о работе научно-исследовательской дрейфующей станции «Северный полюс-39» (октябрь 2011 – сентябрь 2012 г.) / Под ред. В.Т.Соколова. СПб., 2012. С. 17–185.
- Савичев А.С., Русанов И.И., Мицкевич И.Н., Байрамов И.Т., Леин А.Ю., Лисицин А.П. Особенности биохимических процессов кругооборота углерода в водной толще, донных осадках, ледовом и снеговом покрове Баренцева моря // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный Мир, 2001. С. 394–409.
- Шахова Н.Е., Семилетов И.П., Салюк А.Н., Бельчева Н.Н., Космач Д.А. Аномалии метана на шельфе Арктических морей России // Исследования морских экосистем и биоресурсов / Под ред. В.П.Челомина. М.: Наука, 2007. Кн. 2. С. 353–364.
- Nagurny A.P. Space-time distribution of temperature inversions in the Arctic atmospheric boundary layer // Annales Geophysical. 1995. Vol. 13. P. 1087–1092.
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf // Science. 2010. Vol. 327. P. 1246–1250.

A.P.NAGURNY, A.P.MAKSHTAS, V.T.SOKOLOV

**MEASUREMENT OF THE CONCENTRATION OF METHANE
IN THE UNDER-ICE LAYER OF THE ATMOSPHERE
ON A DRIFTING ICE STATION “NORTH POLE-39” (2011–2012 y.) –
INCREASED BACKGROUND CONCENTRATIONS OF METHANE**

The background concentrations of methane in the under-ice layer of the atmosphere of the central part of the Arctic Ocean were higher concentrations at the monitoring stations of greenhouse gas emissions, located on the adjacent parts of the land. Marked seasonal variation of the concentration of methane, which has the nature of the two regimes. One with a high background value during the polar night and the second with low background value with the onset of the polar day. In the scale of daily changes in the concentration of methane in the station “North Pole-39” marked changes in the frequencies of the semi-diurnal tide and internal waves which indicates the existence of under-ice methane sources and sources located at the lower border of ice and its thickness. The tidal movement of the water deforms sea ice, adjusting the exchange of gases between the atmosphere and the under-ice layer of the Arctic Ocean. A number of mechanisms that describe the nature of the sources and sinks of methane in the central part of the Arctic Ocean. Estimate the maximum possible amount of methane released into the atmosphere from the Arctic Ocean to the average for the year; gives a value of 2,7 Mt / year; about 30 % of the total amount of methane to the atmosphere of the oceans.

Keywords: methane, background layer of the atmosphere, ice drifting station, Arctic ocean.