



УДК 551.463.2:547.211

© 2007

Ю. Г. Артемов, член-корреспондент НАН України **В. Н. Егоров**,
академик НАН України **Г. Г. Поликарпов**, **С. Б. Гулин**

Эмиссия метана в гидро- и атмосфере струйными газовыделениями в районе палеодельты р. Днепр в Черном море

To estimate the methane flux from natural gas bubble streams (seepages), a combined approach including a detailed echo survey of the investigated area and the data analysis with the use of specialized software, GIS technique, and mathematic simulation is applied. A precise location map of methane seepages in the Dnieper paleodelta region is obtained. In total, 2200 seepages were identified on the investigated area of 387.1 km². They release 16.74 · 10⁶ m³ at the atmospheric pressure (STP) or 12.0 · 10⁻³ teragram of methane a year. The statistical distribution of individual seepage methane flux rates conforms to the lognormal law. We found that 1.9% of methane from gas bubble streams reaches the atmosphere in the gas phase, while 98.1% dissolves in the water column. Thus, the most part of methane remains in sea water and enters into the physical, chemical, and biological transformation processes of carbon-containing compounds.

В соответствии с данными многолетнего мониторинга в Черном море, проводимого сотрудниками ИнБЮМ НАН Украины на НИС “Профессор Водяницкий” при использовании гидроакустического метода, струйные метановые газовыделения со дна Черного моря приурочены к устьевым участкам рек, кромке шельфа, материковому склону, а также к районам проявления грязевого вулканизма [1]. По частоте встречаемости струйных газовыделений акватория палеорула р. Днепр представляет собой один из наиболее активных районов в Черном море. Первое сообщение об обнаружении выходов струй газа в этом районе было сделано в 1989 г. [2], согласно результатам исследований в 28 рейсе НИС “Профессор Водяницкий”. В дальнейшем палеодельта р. Днепр послужила полигоном для многочисленных исследований, связанных с явлением струйных газовыделений, среди которых следует отметить: анализ локализации, пространственного распределения и экологической роли выходов струйного газа [1, 3–5]; изучение геологических условий формирования газовых источников [6, 7] и механизмов бактериального окисления метана в условиях сероводородного заражения вод [8–10]; оценка возраста и определение генезиса метана в Черном море [11, 12]. Цель наших исследований состояла в оценке уровня эмиссии метана струйными газовыделениями в этом районе Черного моря.

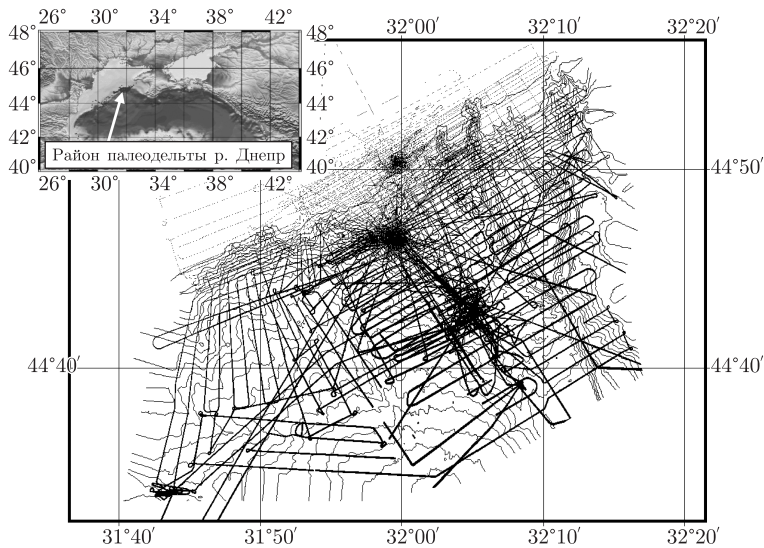


Рис. 1. Маршрут судна в районе работ

Исследования выполнены на материале, полученном в ходе детальной гидроакустической съемки в северо-западной части Черного моря в 58-м (2003 г) и 60-м (2004 г) научных рейсах НИС “Профессор Водяницкий” в рамках проекта ЕС “ContRibution of high-Intensity gas seeps in the Black Sea to Methane Emission to the Atmosphere (CRIMEA)” (рис. 1).

Эхосъемка выполнялась калиброванным научным эхолотом SIMRAD EK-500, оборудованным двумя подкильными антеннами (с расщепленным лучом 38 кГц, номинальная ширина диаграммы направленности 6.7° на уровне -3 дБ) и 120 кГц (ширина диаграммы направленности 9.4°), прецизионными измерительными каналами, встроенной микро-ЭВМ, устройствами отображения эхограмм в реальном масштабе времени и каналами связи для передачи данных. Результаты измерения параметров акустического сигнала (отсчеты огибающей и фазы), а также показания спутниковой навигационной системы FURUNO GP-80 регистрировались в цифровой форме на выходе высокоскоростной линии ETHERNET и обрабатывались на удаленной ЭВМ по адаптированным для изучения струйных газовыделений алгоритмам [13].

Применение комплексного подхода к сбору и анализу акустических данных с использованием специализированного программного обеспечения, технологии ГИС и методов математического моделирования, позволило нам оценить поток газообразного метана в водный столб и атмосферу в исследованном районе на основе статистических характеристик распределения индивидуальных потоков метана от струйных газовыделений. Мы рассматривали струйные газовыделения, состоящие из собственно участка выхода газа на морском дне (сипа) и газового факела над сипом, образованного поднимающимися в водном столбе пузырьками. С активными струйными газовыделениями связаны три составляющие потока газообразного метана:

начальный поток Φ_0 , определяющий поступление метана с пузырьками из дна в водный столб;

распределенный поток Φ_w в водный столб от газового факела, возникающий вследствие газообмена пузырьков с окружающей водой по мере их подъема по направлению к поверхности моря;

поток метана в атмосферу Φ_a , создаваемый достигшими поверхности моря пузырьками, так что

$$\Phi_0 = \Phi_w + \Phi_a. \quad (1)$$

При расчете потока метана мы исходили из гипотезы о линейной зависимости между составляющими потока (1) и продуктивностью сипа N (1/м) — комбинированным параметром, характеризующим частоту поступления газовых пузырьков в водный столб и численно равным количеству газовых пузырьков, содержащихся в придонном слое водного столба толщиной 1 м над сипом. Действительно, если Δt — средний период времени между моментами отрыва пузырьков от дна и s_0 — средняя начальная скорость подъема пузырьков, то среднее расстояние между пузырьками в тонком придонном слое составляет $\Delta h = s_0 \Delta t$, а оценкой Δh может служить отношение толщины придонного слоя к N , поэтому $N = 1/s_0 \Delta t$. Соответственно, для сипа продуктивностью N оценки составляющих потока метана могут быть выражены следующими соотношениями:

$$\Phi_0 = N \overline{s_0 m_0}, \quad (2)$$

$$\Phi_w = N \int_0^{H_0} \overline{s(h)} \frac{\partial \overline{m(h)}}{\partial h} dh, \quad (3)$$

$$\Phi_a = \Phi_0 - \Phi_w, \quad (4)$$

где $\overline{s_0}$ — средняя начальная скорость подъема пузырьков в водном столбе; $\overline{m_0}$ — среднее начальное содержание метана в пузырьках; $\overline{s(h)}$ — средняя скорость подъема пузырьков в зависимости от глубины; $\partial \overline{m(h)}/\partial h$ — среднее изменение содержания метана в пузырьках в зависимости от глубины.

Продуктивность сипов N определялась по данным акустических измерений в тонком придонном слое водного столба в соответствии с точечной моделью рассеяния звука:

$$N \overline{\sigma}_{bs} = \frac{s_v r^2 \Psi}{\overline{G}^2(a_s, f_s)}, \quad (5)$$

где $\overline{\sigma}_{bs}$ — среднее сечение обратного рассеяния пузырьков в озвученном объеме; s_v — коэффициент обратного объемного рассеяния; Ψ — эквивалентный угол диаграммы направленности антенны; $\overline{G}^2(a_s, f_s)$ — средняя чувствительность антенного преобразователя в направлении на сип как функция углового отклонения от оси антенны с расщепленным лучом a_s и f_s поперек и вдоль судна соответственно; r — расстояние до сипа.

Применение модели (5) предполагает пространственное разрешение сипов лучом эхолота, при котором в озвученном объеме находится не более одного факела. Это предположение согласуется с нашими акустическими наблюдениями и данными визуального обследования сипов с борта подводной лодки “Бентос” [9] и обитаемого исследовательского аппарата “Jago” [10], показавшими, что выходы струйного газа представляют собой пространственно разделенные компактные участки морского дна площадью от десятков квадратных сантиметров до метров.

При малых размерах струйных газовыделений регистрация каждого газового факела гидроакустическим прибором происходит в течение короткого периода времени даже при

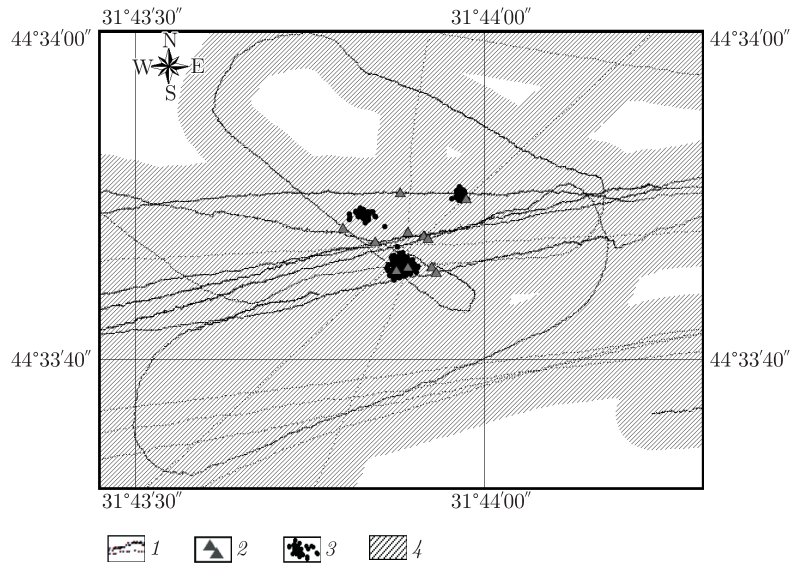


Рис. 2. Определение уточненных координат сипов.

1 — Маршрут судна; 2 — координаты судна (lat_0, lon_0), считанные с показаний GPS при пересечении факелами луча антенны эхолота на различных галсах судна; 3 — координаты струйных газовыделений (lat, lon); 4 — область акустического покрытия, рассчитанная ArcViewTM как непересекающаяся буферная зона вокруг маршрута судна с учетом эффективной ширины диаграммы направленности антенны эхолота

средней скорости судна (4–5 узлов), что ограничивает возможность получения репрезентативных статистических выборок для оценки продуктивности локальных сипов на одиночном галсе. Однако объединение данных различных галсов, выполненных в разное время с разных направлений и скоростью, позволило нам увеличить длину статистических рядов. Всего было произведено более чем 2000000 результативных зондирующих посылок эхолота, озвучивших тот или иной факел. Анализ информации, содержащейся в обратном акустическом сигнале, выполнялся с применением геоинформационной системы (ГИС) ArcViewTM 3.3. Для этого измерения s_v маркировались координатами сипа (lat, lon), рассчитанными по показаниям GPS (lat_0, lon_0) с учетом углов отклонения сипа от оси антенны эхолота a_s и f_s , и проецировались на планшет ГИС. При этом данные, относящиеся к одному и тому же сипу, группировались на планшете в кластер, указывающий на местоположение этого сипа. Значения s_v в оценках продуктивности сипов (5) получались осреднением по соответствующему кластеру. Количество и координаты центров кластеров служили оценками реальной численности и пространственного распределения струйных газовыделений в исследованном районе (рис. 2).

Величина $\bar{\sigma}_{bs}$ в (5) определялась по данным прямых измерений абсолютных значений сечения обратного рассеяния пузырьков в придонном слое с использованием антенны с расщепленным лучом. По этим же показателям оценивалось размерное распределение начальных размеров пузырьков в струйных газовыделениях, согласно упрощенной формуле:

$$d_0 \approx 2000\sqrt{\sigma_{bs}}, \quad (6)$$

где d_0 — диаметр пузырька, мм.

Содержание метана и скорость движения пузырьков в зависимости от высоты их подъема над дном оценивались с помощью математической модели пузырька. Разработанная на-

ми модель основана на уравнении состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса и отображает реакцию пузырька на изменение гидростатического давления и параметров водной среды вследствие подъема пузырька, на процессы газообмена, а также адсорбции контаминантов. В нашей модели параметризация перехода пузырька из “чистого” состояния в “грязное” производится в зависимости от размеров “жесткого” сферического сегмента, который формируется в результате перемещения молекул поверхностно активных веществ набегающим потоком в нижнюю часть пузырька и вызывает эффект Марангони [14].

При прогонах модели начальный состав газа в пузырьках предполагался различным у сипов, расположенных на глубинах выше и ниже изобаты 140 м, приближенно, соответствующей границе сероводородного слоя. Для мелководных сипов моделировалось содержание в пузырьке CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , а для глубоководных — CH_4 , N_2 , He , Ar , причем в обоих случаях начальное содержание метана задавалось на уровне 99% в соответствии с данными из литературных источников [8–11].

Общая площадь морского дна, просканированного лучом эхолота в исследованном районе, составила 381,5 км². Всего по эхограммам было детектировано 2875 газовых факелов, часть из которых относились к одним и тем же сипам (см. рис. 2). В результате анализа данных с применением ГИС идентифицировано 2200 локальных участков выхода струйного газа, расположенных на глубинах 66,0–832,3 м. Оценки индивидуальных потоков метана были получены, согласно уравнениям (2)–(4), для 811 сипов, пространственно разрешенных эхолотом (рис. 3).

Квантильные графики (рис. 3) указывают на близкое к логнормальному статистическое распределение индивидуальных потоков метана, что может быть использовано для экстраполяции оценок потоков метана от струйных газовыделений на большие площади морского дна.

Наши расчеты показывают, что подавляющее количество газообразного метана, поступающего с пузырьками из дна, эмитирует в водный столб. Переносимый пузырьками метан достигает поверхности моря лишь от сипов, расположенных на глубинах менее 262 м, причем зависимость отношения Φ_a/Φ_0 от глубины морского дна может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_0} \approx \frac{30,5}{1 + (\text{Глубина}/121, 2)^{7,6}}, \quad 60 \leq \text{Глубина} \leq 262, \quad (7)$$

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_0} = 0, \quad \text{Глубина} > 262.$$

Используя данные, представленные на рис. 3 и уравнение (7), мы оценили общий поток метана от всех зарегистрированных в районе исследований 2200 сипов.

Сводка полученных оценок индивидуальных начальных потоков метана Φ_0 и потоков в атмосферу Φ_a по исследованному району приведена в табл. 1, а на рис. 4 представлена карта пространственного распределения сипов.

По нашим оценкам, 98,1% начального потока метана Φ_0 проникает через стенки газовых пузырьков в водный столб. Из 2200 сипов, обнаруженных в исследованном районе, 1387 (или 63%) доставляют газообразный метан к поверхности моря. Однако суммарный поток Φ_a этих сипов существенно меньше начального потока — $0,32 \cdot 10^6$ м³/год, или $0,23 \cdot 10^{-3}$ Тг/год, что составляет 1,9% всего количества газообразного метана, выделяемого струйными газовыделениями.

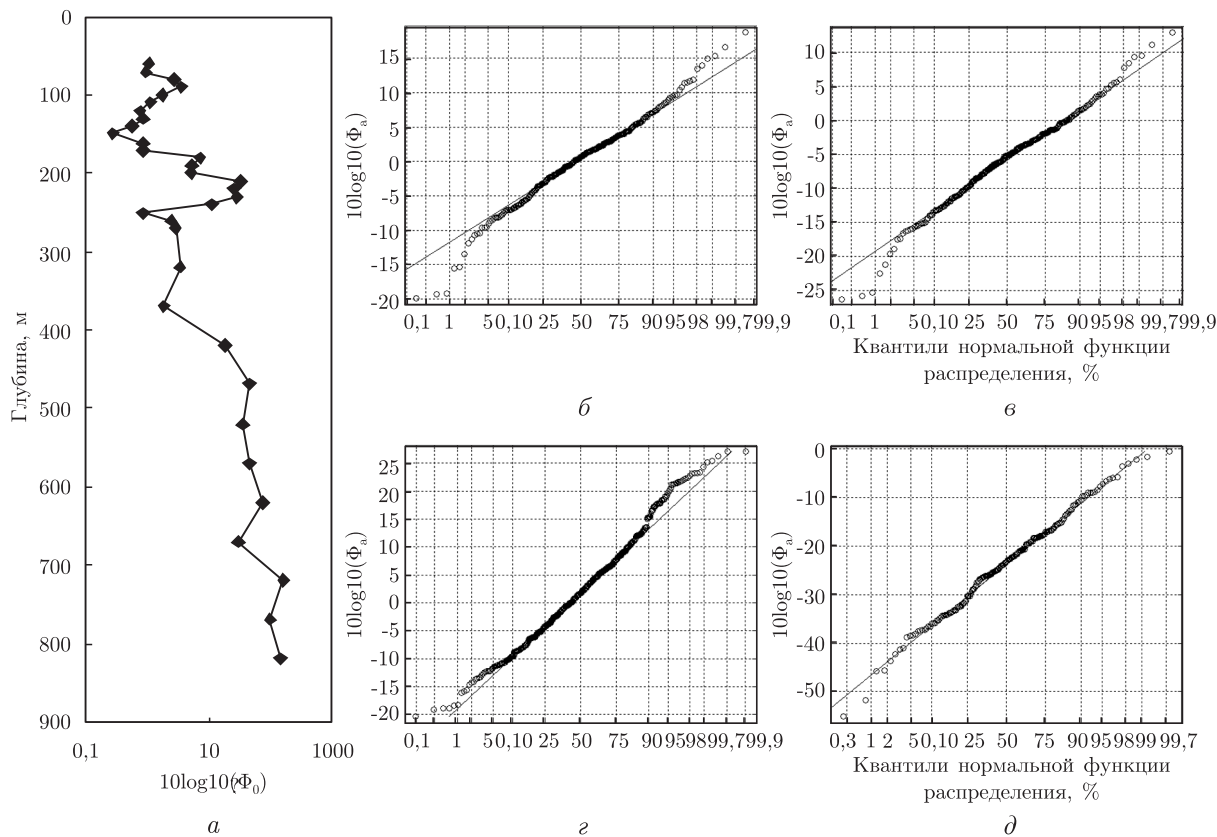


Рис. 3. Статистические характеристики оценок индивидуальных потоков сипов. Начальные потоки Φ_0 (л/мин STP), усредненные по интервалам глубин (а). Начальные потоки Φ_0 (б, г) и потоки метана в атмосферу Φ_a (в, д) сипов в шельфовом и глубоководном участках соответственно на графиках квантилей нормальной функции распределения.

Сплошная линия на квантильных графиках — линейная аппроксимация, оцененная по данным, сгруппированным между квантилями 25 и 75%

В связи с этим, мы сопоставили осредненные по площади уровни эмиссии газообразного и растворенного метана в атмосферу. Согласно статье [15], эмиссия растворенного метана в шельфовом (глубина до 200 м) и глубоководном (> 200 м) секторах палеоруслу р. Днепр характеризуется величинами одного порядка: в первом случае 0,37–0,61 нмоль/(м² · с), во втором — 0,19–0,47 нмоль/(м² · с). При этом, отношение суммарного потока газообразного метана Φ_a к площади акустического зондирования на участке А исследованного района

Таблица 1. Оценки потока газообразного метана в исследованном районе

Параметр	Участок А: глубина 60–140 м	Участок В: глубина 140–850 м
Площадь акустического сканирования, км ²	41,2	345,9
Количество сипов	902	1298
Диапазон индивидуальных начальных потоков сипов Φ_0 , л/мин STP	0,01–74,91	0,01–509,82
Средний начальный поток Φ_0 , л/мин STP	2,47	22,86
Суммарный начальный поток Φ_0 , 10 ⁶ м ³ /год STP	1,17	15,57
Суммарный поток в атмосферу Φ_a , 10 ⁶ м ³ /год STP	0,31	0,01

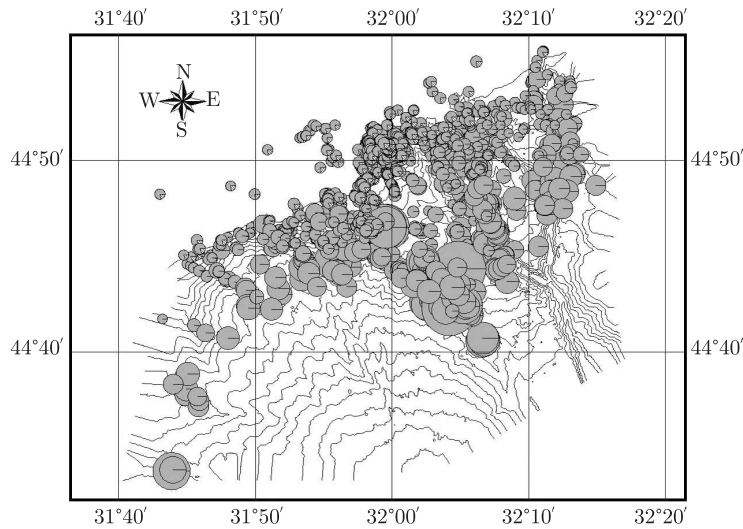


Рис. 4. Пространственное распределение обнаруженных сипов. Диаметр круговых диаграмм соответствует величине начального потока метана Φ_0 . Наименьший диаметр соответствует 0,01 л/мин STP, наибольший — 509,82 л/мин STP.

Индивидуальные величины потока метана в атмосферу Φ_a обозначены на диаграммах заштрихованными секторами

(см. табл. 1) составляет $3,6 \text{ нмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, а на участке В — $0,015 \text{ нмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. С учетом локального характера пространственного распределения сипов, прямой вклад струйных газовыделений в атмосферную эмиссию метана в масштабах всего Черного моря не представляется значительным. Напротив, почти весь углерод метана струйных газовыделений вносится в биогеохимические циклы и биолого-продукционные процессы изученного района Черного моря.

1. 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 // Мор. эколог. журн. – 2003. – 2, № 3. – С. 5–26.
2. Полікарпов Г. Г., Єгоров В. М. Виявлено активні газовиділення з дна Чорного моря // Вісн. АН УРСР. – 1989. – № 10. – С. 108–111.
3. Егоров В. Н., Поликарпов Г. Г., Гулин М. Б. и др. Влияние струйных метановых газовыделений со дна Черного моря на мелкомасштабные процессы вертикального перемешивания вод // Доп. НАН України. – 1999. – № 8. – С. 186–190.
4. Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Гулин С. Б., Гулин М. Б., Стокозов Н. А. Газовыделения со дна Черного моря – новый объект молисмологии // Молисмология Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1992. – С. 5–10.
5. Polikarpov G. G., Egorov V. N., Gulin S. B., Artemov Yu. G., Stokozov N. A., Kostova S. K. Environmental and ecological role of methane gas bubble streams in the bottom of the Black Sea in the anoxic depths (1989. – 2003) // 30th Pacem in Maribus. A year after Johannesburg: ocean governance and sustainable development: ocean and coasts – a glimpse into the future. Kiev, Ukraine, Oct. 27–30, 2003. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004. – С. 538–545.
6. Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик П. Ф. и др. О газоотдаче дна Черного моря // Геол. журн. – 2001. – № 4. – С. 7–14.
7. Naudts L., Greinert J., Artemov Y. et al. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnieper paleo-delta, northwestern Black Sea // Mar. Geol. – 2006. – 227. – P. 177–199.
8. Иванов М. В., Поликарпов Г. Г., Леин А. Ю. и др. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря // Докл. АН СССР. – 1991. – 3, № 5. – С. 1235–1240.

9. *Поликарпов Г. Г., Иванов В. М., Гулин С. Б., Гулин М. Б.* Депонирование углерода метана в карбонатных бактериальных постройках на свале глубин сероводородной зоны Черного моря // *Доп. НАН України.* – 1993. – № 7. – С. 93–94.
10. *Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K. et al.* Microbial reefs in the Black Sea fuelled by anaerobic oxidation of methane // *Science.* – 2002. – **297**. – P. 1013–1015.
11. *Левин А. Ю., Иванов М. В., Пименов Н. В.* Генезис метана холодных метановых сипов днепровского каньона в Черном море // *Докл. АН.* – 2002. – **387**, № 2. – С. 242–244.
12. *Gulin S. B., Polikarpov G. G., Egorov V. N.* The age of microbial carbonate structures grown at methane seeps in the Black Sea with an implication of dating of the seeping methane // *Mar. Chem.* – 2003. – **84**. – P. 67–72.
13. *Artemov Yu. G.* Software support for investigation of natural methane seeps by hydroacoustic method // *Marine Ecol. J.* – 2006. – **5**, No 1. – P. 57–71.
14. *Levich V. G.* *Physicochemical Hydrodynamics.* – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962. – 390 p.
15. *Schmale O., Greinert J., Rehder G.* Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere // *Geophys. Res. Let.* – 2005. – **32**, L07609, doi:10.1029/2004GL021138.

*Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского НАН Украины,
Севастополь*

Поступило в редакцию 04.12.2006

УДК 553.24:553.065

© 2007

Н. И. Дерябин

О гидросиликатных и листовенитовых метасоматитах

(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

We consider the facies and the metasomatic zoning of hydrosilicate and leaflike metasomatites. Alkaline conditions of their formation are judged.

Гидросиликатные и листовенитовые метасоматиты формировались за счет пород основного и даже ультраосновного (особенно листовениты) составов. Изучению гидросиликатных пород были посвящены публикации Л. Н. Овчинникова (1960 г.), С. А. Чулина, Н. И. Дерябина (1978 г., 1981 г.), а листовенитов — работы В. А. Жарикова, Б. И. Омеляненко (1965 г.), С. Н. Гавриновой, Н. И. Бородаевского (1959 г.), И. П. Щербаня (1975 г.), Н. И. Дерябина (1999 г.) и многих других. Образование этих пород происходило под воздействием средне-температурных (гидросиликаты) и низкотемпературных (листвениты) гидротермальных растворов углекислотно-щелочного состава. В прежних работах их формирование рассматривалось в кислотной среде с метасоматической зональностью (от внешних к внутренним метазонам) в порядке возрастания активности инертных компонентов в ряду Fe, Mg, Fe, Al, Si. Анализ строения геологических разрезов, а также положение Д. С. Коржинского (1960, 1963 г.) о том, что повышение активности кислорода при замещении пород основного состава, согласно уравнению $[H^+]^2 \cdot [O_2] \cdot [e]^+ = K_t$, при постоянной температуре, должно привести к повышению щелочности среды; послужило основанием для пересмотра условий образования данных метасоматических пород.