

УДК [551.464.34:547.211](282.256.341)

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

© 2013 г. Н. Г. Гранин, И. Б. Мизандронцев, А. И. Обжиров,
О. Ф. Верещагина, Р. Ю. Гнатовский, А. А. Жданов

Представлено академиком М.А. Грачевым 24.10.2012 г.

Поступило 24.10.2012 г.

DOI: 10.7868/S0869565213210214

Открытие газовых гидратов в донных отложениях Байкала [1], грязевых вулканов и глубинных выходов метана [2–4] потребовало решения вопроса об оценке скорости его окисления в водной толще озера для фоновых концентраций, а также в случаях повышенного содержания растворенного газа.

Анализ вертикальных профилей распределения растворенного метана в нормально-аэрированных морях и озере Байкал в 2002–2004 гг. показал, что его концентрации и величины парциального давления в основной, глубинной части водной толщи обычно ниже их равновесных с атмосферой значений. Это обусловлено аэробным метаноокислением в водной среде при участии метанотрофных бактерий [5]. Количественная оценка интенсивности данного процесса *in situ* представляет собой актуальную задачу при описании формирования распределения метана и его участия во внутриводном круговороте углерода, а также в газообмене водоема с атмосферой [6].

В настоящее время имеются данные о потенциальной скорости аэробного бактериального окисления метана в водной толще открытого Байкала, определенной радиоизотопным методом [6]. Она характеризует физиологическую активность метанотрофов [7]. В целом скорость окисления убывает с глубиной и составляет от 0.26 до 8.3 мкл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ при среднем значении 0.5 мкл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ [8, 9]. Для большинства глубоководных станций вне зон влияния газо-

вых сипов и грязевых вулканов интенсивность процесса не превышает 1.1 мкл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$. Согласно осредненному профилю скорости метаноокисления в основной глубинной зоне озера (> 200 м) ее значения лежат в пределах 0.1–0.5 мкл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ [10]. Численность метанотрофов по единичным измерениям [9] составляет в толще байкальских вод от 10–100 до 1000 кл. $\cdot \text{мл}^{-1}$.

Цель настоящей работы заключается в количественной оценке фактической скорости окисления растворенного метана *in situ* в условиях нормально-аэрированного пресного водоема с морскими глубинами на основе данных о возрасте его водных масс и вертикальном распределении метана. Знание интенсивности данного процесса необходимо при балансовых расчетах, описании круговорота углерода в Байкале с учетом источников поступления и потребления метана при участии специфической микрофлоры.

Исследования в 1988–1997 гг. возраста водных масс открытого Байкала [11, 12] показали, что он увеличивается с глубиной. При этом изменения профилей возраста за этот период были невелики. Вертикальное распределение метана в водной толще пелагиали озера измеряли в 2002–2004 гг. [13]. Было установлено, что профили концентраций CH_4 в основной части водной толщи (более 200 м) также не испытывали заметных изменений во времени.

В настоящей работе использованы данные о тритиево-гелиевом возрасте вод [12] (рис. 1) и осредненные вертикальные профили концентрации растворенного CH_4 на глубоководных станциях в июне 2003 г. (рис. 2). Местоположение станций и распределение метана в водной толще на продольном разрезе через озеро приведены в [13].

*Лимнологический институт
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск*

*Тихоокеанский океанологический институт
им. В.И. Ильичева*

*Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток*

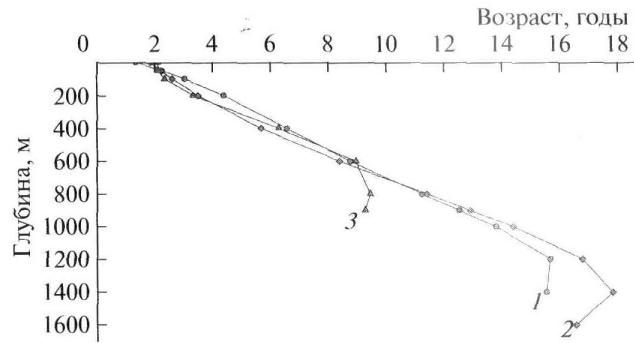


Рис. 1. Осредненные профили тритиево-гелиевого возраста вод [12] открытого Байкала (1 – южная, 2 – средняя, 3 – северная котловины озера).

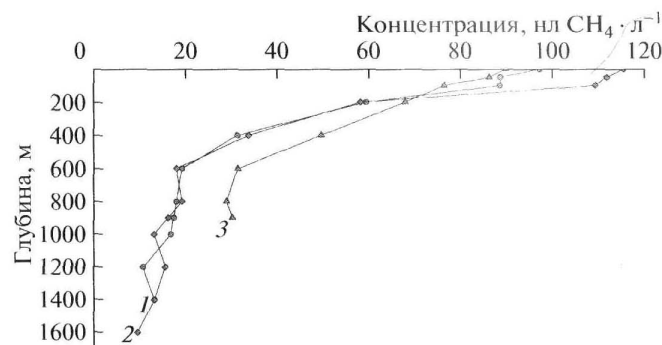


Рис. 2. Осредненные профили концентрации растворенного метана в водной толще открытого Байкала (1 – южная, 2 – средняя, 3 – северная котловины озера).

Содержание растворенного метана в Байкале методом вакуумной дегазации определяли сотрудники Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН. Газохроматографический анализ выполнялся на хроматографе SRI 861C (“SRI Instruments”, США) с точностью $\pm 5\%$.

Бактериальное окисление растворенного в воде метана, осуществляющееся лабильной метанмонооксигеназной ферментной системой [5], описывается уравнением Михаэлиса–Ментен [7]. Значение константы Михаэлиса (K_M) составляет в озерных водах $5\text{--}10$ мкмоль \cdot л $^{-1}$ и в морской воде около 0.5 мкмоль $\text{CH}_4 \cdot$ л $^{-1}$, что на $3\text{--}4$ порядка превышает фоновые концентрации метана в глубинной зоне Байкала. В этом случае формальная кинетика окисления CH_4 сводится к процессу первого порядка [13, 14].

Измерения тритиево-гелиевого возраста водных масс и вертикального распределения метана позволили представить изменение содержания CH_4 в водной толще в виде кинетических кривых

в координатах концентрация–время. Их полулогарифмические анаморфозы приведены на рис. 3. Из описания процесса аэробного окисления метана при низких его концентрациях уравнением реакции первого порядка следует, что эффективный коэффициент скорости (удельная интенсивность рассматриваемого процесса) равен $\alpha = -C^{-1} \frac{dC}{dt}$, где C – концентрация CH_4 , t – время (возраст данной водной массы).

Расчет α проводили по выбранным парам значений возраста вод и концентраций на горизонтах с глубинами z_1 и z_2 в основной части водной толщи с глубинами более 200 м без придонной зоны:

$$\alpha = -\{t(z_2) - t(z_1)\}^{-1} \ln \frac{C(z_2)}{C(z_1)}.$$

При этом полагали, что исходная концентрация метана C_0 в водной массе “нулевого” возраста постоянна. Учет темпов ее прироста за последние

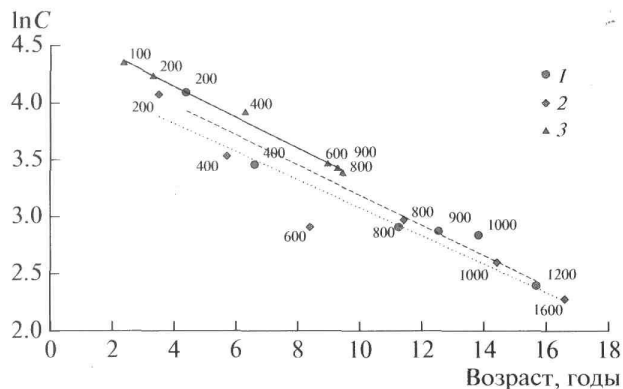


Рис. 3. Зависимость концентрации растворенного метана от возраста вод основной части водной толщи Южного (1), Среднего (2) и Северного (3) Байкала. Линии регрессии: штриховая — южная, пунктирная — средняя и сплошная — северная котловины озера. Числа у точек — глубина горизонта в метрах.

два десятилетия с учетом данных станций глобального мониторинга о содержании метана в атмосфере [15] дает поправку всего в 3–4%.

Расчитанные значения α для глубинной части водной толщи открытого Байкала вне зон непосредственного влияния газовых сипов и грязевых вулканов составляют для южной, средней и северной котловин озера соответственно $(2.7–4.1) \cdot 10^{-4}$, $(1.9–3.8) \cdot 10^{-4}$ и $(2.9–4.4) \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$.

Согласно линейным уравнениям регрессии и для данных в координатах $\ln C-t$, величины α равны $3.6 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$ (Южный Байкал), $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$ (Средний Байкал) и $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$ (Северный Байкал). Наилучшее описание уменьшения концентрации CH_4 с глубиной на основании одномерной диффузионной модели было достигнуто при $\alpha = 8.0 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ ($6.9 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-1}$) [13]. При этом профиль коэффициента вертикальной турбулентной диффузии рассчитывали по $K-\epsilon$ -модели. Следует заметить, что величина α существенно зависит от заданного в модельных экспериментах профиля коэффициента турбулентной диффузии.

При указанных выше значениях α и средневзвешенных величинах концентрации растворенного метана в основной части водной толщи (более 200 м), равных 22 (Южный и Средний Байкал) и 45 нл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1}$ (Северный Байкал), средние скорости окисления метана составляют соответственно $7.9 \cdot 10^{-3}$, $7.3 \cdot 10^{-3}$ и $17 \cdot 10^{-3}$ нл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$. Поскольку концентрация метана убывает с ростом глубины, скорость его окисления также уменьшается по вертикали (нл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$): от $2.1 \cdot 10^{-2}$ до

$0.4 \cdot 10^{-2}$ в Южном Байкале, от $1.9 \cdot 10^{-2}$ до $0.3 \cdot 10^{-2}$ в Среднем и от $2.8 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ в Северном.

Полагаем, что в верхнем перемешанном слое (0–200 м) значения α близки к таковым в глубинной зоне соответствующих котловин озера. Тогда годовое потребление метана в водной толще, рассчитанное с учетом послойных объемов воды, составит в Южном, Среднем и Северном Байкале соответственно 18, 24 и 38 т при средневзвешенной концентрации метана соответственно 31, 31 и 50 нл $\text{CH}_4 \cdot \text{л}^{-1}$. Таким образом, для поддержания квазистационарного фонового вертикального распределения метана в водах всего озера требуется ежегодное поступление 80 т CH_4 за счет функционирования внешних и внутренних источников. Данная оценка не учитывает выделение газообразного метана в атмосферу мелководными сипами, а также локальное его поступление в растворенном виде и в форме газовых факелов из глубоководных донных отложений (грязевые вулканы и сипы).

В глубинной части открытого озера в непосредственной близости от выходов газа наблюдались повышенные концентрации растворенного метана [9, 10, 13]. Предполагается, что в настоящее время происходит увеличение содержания CH_4 в водной толще озера. При допущении, что содержание метана в глубинных водах Южного и Среднего Байкала в настоящее время превышает существовавшие в 2002–2004 гг. фоновые значения в 10–30 раз, скорость его окисления должна составлять $420–1300 \text{ т CH}_4 \cdot \text{год}^{-1}$, что сопоставимо с оценками потока метана из глубоководных отложений $1400–2800 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$ [4].

Авторы приносят благодарность Б.Б. Намсареву и О.П. Дагуровой за консультации по теме исследований.

Работа была проведена при поддержке Междисциплинарных проектов СО РАН 73, 132 и Проекта Президиума РАН 23.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф. и др. // ДАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 141–143.
2. Van Rensbergen P., De Batist M., Klerkx J., et al. // Geology. 2002. V. 30. P. 631–634.
3. Granin N.G., Makarov M.M., Kucher K.M., et al. // Geo-Mar. Lett. 2010. V. 30. № 3/4. P. 399–409.
4. Granin N.G., Muyakshin S.I., Makarov M.M., et al. // Geo-Mar. Lett. 2012. V. 32. № 5. С. 427–436.
5. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: Геос, 2001. 500 с.
6. Беляев С.С., Лавринавичус К.С., Иванов М.В. // Микробиология. 1975. Т. 44. В. 3. С. 542–545.

7. *Hanson R.S., Hanson T.E.* // *Microbiol. Rev.* 1996. V. 60. Iss. 2. P. 439–471.
8. *Гайнутдинова Е.А., Дагурова О.П., Намсараев Б.Б.* // *Вестн. БГУ. Сер. Биология.* 2005. В. 7. С. 3–11.
9. *Намсараев Б.Б., Земская Т.И., Дагурова О.П. и др.* // *Тр. Ин-та микробиологии им. С.Н. Виноградского.* 2006. Т. 13. С. 113–146.
10. *Дагурова О.П., Намсараев Б.Б., Козырева Л.П. и др.* // *Микробиология.* 2004. Т. 73. № 2. С. 248–257.
11. *Weiss R.F., Carmack E.C., Koropalov V.M.* // *Nature.* 1991. V. 349. P. 665–669.
12. *Hohmann R., Hofer M., Kipfer R., et al.* // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № C6. P. 12823–12838.
13. *Schmid M., Batist M. De, Granin N.G., et al.* // *Limnol. and Oceanogr.* 2007. V. 52. № 5. P. 1824–1837.
14. *Nihous G.C., Masutani S.M.* // *J. Mar. Res.* 2006. V. 64. № 4. P. 629–650.
15. *Zhou L.X., Worthy D.E.J., Lang P.M., et al.* // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. Iss. 40. P. 7041–7054.