

Сибирское отделение РАН  
Учреждение Российской академии наук  
Государственная публичная научно-техническая библиотека

**Серия «Экология»**  
Издается с 1989 г.  
**Выпуск 93**

**Н. М. Бажин**

**МЕТАН В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2010

ББК 26.23

**Бажин, Н. М.** Метан в окружающей среде = Methane in the environment : анализ. обзор / Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2010. – 56 с. – (Сер. Экология. Вып. 93).

ISBN 978-5-94560-174-1

Метан играет важную роль в экологических процессах на Земле. В атмосфере он является эффективным парниковым газом. Рост его концентрации приводит к гораздо более сильному парниковому эффекту по сравнению с аналогичным приростом (в процентах) в случае CO<sub>2</sub>. В работе рассмотрена история обнаружения метана в атмосфере, изменение его концентрации за 800 тыс. лет и за последнее столетие. Показано, что поведение концентраций метана в атмосфере в последнее время существенно определяется антропогенным воздействием. Метан присутствует на Земле в самых разнообразных резервуарах: почве, болотах, рисовых полях, озерах и океанах, в шахтах и т. д. Рассмотрены механизмы поступления метана в атмосферу из этих резервуаров. Показано, что имеется три основных источника метана: болота, крупный рогатый скот и рисовые поля. Большое внимание уделено влиянию метана на климат. Сделан вывод, что представления о катастрофических выделениях метана из почвы в зоне многолетней мерзлоты преждевременны. Обсуждена проблема промышленного использования метана, поступающего из различных источников.

Обзор рассчитан на специалистов в области охраны окружающей среды.

Methane plays an important role in the Earth ecological processes. In the atmosphere it is an effective greenhouse gas. The increase of its concentration results in a stronger greenhouse effect in comparison with a similar growth (in percent-age) of CO<sub>2</sub>.

The review treats the history of detecting methane in the atmosphere, its concentration changing during 800 thousand years and the last century. It is shown, that during the last years the behavior of methane concentration in the atmosphere is strongly determined by the anthropogenic impact. On the Earth methane is present in different reservoirs: soil, swamps, rice fields, lakes and oceans, mines, etc. The mechanisms of methane penetration from these reservoirs in the atmosphere are considered. It is shown that there are three main sources of methane: swamps, cattle and rice fields. Special attention is paid to the influence of methane on the climate. It is concluded, that the ideas on the methane catastrophic educing from the soil in the permafrost zone are premature. The problem of industrial use of methane from different sources is discussed.

The review is for specialists in the environment protection.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук М. П. Анисимов

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик  
канд. пед. наук Т. А. Калюжной  
канд. пед. наук Л. Б. Шевченко  
Г. С. Саловой

ISBN 978-5-94560-174-1

© Учреждение Российской академии наук  
Государственная публичная научно-техническая  
библиотека Сибирского отделения РАН  
(ГПНТБ СО РАН), 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Метан находится во всех резервуарах нашей планеты: в атмосфере, воде океанов и пресных водоемов, в почве, глубоко под землей. Люди используют метан в качестве топлива и химического сырья. Источники метана в природе разнообразны и многочисленны. Метан является эффективным парниковым газом. Увеличение содержания метана в атмосфере способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра на длине волны 7,66 мкм. С ростом содержания метана изменяются химические процессы в атмосфере, что может привести к ухудшению экологической ситуации на Земле. Естественно возникает вопрос об управлении химическими и физическими процессами, в которых принимает участие метан. Если молекулы метана попали в атмосферу, то они вовлекаются в процессы переноса и вступают в химические реакции, которые достаточно хорошо известны как качественно, так и количественно. Управление процессами непосредственно в атмосфере в глобальном масштабе практически исключено. До настоящего времени направленное воздействие на атмосферные процессы удавалось осуществлять только путем изменения мощности антропогенных источников. Поэтому очень важно понимать природу источников метана как естественных, так и антропогенных и оценивать их мощность с достаточной степенью достоверности.

Метан может возникать в результате химической трансформации органического вещества. В том случае, если органическое вещество подвергается воздействию бактерий, метан называется бактериальным или микробным. Если его возникновение обязано термохимическим процессам, то он называется термогенным [148]. Бактериальный метан образуется в донных отложениях болот и других водоемов, в результате процессов пищеварения в желудках насекомых и животных (преимущественно жвачных). Термогенный метан зарождается в осадочных породах при их погружении на глубины 3–10 км, где осадочные породы подвергаются химической трансформации в условиях высоких температур и давлений.

Метан, возникший в результате химических реакций неорганических соединений, называется абиогенным [148]. Он образуется обычно на больших глубинах в мантии земли. Возможным источником метана может служить реакция оливина с водой в присутствии углерода.

Большие проблемы возникают с метаном, находящимся в угольных пластах. Предотвращение взрывов метана и использование шахтного метана является серьезной задачей.

Цель обзора – рассмотреть источники метана, разнообразные аспекты и последствия присутствия метана в различных резервуарах планеты.

## 1. МЕТАН В АТМОСФЕРЕ

### 1.1. Содержание в атмосфере. Время жизни

Метан – наиболее важный представитель органических веществ в атмосфере [4]. Его концентрация существенно превышает концентрацию остальных органических соединений, например, концентрация этана примерно в 1 000 раз меньше.

В атмосферной химии для концентрации обычно используют долевые единицы, что связано с тем, что количество примесных молекул, таких как метан, невелико, а с другой стороны в этих единицах концентрации не зависит от температуры или давления. Очень часто концентрации выражают в частях на миллион (ppm), миллиард (ppb) и триллион (ppt). Например, если концентрация примеси равна одной части на миллион (1 ppm), то это означает, что из миллиона молекул воздуха одна молекула относится к примеси, или что в одном моле воздуха присутствует  $10^{-6}$  молей примеси. Для газов иногда добавляют индекс «v» при обозначении концентраций, например, ppbv, что означает относительный отсчет концентраций в частях объема.

Метан в атмосфере был обнаружен Мигеотти в 1947 г. [131]. Концентрация метана составляла примерно 1400 ppb. Зная относительное содержание метана, можно легко оценить его количество в атмосфере. Вся атмосфера содержит  $1,8 \cdot 10^{20}$  молей. Следовательно, количество молей метана составляет  $3,24 \cdot 10^{14}$  молей, что эквивалентно 5 200 млн т. Концентрация метана в долевом отношении не зависит от высоты в пределах тропосферы (0–11 км), а затем быстро убывает (рис. 1.1), достигая на высоте 50 км около 300 ppb [84]. Независимость концентрации метана от высоты в пределах тропосферы свидетельствует о достаточно большом времени его жизни.

Время жизни метана в атмосфере можно оценить из различного содержания метана в Северном и Южном полушариях: отношение этих количеств составляет 1,048. Такое различие обычно связывают с меньшей мощностью источников метана в южном полушарии. Считается, что основные источники метана расположены на континентах, а океаны не вносят заметного вклада в глобальный поток метана. В этом случае мощности источников метана будут пропорциональны площадям суши в Северном и Южном полушариях, которые составляют от полной поверхности Земли

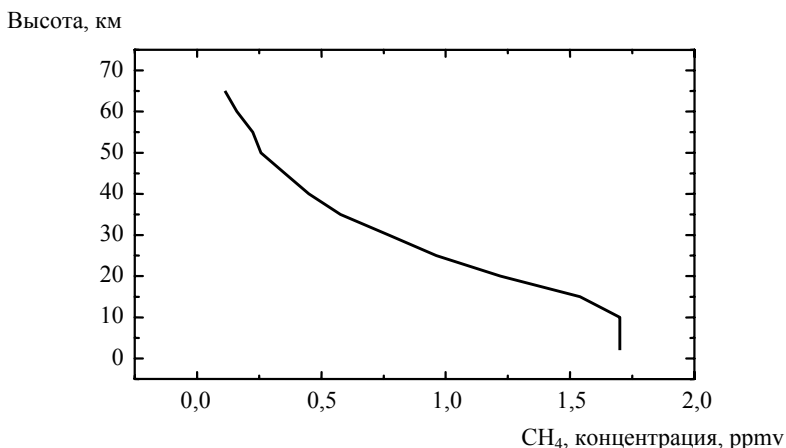


Рис. 1.1. Зависимость концентрации метана от высоты (данные за 1983 г.) [84]

39 и 19% соответственно. Учитывая, что обмен между тропосферами Северного и Южного полушарий происходит в течение года, то время жизни метана составляет 8–12 лет [161].

## 1.2. Изменение концентрации метана во времени

Сейчас концентрация метана в атмосфере близка к 1 750 ppbv [141]. Но так было не всегда. Именно на изменении концентрации метана наиболее ярко можно видеть экологические последствия хозяйственной деятельности человека. В настоящее время изменение концентрации метана прослежено почти на один миллион лет назад. Это удалось сделать при изучении состава воздуха в древних льдах Гренландии и Антарктиды, захваченного при формировании льдов много лет назад. Эти льды на 10% состоят из пустот, в которых сохраняется древний воздух. На рис. 1.2 приведена зависимость концентрации метана от времени за последние 800 000 лет [138]. Видно, что примерно каждые 100 000 лет концентрация метана достигает минимума вблизи 350 ppb. Эти минимумы соответствуют по времени великим оледенениям, которые регулярно повторяются. После достижения точки минимума происходит быстрый подъем концентрации метана до величин 700–800 ppb в течение примерно 10 000 лет, а затем идет постепенное, хотя и не плавное понижение концентрации. Подобное поведение полностью коррелирует с поведением температуры на Земле и связано с влиянием температуры на мощность естественных источников метана. Амплитуда этих колебаний составляет примерно 400 ppb.

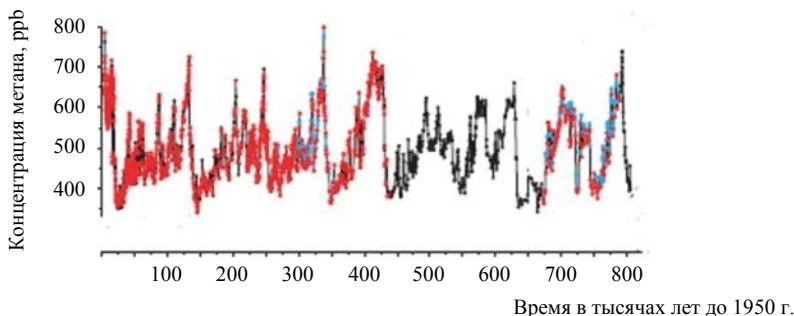


Рис. 1.2. Зависимость концентрации метана от времени

Однако в связи с ростом населения в течение нескольких последних столетий поведение концентрации метана резко изменилось (рис. 1.3). Видно, что концентрация метана существенно, примерно в три раза, превысила естественную концентрацию метана, которая наблюдалась ранее в теплые периоды между оледенениями (рис. 1.2). Видно также, что рост концентрации метана полностью коррелирует с ростом населения на планете, и поэтому это прямое свидетельство влияния человека на экологию. Из рис. 1.3 следует, что концентрация метана возрастает примерно на 300 ppbv при возрастании населения на 1 млрд. Примерно на эту же величину происходили естественные колебания концентрации метана в период между оледенениями. Следовательно, населения Земли в 1 млрд человек уже достаточно для того, чтобы оказывать такое же влияние на концентрацию метана, как и в результате естественных природных воздействий.

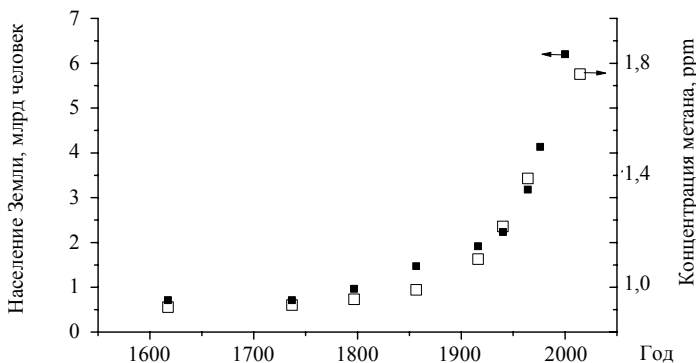


Рис. 1.3. Зависимость концентрации метана и населения Земли от времени

Концентрация метана за период 1948–2008 гг. росла со средней скоростью 6,7 ppb в год, что означает, в среднем, рост на 0,4%. Но это возрастание не было равномерным. В шестидесятые и семидесятые годы количество метана в атмосфере возрастало со скоростью близкой к 1% в год и равнялось примерно 17 ppb [98]. В период 1997–2007 гг. прирост концентрации метана в атмосфере был очень мал [141]. Не исключена возможность, что это торможение прироста было связано с обустройством свалок в Западных странах.

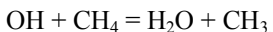
На фоне непрерывного роста концентрации метана наблюдаются ее сезонные циклические колебания [130]. Цикличность в изменении концентрации объясняется сезонными изменениями мощности источников метана и его стоков. Амплитуда этих колебаний составляет 10–20 ppbv, а минимумы приходится на летние месяцы как в Северном (июль), так и в Южном (февраль) полушариях. Считается, что эти колебания созданы изменением мощности стоков: летом она возрастает за счет увеличения концентрации радикалов ОН вследствие повышенной солнечной радиации.

## 2. ВЫВЕДЕНИЕ МЕТАНА ИЗ АТМОСФЕРЫ

Удаление метана из атмосферы происходит естественным путем благодаря химическим, физическим и биохимическим процессам. Химический путь – главный путь – заключается в реакции свободных радикалов ОН с молекулами метана, в основном, в тропосфере. Физический канал – диффузионный транспорт в стратосферу с последующим исчезновением молекул метана в разнообразных химических и фотохимических (под действием света) процессах. Биохимический канал заключается в поглощении молекул метана из воздуха почвенными микроорганизмами. Рассмотрим эти каналы выведения метана более подробно.

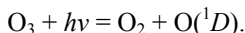
### 2.1. Реакции в тропосфере

Метан исчезает в тропосфере в реакции с радикалом ОН:

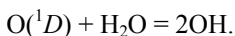


в результате которой возникает вода и радикал  $\text{CH}_3$ . Отметим, что радикал ОН играет исключительно важную роль в тропосфере. Только благодаря этому радикалу многие примеси выводятся из атмосферы, что связано с высокой реакционной способностью данного радикала по отношению ко многим веществам.

Радикал ОН возникает в тропосфере благодаря распаду озона ( $\text{O}_3$ ) под действием квантов света ( $h\nu$ ) с длинами волн короче 320 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ )



В результате фотохимического процесса возникает атом кислорода в высокореакционном состоянии  $^1D$ , в котором этот атом способен оторвать атом водорода от молекул воды, всегда присутствующих в тропосфере:



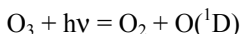
В следствии такой реакции возникает два радикала ОН. Средняя концентрация молекул озона в тропосфере близка к величине  $10^{12}$  молекул



на  $1 \text{ см}^3$ . Отметим, что количество молекул воздуха у поверхности Земли огромно и близко к величине  $2,5 \cdot 10^{19}$ , а среднее количество радикалов  $\text{OH}$  составляет очень малую величину, близкую к  $10^6$  в  $1 \text{ см}^3$ . Время жизни радикалов  $\text{OH}$  невелико и равно примерно 1 с. Несмотря на столь малую концентрацию и малое время жизни радикалы  $\text{OH}$  за год способны уничтожить в тропосфере  $420 \pm 80$  млн т метана [91]. Доля этого канала исчезновения метана составляет  $\sim 0,91$  [91].

Итак, первичные процессы в исчезновении метана выглядят следующим образом:

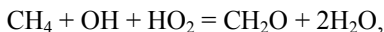
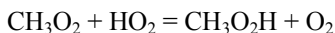
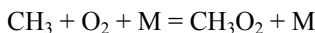
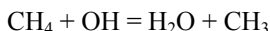
### ЦИКЛ 0



В результате этого цикла возникает одна молекула кислорода и два радикала  $\text{OH}$ . Следовательно, на образование одного радикала  $\text{OH}$  расходуется 0,5 молекулы озона. Отметим, что инициирование процесса превращения метана требует участия только одного радикала  $\text{OH}$ .

В чистой атмосфере при низком содержании  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_x$ ) протекают следующие циклы реакций с участием метана [92]:

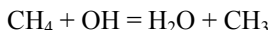
### ЦИКЛ 1

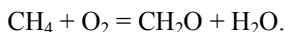
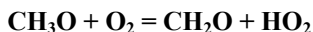
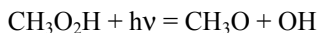
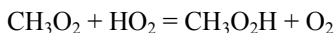
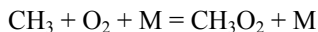


где  $\text{M}$  – любая молекула воздуха.

Таким образом, в результате этого цикла образуется одна молекула формальдегида и две молекулы воды. Аналогичные продукты возникают и в следующем цикле:

### ЦИКЛ 2

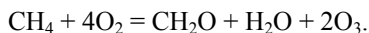
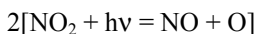
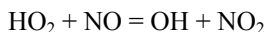
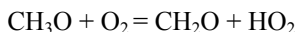
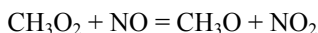
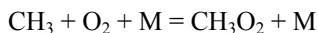
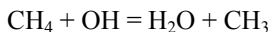




В результате этого цикла возникает одна молекула формальдегида и одна молекула воды.

В присутствии  $\text{NO}_x$  начинают протекать следующие циклы:

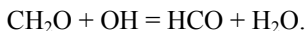
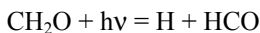
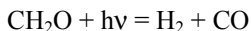
### ЦИКЛ 3



В результате этого цикла возникает одна молекула формальдегида, одна молекула воды и две молекулы озона. Чтобы описанные процессы с участием  $\text{NO}_x$  имели место, необходимо, чтобы концентрация  $\text{NO}_x$  превышала 5–10 ppt. Таким образом, в первом приближении первый и второй циклы можно не рассматривать при анализе превращений метана в атмосфере.

Важной особенностью всех этих трех циклов, определяющих первичные реакции, является образование одной молекулы формальдегида на каждую исчезнувшую молекулу метана. С другой стороны, в присутствии  $\text{NO}_x$  образуются две молекулы озона на каждую исчезнувшую молекулу метана, что служит существенным источником озона. Разложение метана до конечных продуктов еще не закончено. Образующиеся молекулы фор-

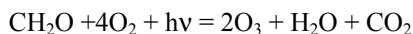
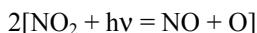
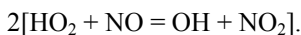
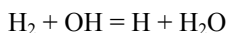
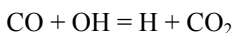
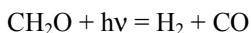
мальдегида начинают участвовать в следующих трех реакциях, которые дают начало новым циклам:



В среднем для атмосферы вероятности протекания этих процессов относятся как 0,5 : 0,25 : 0,25 соответственно.

В результате фотолиза формальдегида с образованием молекулярных продуктов начинают протекать такие реакции:

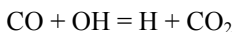
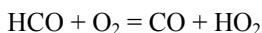
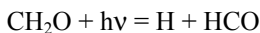
#### **ЦИКЛ 4**

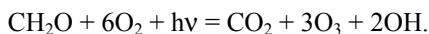
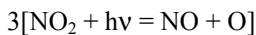
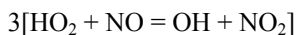


В этом цикле в результате превращений с участием одной молекулы формальдегида возникает две молекулы озона, одна молекула формальдегида и одна молекула углекислого газа.

В результате фотолиза формальдегида с образованием радикальных продуктов начинают протекать такие реакции:

#### **ЦИКЛ 5**

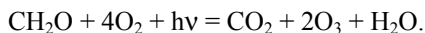
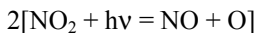
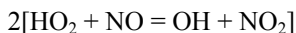
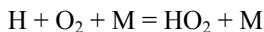
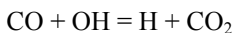
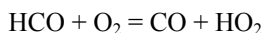
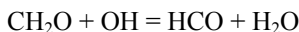




В результате этого цикла возникают одна молекула углекислого газа, три молекулы озона и два радикала OH. Таким образом, метан в присутствии  $\text{NO}_x$  претерпевает конверсию с образованием окислителя, каким является озон.

Реакция формальдегида с радикалом OH приводит также к образованию озона:

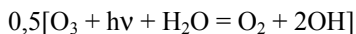
### ЦИКЛ 6

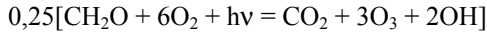
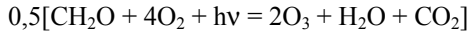
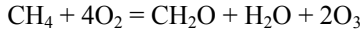


В результате этого цикла возникают одна молекула углекислого газа, две молекулы озона и одна молекула воды.

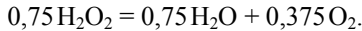
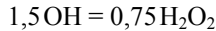
Итак, суммарное разложение метана можно описать с помощью следующей суммы циклов: 0,5 Цикл 0 + Цикл 3 + 0,5 Цикл 4 + 0,25 цикл 5 + + 0,25 Цикл 6 = Цикл 7.

### ЦИКЛ 7

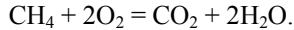




В итоге исчезновение одной молекулы метана приводит к возникновению 3,75 молекул озона, одной молекулы углекислого газа, 1,25 молекулы воды и 1,5 радикала OH. В стратосфере метан является также и источником воды. Приведенное уравнение, конечно, не означает, что окисление метана происходит не до двух молекул воды. Радикалы OH в конечном итоге дают воду. Действительно, для них можно написать следующую совокупность реакций:



Таким образом, окисление метана идет до  $\text{CO}_2$  и воды полностью по уравнению:



Константы скоростей рассмотренных выше химических реакций можно найти в [105]. Представляет интерес возможность оценить, с какой скоростью возникают в тропосфере молекулы озона за счет химической трансформации метана. У поверхности Земли в  $1\text{ см}^3$  находится  $4,5 \cdot 10^{13}$  молекул метана. Значит, при времени жизни метана, равной 10 лет, исчезает  $1,4 \cdot 10^5$  молекул метана в  $1\text{ см}^3$  за 1 сек. Следовательно, за 1 сек в  $1\text{ см}^3$  возникает  $5,4 \cdot 10^5$  молекул озона и  $2 \cdot 10^5$  радикалов OH. Это означает, что за две недели только фотохимические процессы с участием метана обеспечивают появление озона в количестве, равном концентрации озона в тропосфере. Окисление метана в атмосфере – существенный источник озона.

Как было видно из приведенных циклов, необходимо написать около 20 химических реакций, описывающих окисление такой простой молекулы, как метан, до углекислого газа и воды. Для более сложных молекул окисление в атмосфере сопровождается образованием гораздо большего числа промежуточных веществ.

Перенос метана в атмосфере с учетом химических процессов рассмотрен как в глобальном [156], так и в региональном масштабах [29, 62].

## 2.2. Поглощение метана почвой

Почва поглощает метан благодаря присутствию в ней микроорганизмов, черпающих энергию для своего существования благодаря реакциям окисления метана. Это, так называемые, метанотрофы. Они распространены в сухих почвах лесов и степей. Мощность этого стока оценить сложно ввиду большого разнообразия почв, микроорганизмов и условий их существования. Данные измерений демонстрируют большой разброс в интервале от 0 до  $1,3 \text{ г/м}^2$  метана в год [4]. Усреднение разнообразных данных приводит к величине стока, равной  $30 \pm 15$  млн т в год и, соответственно доля этого стока составляет  $0,065 \pm 0,03$  [91].

## 2.3. Уход в стратосферу

Сток, связанный с уходом в стратосферу, невелик и обычно оценивается величиной  $\sim 10 \pm 5$  млн т в год [91], что составляет примерно 0,022 от общего стока. Его величину можно оценить исходя из изменения концентрации метана в стратосфере, которая приведена на рис. 1.1. Для этого достаточно использовать данные по зависимости концентрации метана от высоты и величины турбулентного коэффициента диффузии. Различные оценки дают 40–60 млн т метана в год [161].

Итак, общий сток метана составляет примерно 500 млн т в год. Так как скорость исчезновения метана и скорость его поступления в атмосферу должны быть примерно равными, заключаем, что поступление метана в тропосферу с поверхности Земли составляет около 500 млн т в год.

### 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ МЕТАНА

По изотопному составу метана (содержанию  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  и D) можно судить о происхождении метана и времени его образования. Анализируя данные по содержанию радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$ , можно определить доли метана биологического и небιологического происхождения. Изотоп  $^{14}\text{C}$  образуется в атмосфере за счет космического излучения. Присутствующие в космическом излучении нейтроны реагируют с ядрами азота  $^{14}\text{N}$  и превращают их в ядра изотопа  $^{14}\text{C}$ . Время полураспада  $^{14}\text{C}$  составляет 5 730 лет, что существенно превосходит время жизни большинства представителей живой природы на Земле. В дальнейшем радиоактивные ядра углерода испускают электрон и опять превращаются в стабильный изотоп  $^{14}\text{N}$ . Изотоп  $^{14}\text{C}$  реагирует с кислородом воздуха с образованием молекул углекислого газа  $^{14}\text{CO}_2$ . Далее эти молекулы благодаря процессам фотосинтеза вместе с молекулами стабильного углерода  $^{12}\text{CO}_2$  включаются в процессы образования живого органического вещества. За время жизни живой организм накапливает некоторое количество радиоактивного углерода, но это накопление прекращается после смерти и захоронения организма. Начиная с этого времени количество радиоактивного углерода только падает. Поэтому, измеряя долю радиоактивного углерода относительно стабильного углерода, можно определить дату жизни организма. Так метан, поступающий из небιологических источников, например из шахт при добыче угля, имеет очень большой возраст и не содержит  $^{14}\text{C}$ . Обнаружено, что  $21 \pm 3\%$  атмосферного метана ископаемого происхождения [81]. Это дает для величины потока в атмосферу примерно 100 млн т ископаемого метана в год, что представляется значительно завышенной величиной.

Содержание  $^{13}\text{C}$  обычно характеризуется относительной величиной  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$  и выражается в промилле, ‰ (тысячная доля):

$$\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{образец}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \cdot 1000,$$

где величина  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{образец (стандарт)}}$  представляет собой отношение количества изотопов  $^{13}\text{C}$  к  $^{12}\text{C}$  в образце (стандарте). Углерод содержит, в среднем, 1,1% углерода  $^{13}\text{C}$ . В качестве стандарта обычно используется Pee Dee Belemnite (PDB) [88]. Для стандарта величина  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$  [13,

с. 163]. Из выражения для  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$  следует, что при нулевом содержании тяжелого изотопа в смеси величина  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$  равна  $-1\ 000\%$ , а при удвоенном количестве по сравнению со стандартом  $+1\ 000\%$ . Таким образом, содержание тяжелого изотопа будет выше в том образце, в котором величина  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$  больше.

Для атмосферного метана величина  $\delta = -47,7 \pm 0,2$  [156]. Как видно из табл. 3.1, все биологические источники сильно обогащены легким метаном, хотя в исходном материале, подвергшемся биологической обработке,  $\delta$ , как правило, существенно больше: трава для скота имеет  $\delta = -27 \div -28\%$ , для зерна  $\delta = -12,6 \div -14\%$ ,  $\delta$  болотных остатков растений лежит в пределах  $-25 \div -28\%$  [145]. Таким образом, в процессе биохимической переработки происходит обогащение метана легким изотопом углерода. По мере старения исходного биологического материала и его химической трансформации происходит постепенное увеличение содержания тяжелого углерода. Поэтому метан, поступающий с глубин 3–10 км, имеет более высокие  $\delta$ . Очень высокие значения  $\delta$  наблюдаются и для метана, возникающего при горении биомассы.

Можно было полагать, что изотопное содержание метана в атмосфере будет представлять собой среднее значение по всем источникам с учетом их мощности. Однако изотопный состав атмосферного метана ввиду его большого времени жизни в атмосфере не отражает автоматически изотопный состав его источников: реакции радикалов ОН и реакция поглощения метана почвой изменяют изотопный состав атмосферного метана. В обеих реакциях более предпочтительно участие легкого метана. Следовательно,

Т а б л и ц а 3.1

Среднее содержание  $^{13}\text{C}$  в метане из различных источников [156]

Источник метана	Средние значения $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ , ‰
Озера	-40
Рисовые поля	-62
Болота	-61
Термиты	-60
Крупный рогатый скот	-60
Добыча газа	-41
Геотермальный источник	-27
Свалки	-51
Угольные шахты	-41
Горение биомассы	-25
Метангидраты	-65



атмосферный метан будет обогащен по сравнению с метаном из его источников более тяжелым метаном.

Изотопный эффект в реакциях исчезновения метана будет характеризоваться отношением двух констант, равным  $^{13}\text{k}/^{12}\text{k}$ , где  $^{13}\text{k}(^{12}\text{k})$  – константа скорости реакции исчезновения тяжелого (легкого) метана. В случае реакции метана с радикалом ОН для величины  $\alpha$  известны следующие значения: 0,997 [144],  $0,990 \pm 0,007$  [80] и  $0,9946 \pm 0,0009$  [79]. Изотопный эффект в реакции метана с почвой составляет  $0,975 \div 0,984$  [109]. Будем считать, что уход в стратосферу, который обусловлен турбулентной диффузией, протекает одинаково для обеих изотопных разновидностей метана.

Решая задачу об изотопном составе метана в атмосфере, можно найти [161]

$$\delta_{\text{н}} = \delta_{\text{а}} + \sum_i [(\alpha_i - 1)F_i](1 + \delta_{\text{а}} \cdot 10^{-3}) \cdot 10^3,$$

где  $\delta_{\text{н}}$  ( $\delta_{\text{а}}$ ) – средневзвешенное изотопное содержание источников (атмосферного метана),  $\alpha_i$  – изотопный эффект в реакции исчезновения в  $i$ -м канале,  $F_i$  – вес  $i$ -го канала в исчезновении легкого метана.

Оценим значение величины  $\delta_{\text{н}}$ . Для  $\delta_{\text{а}}$  примем значение  $-47,7 \pm 0,2\%$ . Будем считать, что для величины  $\alpha$  в реакции с радикалом ОН справедливо значение, равное 0,9946, указанное в работе [79], и что вес этого канала составляет 0,92. Для поглощения метана почвой изотопный эффект примем равным 0,98, а вес этого канала установим как 0,06. Тогда средневзвешенное значение величины  $\delta_{\text{н}}$  для источников будет равно  $-54,2 \pm 2,5\%$ . Основной вклад для  $\delta_{\text{н}}$  в отличие от  $\delta_{\text{а}}$  вносит, конечно, реакция с радикалом ОН. Учет только одной реакции с радикалом ОН приводит к величине  $\delta_{\text{а}} = -52,9\%$ .

Содержание дейтерия в атмосферном метане и его источниках исследовалось в ряде работ, например [151]. В случае  $\text{CH}_3\text{D}$  для атмосферного метана величина  $\delta(\text{D}) = -80 \pm 8\%$  [151]. В качестве стандарта для дейтерия выбирается океаническая вода. Обычное содержание дейтерия составляет  $1,06 \cdot 10^{-2}\%$ . Величина изотопного эффекта в реакции с радикалом ОН равна 0,67 [102]. Тогда для источников получаем  $\delta(\text{D}) = -274\%$ , если пренебречь каналом, связанным с поглощением метана почвой.

## 4. МЕТАН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

### 4.1. Метан в болотах

Под болотом понимают избыточно увлажненный участок земли, покрытый слоем торфа толщиной не менее 30 см [25]. Отметим, что это определение болота далеко не единственное, но одно из самых простых. Болота содержат большое количество метана, который находится в их толще в растворенной форме и в виде пузырей, и поэтому они служат мощным источником метана.

Толщина торфа в болоте зависит в глобальном масштабе от широты. В тундре толщина торфа составляет  $25 \div 30$  см, далее к югу она возрастает последовательно до величин 3–4 м, затем к широтам  $60 \div 50^\circ$  с.ш. она достигает  $8 \div 9$  м, и наконец, опять уменьшается вследствие большой скорости разложения при высоких температурах в низких широтах.

Болота подразделяются на низинные, верховые и переходные. Низинные болота образуются на низких участках, часто в поймах рек. Верховые болота обычно расположены на водоразделах, часто на месте ранее существовавших и превратившихся в болота озер. Толщина торфа достигает 5 м и более. Прирост торфа составляет 1 м за 1 000 лет. Величина рН у верховых болот достигает  $3,5 \div 4,5$ , а у низинных –  $5,5 \div 7,5$ .

Общая площадь болот в мире составляет примерно  $5,7 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup> [67]. Наибольшие по площади северные болота, расположенные выше  $40^\circ$  с.ш., –  $3,46 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup> [103]. В России болота занимают  $1,13 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup> по данным [59],  $1,5 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup> по данным [103], что примерно соответствует 20 и 25% от площади всех болот мира.

Болота являются мощным источником метана по ряду причин. Прежде всего, болота отличаются большой биопродуктивностью, которая составляет  $0,8 \div 3,5$  кг/м<sup>2</sup> (в сухом весе), что совпадает с биопродуктивностью тропического дождевого леса [6]. В болотах благодаря достаточно высокой вязкости отсутствует интенсивное перемешивание по высоте. Кислород воздуха обычно расходуется на окисление отмершего органического материала на глубине нескольких миллиметров от верхней поверхности и не попадает в глубину болота. В итоге внутри слоя отмершей органики создается благоприятная для деятельности метанопродуцирующих (метаногенных) бактерий анаэробная среда. Процесс получения метана довольно сложен и многие детали до сих пор не ясны.

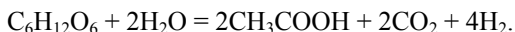
Субстратом для метаногенных бактерий служит очень небольшое число молекул [76]. Поэтому метаногенные бактерии зависят от жизнедеятельности других бактерий и организмов, конвертирующих сложную органику в субстраты, используемые метаногенными бактериями. Исходный состав растительных остатков приведен в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Состав сухой древесины [37] и торфообразователей на болотах [25], %

Компонент	Сосна	Береза	Sphagnum magellanicum	Carex sp.
Целлюлоза	54,2	45,1	20,0	27,7
Гемилцеллюлоза			29,8	26,2
Лигнин	26,3	19,5	10,3	16,2
Пентозаны (ксилян)	11,0	27,0	14,3	19,2

Растительные остатки можно представить состоящими из двух основных частей: лигнина и целлюлозы. Хорошо известно, что лигнин гораздо меньше поддается воздействию бактерий. Трансформация целлюлозы происходит гораздо быстрее, чем лигнина. После отмирания растения попадают в почву или воду и начинается процесс их деградации. Механическое раздробление древесины осуществляется главным образом личинками различных насекомых. Личинки, прокладывая ходы в древесине, заражают ее различной грибной флорой. Грибы обладают целым набором ферментов, способных к разрушению лигнино-целлюлозных связей. Для торфообразователей разложение клетчатки наступает год спустя после опада. Максимум скорость разложения клетчатки достигает через три года [25]. Далее ферменты расщепляют целлюлозу до глюкозы, а затем происходит образование водорода, углекислого газа, ацетата и других кислот:



Блок-схема образования метана может быть представлена в следующем виде [76] (рис. 4.1):

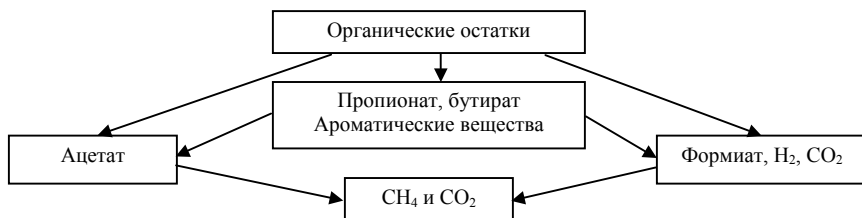
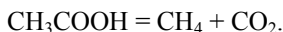
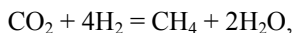


Рис. 4.1. Схема образования метана

Субстратом для метаногенных бактерий является, в основном, водород и углекислый газ, ацетат [87]. Существует два основных пути образования метана: восстановление углекислого газа или ферментация ацетата.



Отсюда видно, что если ферментация – основной канал образования метана при преобразовании глюкозы, то на одну молекулу метана образуется две молекулы  $\text{CO}_2$ . Если же метан образуется в ходе восстановления  $\text{CO}_2$ , то на одну молекулу метана образуется одна молекула углекислого газа.

На основе изотопных исследований определено, что около 30% метана образуется в осадках водоемов за счет восстановления углекислого газа, а остальной метан – за счет ферментации ацетата [76]. Детальное рассмотрение образования метана из различных веществ дано в работе [9].

Одновременное сопоставление содержания  $^{13}\text{C}$  и  $\text{D}$  в метане в некоторых случаях позволяет решать вопрос о природе источника [164], что видно из рис. 4.2.

Величины потоков метана из болот зависят от разных причин: температуры, pH, положения уровня воды, времени года, количества осадков и т. д. Поток метана коррелирует с величиной биомассы [165]. Зависимость от уровня воды хорошо прослеживается в лабораторных условиях. Обычно, чем выше уровень воды, тем выше скорость выделения метана [126]. Метан выделяется только в восстановительной среде, если  $E_h < -300$  мВ [96].

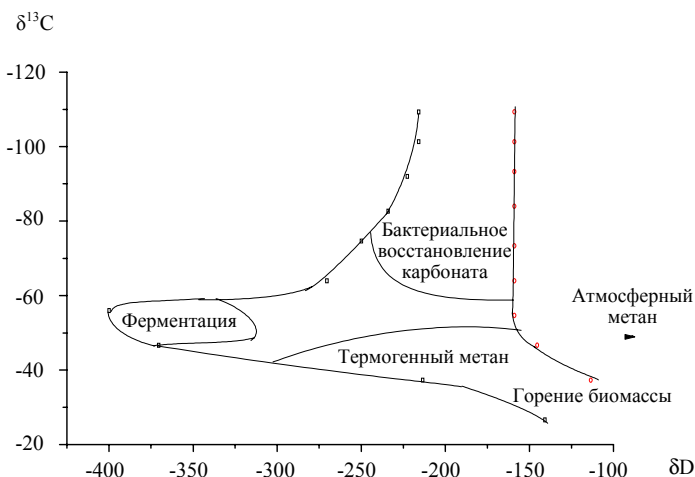


Рис. 4.2. Изотопные эффекты в метане для различных источников

Метан образуется при  $\text{pH } 3 \div 7$  с максимумом при  $\text{pH}$ , равным 6, по данным работы [166], и максимумом  $6,4 \div 7,2$ , по данным [69]. Уменьшение атмосферного давления [119] стимулирует образование пузырьков метана. Добавки удобрений, ацетата или бикарбоната усиливают образование метана [96]. В соленых болотах скорость образования метана значительно ниже, чем в пресных [127]. Причины, определяющие величины потоков метана из болот, до настоящего времени выяснены недостаточно. Скорость выделения метана из болот обычно слабо зависит от времени суток, но довольно сильно меняется от времени года [96]. В июле скорость выделения метана максимальна. Одна из причин сезонного изменения потока метана – это температура. Скорость выделения метана растет с ростом температуры от 4 до 30°C [166]; с увеличением температуры на 1°C она возрастает примерно на 10% [69]. Зависимость величины потока от температуры обычно проходит через максимум. В различных образцах в лабораторных условиях наблюдается максимум при 20 или 28°C [152], в озерных осадках фиксируется максимум в скорости выделения метана при  $35 \div 42^\circ\text{C}$  [168].

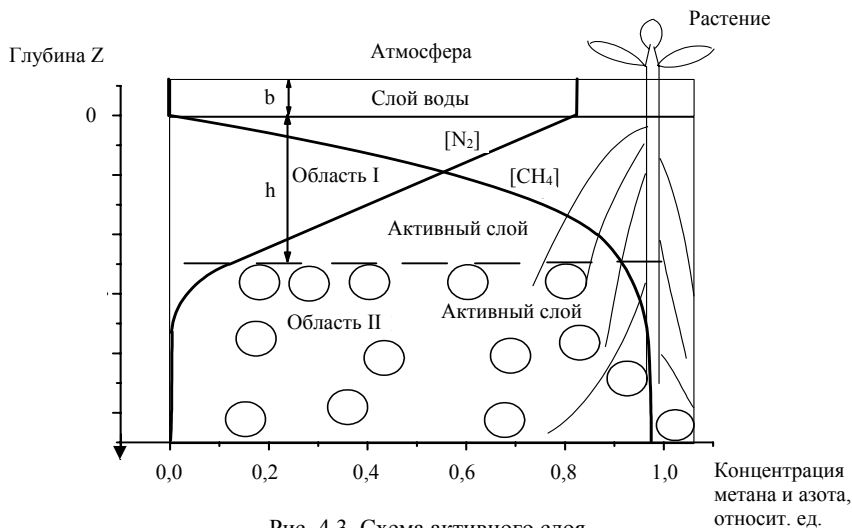
Относительно выделения метана в зимнее время из замерзших болот имеется противоречивая информация. В работе [162] выделения метана из болот на Аляске практически не обнаружены. В работе [96], посвященной исследованию болот Миннесоты с похожими климатическими условиями, показано, что в зимнее время за период ноябрь–март интенсивность потока метана из болот невелика и составляет от 4 до 21% от полного годового потока. Изменения интенсивности потока метана от года к году меняются от 20 до 70% от среднего, но иногда наблюдается резкое возрастание потока до 18 раз. Большая сводка данных по выделению метана из торфяных болот приведена в [149]. Результаты конкретных измерений демонстрируют очень большой разброс. В [118] принято, что скорость выделения метана из болот различного вида составляет  $0,03 \div 0,22 \text{ г CH}_4/\text{м}^2$  в день. Глобальный поток оценивается в 80 млн т в работе [67] и 110 млн т в [118]. Большая часть метана от болот должна производиться в низких широтах. Результаты измерений для болот одного и того же типа, проведенные в одно и то же время и одинаковых климатических условиях, могут отличаться по скорости выделения метана от 12 до 47 раз. Поэтому точная оценка интенсивности потока метана от болот затруднена.

Как было показано выше, болота в России занимают примерно 20–25% площади всех болот в мире, поэтому можно предположить, что они производят приблизительно 20 ÷ 25% метана, и это составляет от 20 до 21 млн т [23]. Примерно половину этого количества должны производить болота Западной Сибири [например: 30, 46].

В свете возможного будущего потепления следует ожидать увеличения мощности эмиссии метана от болот, что будет связано с ростом биологической продуктивности.

### 4.1.1. Теория эмиссии метана из болот

Метан поступает в атмосферу из болот благодаря молекулярной диффузии, пузырьковой эмиссии и транспорту через растения (рис. 4.3). Газ внутри пузырьков состоит, в основном, из метана и азота и находится в равновесии с растворенными газами [82]. Углекислый газ содержится в пузырьках в малом количестве ввиду его значительно более высокой растворимости. Пузырьки образуются на некоторой глубине от поверхности [82, 142]. Это связано с тем, что концентраций растворенных газов вблизи поверхности недостаточно для того, чтобы внутри пузырька их суммарное давление равнялось бы одной атмосфере [111]. Положение верхней границы образования пузырьков зависит от константы Генри, растворимости метана, его коэффициента диффузии и скорости генерации метана внутри слоя [5, 71, 72]. Теория достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты как по распределению концентрации внутри болотного слоя в присутствии и отсутствии растений, так и эмиссии метана путем диффузионного транспорта, пузырьками и через растения.



### 4.1.2. Метан в болотах тундры

Тундра расположена, в основном, в Северном полушарии и ее общая площадь составляет в настоящее время приблизительно 3,5 млн км<sup>2</sup>, а за последние 100 лет благодаря потеплению она сократилась примерно на 18%.

Тундра состоит из сухих и увлажненных территорий. Сухая тундра обладает малой продуктивностью метана, принимаемую равной  $5 \text{ мг/м}^2$  в день [162]. Заболоченная тундра, площадь которой оценивается в  $1 \text{ млн км}^2$  [128], летом производит метан со скоростью до  $90 \text{ мг/м}^2$  в день по данным работы [163] и  $106 \div 119 \text{ мг/м}^2$  в день по данным [68]. Общий поток метана от тундры может достигать 7% от полного потока, составляющего примерно  $35 \text{ млн т}$  в год [83, 118]. В России тундра занимает приблизительно  $1,7 \text{ млн м}^2$ . Поэтому вклад в поток метана от тундры в России можно принять равным  $0,85 \div 1,9 \text{ млн т}$  в год.

## 4.2. Метан в озерах

Озера не представляют собой интенсивного источника выделения метана в атмосферу, так как они не обладают большой биологической продуктивностью. В отличие от болот продуктивность озер примерно в 10 раз ниже [6]. Метан может выделяться из озер путем молекулярной диффузии, посредством пузырьков и через растения, обладающими каналами. Например, лилии способствуют выделению метана [93, 146]. На озерах вблизи Амазонки поток составляет  $0 \div 34 \text{ мг/м}^2$  в день по данным работы [159],  $27 \div 230 \text{ мг/м}^2$  в день по данным [127]. На различных озерах США величина потока менялась в пределах  $0,006 \div 46 \text{ мг/м}^2$  в день [132]. Оценка выделения метана из озер планеты дается с очень плохой точностью: поток составляет  $1 \div 25 \text{ млн т}$  метана в год [85, 161].

В достаточном теплых озерах с высокой биологической продуктивностью, например в озерах Северной Каролины, осадки растут со скоростью  $0,5 \div 0,6 \text{ см}$  в год [82]. Остатки растительности в среднем для этих озер выпадают в количестве  $250 \text{ г/м}^2$  в виде сухого материала, что говорит о его толщине в  $0,025 \text{ см}$  [6, с. 169]. Если целлюлоза составляет примерно 50% по весу, то углерода в ней будет содержаться приблизительно  $50 \text{ г/м}^2$ . Это означает, что скорость выпадения углерода в виде целлюлозы составляет примерно  $4 \text{ моль/м}^2$  в год. В стационарном режиме столько же углерода должно поступать в атмосферу за счет разложения целлюлозы в виде метана или углекислого газа. Примерно такое его количество действительно поступает обратно в атмосферу. Это означает, что рассматриваемая экосистема находится в стационарном состоянии. Согласно [82] в озерах Северной Каролины интенсивность выделения метана лежит в пределах  $39 \div 425 \text{ мг}$  в сутки. Эмиссия за год составляет  $1,3 \text{ моля с } 1 \text{ м}^2$  за счет диффузии и такую же величину за счет пузырьковой эмиссии. Таким образом, за один год выделяется примерно  $2,6 \text{ моля метана с } 1 \text{ м}^2$  (или  $41,6 \text{ г}$ ). Это очень высокая скорость выделения метана.

Согласно [8] на территории бывшего СССР находится  $2,8 \text{ млн}$  озер с общей площадью  $490 \text{ 000 км}^2$ . Так как в соответствии с [132] скорость

выделения метана составляет  $23 \pm 23$  мг/м<sup>2</sup> в день для озер бывшего СССР, получаем оценку, равную  $1,1 \pm 1,1$  Тг в год.

Несмотря на малую мощность выделения метана, некоторые из озер могут быть потенциально очень опасными. К такому типу озер относится озеро Киву, расположенное на границе Руанды и Демократической республики Конго в теснине между гор. Его глубина достигает 480 м. Известно, что глубокие воды озера Киву перенасыщены метаном. В этом случае ситуация чревата залповым выбросом метана, как это имеет место при открывании бутылки с шампанским. Заметим, что в очень чистой воде пересыщение газов может достигать 100 [108], т. е. концентрация газов соответствует давлению газа над водой, равному 100 атм, хотя реальное давление лишь 1 атм. Возникновение ситуаций с большим пересыщением возможно в случае стоячих неперемешивающихся слоев воды. Это позволяет метану накапливаться в очень больших концентрациях. Сейчас предпринимаются попытки промышленного использования растворенного газа.

### 4.3. Метан в океанах

В морях и океанах в течение года образуется и погибает приблизительно 550 млрд т фитопланктона [55]. В верхних слоях воды (до 2 км и более) основная часть погибшего планктона перерабатывается аэробными бактериями. В осадки ежегодно попадает лишь незначительная часть от погибшего планктона, составляющая согласно [38] ~ 85 млн т по углероду (в других работах фигурировали величины  $280 \div 530$  млн т [11]). Основная доля этого углерода также окисляется, и только 25 млн т [11] остается в осадочных породах. Незначительная часть превращается в метан. Поэтому поток метана из океанов невелик. Например, Аравийское море выделяет метан со скоростью 0,04 млн т в год, а мощность глобального океанического источника составляет  $0,03 \div 3$  млн т в год [129]. В модельных расчетах используются значения 10–15 млн т метана в год по данным [156], 5–20 млн т в год по данным [83]. Таким образом, неопределенность этой величины велика, но вклад в общий глобальный поток не превышает 5%.

Поток из океанов можно рассчитать в рамках простой диффузионной модели. Концентрация метана в океане примерно в 1,35 раз выше, чем это следует из равновесия с атмосферным содержанием метана [161]. Принимая условие о том, что поверхностная пленка, в которой диффузия метана осуществляется молекулярным образом, имеет толщину 50 мкм, а коэффициент диффузии молекул метана равен  $1,6 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 15°C, находим величину для потока метана в атмосферу, равную 6 млн т в год, что составляет чуть более 1% от общего потока метана в атмосферу.



## 5. МЕТАНГИДРАТЫ

Гидраты метана ( $\text{CH}_4 \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$ ) представляют собой твердые химические клатратные соединения метана с водой, внешне похожие на снег. Эти соединения при нормальных условиях нестабильны и разлагаются на метан и воду. В одном кубометре гидрата метана содержится  $164 \text{ м}^3$  метана [113]. Стабильны гидраты метана при понижении температуры и повышении давления. При атмосферном давлении они неизменны при температурах ниже  $-80^\circ\text{C}$ ; при температуре  $0^\circ\text{C}$  стабильны для давлений выше 25 атм [17]. Температура придонных вод в океане лежит в интервале  $0 \div 5^\circ\text{C}$ . Таким образом, гидраты метана могут существовать на дне водоемов с глубиной 250 м, что подтверждается их обнаружением, начиная с глубин 300  $\div$  500 м. Газогидраты метана были обнаружены на континентах в 1969 г. коллективом авторов во главе с Н. В. Черским и А. А. Трофимуком. Но большинство месторождений найдено в шельфе океанов. Залежи гидратов метана встречаются вдоль побережья практически всех континентов. Карта с обнаруженными запасами метангидратов приведена на рис. 5.1 [113]. Гидраты метана были найдены и на дне озера Байкал [14, 49]. К настоящему времени открыто более 220 месторождений газогидратов метана [116]. Из-за роста температуры примерно на  $3^\circ\text{C}$  при увеличении глубины на каждые 100 м, гидраты метана не могут существовать на большом удалении от дна океана. Метан в метангидратах имеет бактериальное происхождение, что следует из изотопного анализа [95].

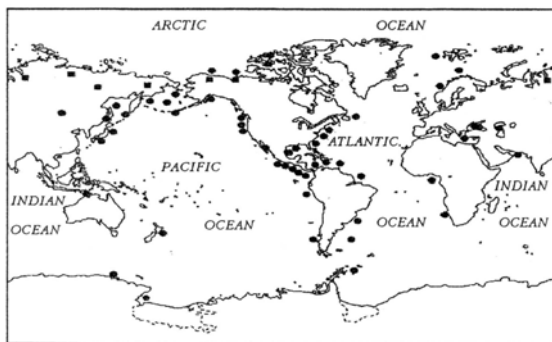


Рис. 5.1. Известные районы залегания гидратов метана [113]

Оценка запасов метана в газогидратах с момента обнаружения к настоящему периоду значительно уменьшилась от  $10^{18} \div 10^{21}$  [42, 112] до  $2 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{15}$  т [113]. Наиболее реалистическая оценка лежит в интервале  $10^{12} \div 10^{14}$  т. Отметим, что запасы добываемого природного газа близки к величине  $0,2 \cdot 10^{12}$  т. Это означает, что запасы метана в гидратах значительно превосходят запасы промышленного газа. Поэтому проблема добычи газа из метангидратов становится довольно насущной. Имеются определенные трудности в разработке месторождений метангидратов. Метангидраты обычно не являются сплошными залежами, а представляют собой включения в породе. Поэтому подъем метангидратов со дна моря означает одновременный подъем пустой породы, которая по массе значительно превосходит метан, заключенный в ней. Теплота разложения гидрата метана составляет 54,2 кДж/моль, а энергия, выделяемая при сгорании метана, составляет 590 кДж/моль [17]. Итак, плавление гидрата метана – процесс выгодный, но добывать таким образом метан из метангидратов достаточно дорого, так как наряду с метангидратом пришлось бы нагревать и сопутствующую породу, масса которой может в несколько раз превосходить массу метангидрата. Другой путь добычи метана – дестабилизация гидратов метана при снижении давления – кажется более предпочтительным. Уменьшить давление на пласты с метангидратом можно, откачивая, например, газообразный метан. Не исключена возможность, что реальная добыча метана будет результатом сочетания различных подходов.

Газогидраты метана доставляют большую неприятность газовикам, так как при давлениях около 70 атм, существующих в газопроводах, они могут образовываться при положительных температурах (вплоть до  $10^{\circ}\text{C}$ ) и создавать при этом пробки. Для борьбы с данным явлением используют добавки метанола [32], который при доставке газа потребителям приходится отбирать из газа [22, 54].

Возможное в будущем потепление на планете может привести к дестабилизации газогидратных запасов и выбросу метана. Уже сейчас такие выбросы наблюдаются [18, 112]. Для полного разложения гидратов метана необходимо температуру слоев с метангидратом довести до  $10 \div 20^{\circ}\text{C}$  (более точное значение температуры зависит от глубины) [17]. В принципе нельзя исключить возможные случаи катастрофически большого одновременного выделения метана [107]. Это может привести к образованию пузырей в океанах, в которые могут проваливаться суда. Ряд авторов предполагает о существовании метановых залповых выбросов для объяснения катастроф, которые якобы имеют место в Бермудском треугольнике. Тем не менее эти катастрофы, если они реальны, нуждаются в серьезной аргументации.

Количество метана в газогидратах примерно в 3 000 раз превосходит его содержание в атмосфере [113]. Поэтому залповое выделение метана в таких количествах могло бы вызвать серьезные последствия для климата. Однако залповое выделение требует быстрого потепления и дестабилиза-

ции газогидратов. При этом сама дестабилизация гидратов потребует тысячи лет [65]. Ряд авторов оценивает поступление метана из газогидратов величиной 5 млн т в год [65]. В литературе высказывались предположения, что дестабилизация газогидратов метана может играть серьезную роль в процессах оледенения, способствуя быстрейшему потеплению климата. Однако зависимость концентрации атмосферного метана от времени в течение последних 800 тыс. лет не демонстрирует повышенного содержания метана (рис. 1.2). Таким образом, эти гипотезы во многом спекулятивны. Предположения о быстрой дестабилизации метангидратов благодаря потеплению климата следует рассматривать в качестве маловероятной гипотезы. Нужно отметить, что несмотря на потепление климата естественный геологический цикл климатических изменений заключается в том, что Земля сейчас находится в стадии глобального похолодания, длительность которой до следующего пика великого оледенения составляет около 70 тыс. лет [20].

## 6. МЕТАН В МНОГОЛЕТНЕЙ МЕРЗЛОТЕ

Многолетняя (вечная) мерзлота – это часть земной коры, в которой температура в течение длительного периода (от нескольких и до тысяч лет) не поднимается выше 0°C. Многолетняя мерзлота занимает на земном шаре площадь приблизительно 25,5 млн км<sup>2</sup> – это 17% площади суши земного шара [2]. Глубина многолетней мерзлоты составляет от нескольких метров до 1 км, а иногда и выше. В России многолетняя мерзлота занимает 65% ее территории, это 11 млн км<sup>2</sup> [2]. Южная граница многолетней мерзлоты обычно проходит там, где среднегодовая температура составляет –2°C. Например, в Новосибирске среднегодовая температура – +0,2°C. В Восточной Сибири граница многолетней мерзлоты достигает Байкала. Породы многолетней мерзлоты содержат в себе большое количество органических остатков – отмерших растений и трупы животных. Все это служит материалом для образования метана в процессе жизнедеятельности производящих метан метаногенных бактерий.

Образование метана интенсивно происходит при положительных температурах, но может быть и при отрицательных температурах, вплоть до –17°C [32]. Метан содержится в многолетней мерзлоте в пузырьках в смеси с воздухом [77], в виде гидратов метана. Содержание метана в воздушных пузырьках достигает 6 000 ppmv. Содержание метана в породах многолетней мерзлоты составляет от 0,5 до 6,9 мг на 1 кг породы при среднем значении 2,3 мг/кг [140].

В работе [32] исследовано содержание метана в зависимости от глубины в интервале от 0 до 55 м, которое далеко не однородно с глубиной и меняется в этом интервале от 0 до 21 мг/кг при среднем содержании вблизи 3 мг/кг, что примерно соответствует величинам, найденным в [140]. Изотопный анализ образцов метана свидетельствует о повышенном содержании метана с <sup>12</sup>C, что свидетельствует о бактериальном происхождении. Наблюдались очень низкие, по сравнению с обычным бактериальным метаном, содержания метана с <sup>13</sup>C:  $\delta(^{13}\text{C}) = -64 \div -99\%$ , что может свидетельствовать в пользу представлений о протекании процесса биологического образования метана при низких и даже отрицательных температурах.

Каждый метр пород многолетней мерзлоты на планете может содержать до 60 млн т метана [135].

В настоящее время потепление климата заметно сказывается на породах вечной мерзлоты. В Арктике температура верхнего слоя по сравнению

с 1980 г. поднялась на 3°C [160]. В зависимости от сценария прогнозируемая площадь многолетней мерзлоты будет составлять к 2050 г. от 22,4 до 19,8 млн км<sup>2</sup> [2]. Эти оценки предполагают, что при удвоении содержания CO<sub>2</sub> температура повысится на 2,5°C и в 2050 г. превысит температуру 1900 г. на 1,16°C. Если температура поверхности грунта в области многолетней мерзлоты повысится на 0,9 ÷ 2,3°C, то граница вечной мерзлоты отступит к северу на 50–600 км [48]. Таким образом, к 2050 г. вечномерзлые породы могут сократиться на 10–20%, а полное исчезновение можно ожидать при таких темпах через 250–500 лет. Согласно [169] площадь вечномерзлых пород в Канаде может сократиться на 16 ÷ 19,7% к 2009 г. Однако нужно отметить, что прогнозы, а особенно крайние оценки, далеко не всегда могут оправдаться. Например, если среднегодовые температуры северных районов Сибири в период 1960–1995 гг. возросли от 0,7 до 2,6°C, то в 1995–2005 гг. рост температуры существенно снизился [31]. Тем не менее эти авторы не исключают реализации осторожного сценария, в результате которого температура поднимется на 2°C к 2100 г.

Потепление вечномерзлых пород в настоящее время реально наблюдается вплоть до глубин 80–110 м. На глубинах до 10 м потепление составляет около 1°C [31]. В районе Воркуты сезонное протаивание возрастает на 0,0007 м в год, в Маре Салле – около 0,006 м в год. Возрастание протаивания на 0,006 м в год, если его распространить на все районы Земного шара, приведет к дополнительному выделению метана в атмосфере на величину 0,36 млн т, что невелико на фоне общего потока в 500 млн т. Заметим, что при таких скоростях прироста протаивания вечномерзлый грунт толщиной 300 м исчезнет через 50 000 лет. Таким образом, вряд ли стоит ждать так называемых «метановых катастроф» за счет таяния многолетней мерзлоты.

Существует и другой аспект потепления в районах с многолетней мерзлотой. В результате ее таяния на поверхности почвы образуются талые (термокарстовые) озера. Эти озера служат интенсивным источником метана, выделяющегося пузырьками [120]. Исследование талых озер показало, что интенсивность выделения метана с годами растет, и экстраполяция на всю территорию вечной мерзлоты приводит к величине потока метана, равному 3,8 млн т в год. Это увеличение составляет всего 0,7% от общего потока и также не приведет к катастрофам.

## 7. ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

### 7.1. Метан и природный газ

Природный газ обычно подразделяется на три группы: природный газ чисто газовых месторождений, газ газоконденсатных залежей и попутный нефтяной газ.

Газоконденсатные месторождения встречаются на глубинах 1 500–3 000 м и представляют собой газовые флюиды с плотностью приблизительно 750 кг/м<sup>3</sup>. В этом флюиде доля метана невелика.

Добыча нефти сопровождается попутным нефтяным газом. Согласно [43] газовый фактор в нефти бывшего СССР равен 112,6 м<sup>3</sup>/т, а содержание метана в среднем – 34%. Добыча нефти в странах бывшего СССР составляла около 600 млн т. В 2007 г. Россия добыла 490 млн т нефти. Количество метана в попутном нефтяном газе в 2007 г. составило 12 млн т. Попутный нефтяной газ в настоящее время в России используется примерно на 75%, остальной сжигается. Поэтому количество поступающего метана в атмосферу скорее всего невелико.

Газ газовых месторождений состоит в основном из метана – до 90–97%. Также в состав этого газа входят этан, пропан, двуокись углерода, пары воды, сероводород. Газовые месторождения встречаются в основном до глубин 1 500 м.

Мировая добыча газа составляет около 2 600 млрд м<sup>3</sup> [115]. Основные потери метана происходят при транспортировке газа в кранах, проржавевших трубах. Потери газа в развитых странах при его добыче и транспортировке не превышают 1% [106]. Например, в США они достигают  $1,5 \pm 0,5\%$  [115]. В 2007 г. предприятиями ОАО «Газпром» добыто 550,1 млрд м<sup>3</sup> газа [16] (84,1% от всей добычи по РФ), а всего в РФ добыто 654 млрд м<sup>3</sup>. Средняя добыча составляла в странах бывшего СССР 800 млрд м<sup>3</sup> в год [36]. Ранее потери газа в СССР оценивались в 6–9% по данным работы [91], 6% по данным [106], что означало бы ежегодную потерю метана и поступление его в атмосферу в количествах  $30 \pm 6$  млн т в год. Это чрезмерно большая величина, которая существенно превосходит точность измерительной аппаратуры, и такие потери невозможно было бы заметить. Прямые измерения потерь газа трубопроводами показало, что потери в России не отличаются по величине от потерь в развитых странах и со-

составляют примерно 1,4% [115]. Если считать, что потери по всему миру не превышают 1,5%, то это приводит нас к величине 25 млн т в год, из которых вклад России составляет 25%.

## 7.2. Шахтный метан

Метан содержится в углях в различных формах. Существует растворенный метан, внедренный в межмолекулярное пространство и образующий твердые растворы. В трещинах и порах метан находится в свободном состоянии, на поверхностях пор и трещин – в адсорбированном виде. Метан также содержится в породах, сопровождающих угольные пласты.

Количество газа, выделяющееся даже на одной шахте, сильно зависит от времени эксплуатации [12]. Содержание метана в углях России составляет, в среднем,  $13 \text{ м}^3/\text{т}$  [12, 73]. Такое количество метана в объеме, занимаемом 1 т угля, может создать давление около 13 атм. Газообильность может отличаться в несколько раз в зависимости от угольного бассейна [50].

При добыче угля в атмосферу поступает метан, количество которого определяется по-разному в различных литературных источниках:  $35 \pm 10$  млн т в год по данным работы [83], 35 млн т в год – [91],  $30 \div 50$  – [106], 47 млн т в год по данным [23]. Можно считать, что поступление метана в атмосферу при добыче угля составляет  $30 \pm 10$  млн т в год. В СССР добыча угля достигала 735 млн т. В 2008 г. Россия добыла 326 млн т, США – приблизительно 1 000 млн т. Это означает, что за счет добычи каменного угля в России в атмосферу поступает примерно 2,7 млн т метана.

Образование метана в осадочных породах можно представить себе как пиролиз органических веществ (гумуса, лигнина, сапропеля) в условиях высоких давлений и температур, которые существуют под землей (температура растет с глубиной со скоростью примерно  $30^\circ\text{C}$  на 1 км, а давление – 100 атм на 1 км) в процессе образования углей. Зависимость эффективности образования метана от температуры приведена на рис. 7.1. Видно, что метан должен эффективно образовываться на глубинах 3–6 км при давлениях породы в несколько сот атмосфер.

Гуминовые вещества содержат в качестве заместителей большое число метильных групп, которые могут освобождаться в процессе пиролиза, а затем радикалы  $\text{CH}_3$  могут дать метан в реакции с водородсодержащими веществами. Согласно [101] процессы идут так, как показано рис. 7.2.

Под шахтным метаном понимается не только метан, непосредственно выделяющийся при добыче угля, но и дегазационный метан, который добывают при дегазации угольных пластов (разработка их планируется в будущем), а также метан из шахт, где прекращена добыча метана.

По оценкам специалистов<sup>1</sup>, Россия располагает 49 трлн  $\text{м}^3$  шахтного метана. Это примерно 15% мировых запасов, составляющих 260 трлн  $\text{м}^3$  [27].

---

<sup>1</sup> «Коммерсант» № 103 от 16.06.2007 «Газпром выжмет газ из угля».

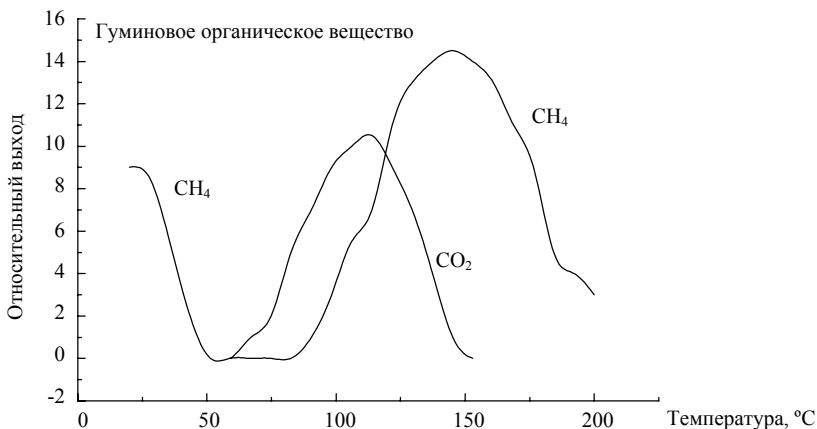


Рис. 7.1. Образование метана и углекислого газа в зависимости от температуры в случае гуминового органического вещества [101]

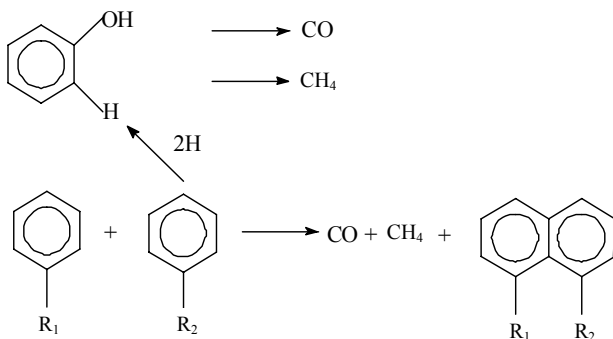


Рис. 7.2. Механизм образования метана при пиролизе

Запасы шахтного метана в России сопоставимы с запасами обычного газа. Действительно, согласно докладу руководителя Роснедра А. Ледовских на 6-й Международной конференции «Саммит СНГ по нефти и газу», Россия занимает первое место в мире по разведанным запасам газа – 68 трлн м<sup>3</sup>, а ресурсы составляют примерно 150 трлн м<sup>3</sup> [28].

США добыли в 2006 г. более 50 млрд м<sup>3</sup> шахтного метана [52], что составляет примерно 10% потребления газа в США, и доля шахтного метана в общем объеме потребления газа растет. В настоящее время в США используется до 80% угольного метана.



Во многих странах использование шахтного метана налажено с высокой эффективностью. Согласно [56] дегазационный метан используется в Польше на 85%, Чехии – 95, Германии – 70, России – лишь на 8,5%.

Внезапные выбросы шахтного метана, возникающие при снятии внешнего давления на угольный пласт, сопровождаются выбросом большого количества угля – от нескольких тонн до 14 000 т, и метана до 600 000 м<sup>3</sup> [15]. В шахтах Донбасса при средней газоносности угля 25–28 м<sup>3</sup>/т во время внезапных выбросов наблюдались величины 300 и 860 м<sup>3</sup>/т [61].

Причины внезапных выбросов метана до сих пор окончательно не ясны. Методы борьбы с этим явлением заключаются в откачке метана из угольных пластов, откуда его можно извлекать путем вентиляции (вентиляционный метан) и путем дегазации (дегазационный метан). Для дегазации метановых пластов прокладываются скважины, через которые метан откачивается. Эта процедура подходит для достаточно пористых углей, где молекулы метана довольно подвижны. Метан можно добывать из шахт и несколько лет спустя после окончания работ по добыче угля.

Чтобы увеличить поток метана, необходимо сделать угольные пласты проницаемыми. Это достигается, например, в результате гидравлического воздействия на пласт. Попытка воздействия на пласты ядерным взрывом, проведенная в Донбассе в 1979 г., не привела к положительным результатам [51]. Эффективных методов прогнозирования внезапных выбросов метана нет до сих пор [15].

В России в промышленных масштабах шахтный метан все еще мало используется [39]. Существуют различные проекты, которые находятся в той или иной стадии готовности. Довольно активно работа по разработке методов использования шахтного метана ведется в Кемеровской области в Международном центре АНО УГЛЕМЕТАН (<http://www.uglemetan.ru/>). Основные направления использования шахтного метана – получение тепловой и электрической энергии. Здесь также имеются свои проблемы. Смесь метана с воздухом способна взрываться при содержании метана в пределах 5–15%. Вентиляционный метан обычно имеет малую концентрацию – 1,5% и менее. Такая смесь используется в качестве воздуха для горения, что несколько увеличивает теплоотдачу. С другой стороны, его можно использовать в реверс-процессе [53] и устройствах каталитического горения метана, где его концентрация может составлять даже 0,15%. Дегазационный метан с концентрацией 30% и выше может быть использован в газогенераторных установках для производства тепла и электроэнергии.

Извлечению и утилизации шахтного метана посвящена монография [26].

### **7.3. Метан из отходов**

Метан можно получать при ферментации биологических отходов – навоза, ботвы и т. д. Газ, получаемый при этом, называется биогазом. Он состоит,

в основном, из метана на 50–70% и  $\text{CO}_2$  [63, 66]. Из 1 кг отходов можно получить до 0,18 кг метана. Этого количества метана хватит, чтобы нагреть до кипения три ведра воды. Одна корова производит в сутки до 50 кг навоза. Из этого количества навоза можно произвести около 4 м<sup>3</sup> биогаза, что по своему энергетическому содержанию эквивалентно 2 л бензина. Биологические отходы, прошедшие такую обработку, являются более ценным удобрением, чем исходный навоз, так как они не содержат семян сорняков и личинки вредных насекомых.

Для получения биогаза используют специальные устройства – танки, в которые загружают биоотходы. В России существуют фирмы, производящие соответствующее оборудование. Полученный в таких танках метан сжигается для хозяйственных нужд, и одновременно уменьшается загрязнение атмосферы метаном. В Китае работает около 10 млн метатанков [7].

Свалки могут быть мощным источником метана, так как они содержат достаточно много влажного органического материала, способного к выделению метана [34, 35, 75]. В городах США на одного человека в день приходится 1,8 кг мусора, в странах бывшего СССР 0,6 кг [75]. Доля углерода, способного к биологическому разложению, составляет  $17,5 \pm 24\%$ , а органического углерода, который может превращаться в метан, – примерно 50% [75].

Общая масса мусора в мире в форме биологического разлагаемого углерода составляет 113 млн т в год, это может привести к выделению метана в количестве  $56 \pm 17$  млн т в год. Однако с учетом 20% медленно разлагаемого углерода в работе [75] для мощности этого источника определяется величина выделения метана, равная  $40 \div 75$  млн т в год, в [23] – 57 млн т.

В странах бывшего СССР за год на свалки вывозится примерно 10,7 Тг биологически разлагающегося углерода [75], что при конверсии в метан с эффективностью 45% дает  $4,7 \pm 1,5$  млн т метана в год. Согласно [23] в России за счет мусора в атмосферу в год поступает 2,5 млн т метана.

Получение метана из мусора производится в промышленных масштабах в США.

## 7.4. Рисовые поля

Рисовые поля являются интенсивным источником выделения метана. Это обусловлено тем, что они значительное время покрыты водой, что создает благоприятные условия для развития анаэробных метаногенных бактерий. Интенсивность выделения метана с рисовых полей определяется различными факторами: погодой, присутствием химических удобрений и органического материала, типом почвы и др. [134]. Например, внесение в почву до 6 000 кг соломы на гектар приводит к увеличению потока метана на  $5 \pm 56\%$  [121, 134], но одновременно падает урожайность. В принципе поток метана можно снижать, применяя различные ингибиторы [136].

С повышением температуры скорость выделения метана возрастает [121, 124]. Энергия активации процесса выделения метана составляет 87 кДж/моль [121], что соответствует изменению скорости выделения метана примерно на 10% при изменении температуры на 1°C, так же как и для болот. В ночные часы поток метана уменьшается на 20 ÷ 30%, что связывают с понижением температуры.

Проявления сезонного хода довольно разнообразны, но отмечается слабый поток метана после посадки, потом его рост, а затем спад до фоновых значений после жатвы [85, 121]. Без рисовых растений аналогично обработанные поля дают поток метана примерно в 50 раз меньше [85]. Считается, что метан поступает в атмосферу в основном через растения [124].

Территория под рисовыми полями занимает приблизительно  $1,5 \cdot 10^{12}$  м<sup>2</sup>. В работе [117] приведена подробная информация по площадям, занимаемым рисом в различных странах. Для двух основных рисодобывающих стран – Индии и Китая дана более детальная информация по отдельным штатам и провинциям. Производство риса сейчас достигает 600 млн т в год.

Измерения потоков метана из рисовых полей проводились в различных местах. Средний поток метана за год меняется от 8 до 44 г/м<sup>2</sup> при среднем значении около 20 г/м<sup>2</sup>.

Учитывая, что в Индии и Китае сосредоточено до 52% всех рисовых полей и там собирают до трех урожаев в год, получаем величину для глобального потока, равную примерно 60 млн т метана в год. Осторожная оценка дает также 60 млн т в год [23]. Расхождения в выводах различных авторов довольно значительны. Это проявляется и в оценке продуктивности отдельных регионов. Например, на основе экспериментальных данных авторы [70] считают, что Индия ответственна за 4–5 млн т метана в год от рисовых полей, хотя в более ранних работах предполагалось значение 38 млн т в год. Аналогичная ситуация имеет место и в Китае. Согласно ранним оценкам этот поток равнялся 30 млн т в год [122], но последние расчеты привели к результату 6 ÷ 10 млн т метана в год [123]. Заметим, что точное определение потоков метана от рисовых полей имеет важное значение для таких стран как Индия и Китай, так как это влияет на величину вклада этих стран в усиление парникового эффекта.

На территории бывшего СССР под рисовыми полями было занято примерно 0,7 млн га. Если считать, что скорость выделения метана 20 г/м<sup>2</sup> в год [117], то на этой территории выделяется в атмосферу ~ 0,14 млн т метана ежегодно, в [3] получена величина 0,25 млн т в год. Таким образом, вклад России невелик.

## 7.5. Выделение метана древесными растениями

В январском номере журнала Nature за 2006 г. была опубликована статья [125], которая сообщала о значительном выделении метана наземными

растениями. Оцененный авторами поток метана составлял  $62 \div 236$  млн т в год, что сопоставимо с полным потоком метана в атмосферу, равным 500 млн т в год. В работе [78] приводится более низкая оценка  $20 \div 69$  млн т в год. Однако эти сообщения не подтверждены в [137]. Анализ содержания  $^{13}\text{C}$  в метане, обнаруженном в ледяных кернах в доиндустриальную эпоху за последние 2 000 лет [150], привел этих авторов к выводу, что эмиссия метана из наземных растений не могла превышать величину  $0 \div 46$  млн т в год. Последняя цифра представляется более разумной. Не подтверждено интенсивное выделение метана и в работе [133]. Механизм образования метана в наземных растениях в присутствии кислорода не ясен. Обычно он образуется в анаэробных условиях. Например, образование метана метаногенными бактериями происходит с участием ацетата. Однако использование ацетата, меченого  $^{13}\text{C}$ , не показало увеличение содержания этого изотопа в метане, выделяемого растениями [125].

Нужно отметить, что в изучении различных источников метана уже были подобные случаи, когда первые работы сообщали об очень больших потоках, но в дальнейшем исследования показывали, что эти данные были чрезвычайно завышены. Так было, например, с выделениями метана из термитников. История с выделением метана наземными растениями только начинается... Например, в работе [97] уже показано, что источником метана, выделяемого растениями, может служить растворенный метан в воде, всасываемой корнями.

## 7.6. Животные

Животные, особенно жвачные, являются достаточно интенсивным источником выделения метана благодаря процессу ферментации, протекающему в желудочно-кишечном тракте [167]. Количество выделяемого метана прямо зависит от количества и качества поедаемой пищи. В желудочно-кишечном тракте поддерживается постоянная температура, равная примерно  $39^\circ\text{C}$  и рН в интервале  $6,5 \div 6,8$  [143], что создает благоприятную среду для процесса ферментации. Жвачные животные выдыхают метан в процессе усвоения жвачки.

Животные непосредственно не могут расщеплять целлюлозу и это происходит благодаря симбиозу с бактериями, живущими в желудках высших животных и насекомых, таких как *Ruminococcus albus* и *R. flavesciens* и др. [64]. В  $1 \text{ см}^3$  жидкости в рубце находится  $10^9 \div 10^{10}$  бактерий. В результате реакции гидролиза целлюлоза превращается в смесь низших жирных кислот, усваиваемых животными. В рубце образуется уксусная кислота –  $50 \div 70\%$  по объему, пропионовая –  $17 \div 21$  и масляная –  $14 \div 20\%$ . Объем образующихся за сутки газов достигает 900 л. Примерный состав этих газов таков:  $65\% \text{ CO}_2$ ,  $27\% \text{ метана}$ ,  $7\% \text{ N}_2$ ,  $0,18\% \text{ H}_2$ . Отношение количества  $\text{CO}_2$  к количеству метана составляет приблизительно 2,4.

Данные по метану, выделяемому животными и людьми за год, приведены в табл. 7.1 [90]. Близкие значения использованы и в [114], где проведена инвентаризация источников метана от животных по всему земному шару. Наибольший вклад в поток, создаваемый животными, вносит домашний скот. В настоящее время число коров достигло 1 300 млн особей. Если считать, что полный поток метана в атмосферу составляет приблизительно 500 млн т в год, то вклад от животных будет  $15 \div 16\%$  от общего потока [90]. Заметим, что одна корова за сутки дает примерно 200 л метана (около 8 молей). Этого количества метана достаточно, чтобы 200 л воды довести до кипения. Заметим, что с коровами не обошлось и без курьеза. Власти Эстонии в борьбе за экологию в 1999 г. приняли закон, облагающий налогом фермеров за выделяемый коровами метан. В 2008 г. в связи с ухудшающейся экономической ситуацией они попытались ввести его в действие, но сразу же и отменили. Власти Эстонии позабыли о людях, которые также выделяют парниковый газ  $\text{CO}_2$ .

Т а б л и ц а 7.1

Поток метана от различных особей

Вид животного	Поток метана от одной особи, кг в год
Коровы	55
Овцы	6
Козы	5
Верблюды	58
Свины	1,2
Лошади	1,0
Люди	0,05

Вклад от животных, находящихся на территории бывшего СССР, составляет примерно  $6,2 \pm 1,5$  млн т метана в год или 8,2% от общего вклада, вносимого всеми животными земного шара [73]. Для России это значение предлагается равным 1,6 млн т в год [23].

## 7.7. Горение биомассы

Конверсия углерода в метан при горении биомассы подробно рассмотрена в [89]. Метан образуется в результате неполного сгорания биологического материала. Образование метана при горении биомассы может происходить различными путями. Например, известно, что лигнин содержит большое число метильных групп, реакции которых при высоких температурах приводят к образованию метана. Степень конверсии в метан зависит от вида

биомассы, используемой для сжигания, и характера сжигания. Она меняется в интервале  $0,19 \div 0,74\%$ . В работе [94] степень конверсии углерода биомассы в метан дана с близкими значениями  $- 0,1 \div 0,25\%$ . Горение биомассы происходит в существенно больших масштабах в тропиках, где по оценкам [89], выделяется в атмосферу  $11 \div 53$  млн т метана в год. В [83] для этого источника принимают значение, равное 55 млн т в год. От горения лесов тропической Африки образуется 9,2 млн т метана в год согласно [94]. Основной вклад в эмиссию метана дают пожары в саванне – 14,2 млн т в год, тропических лесах – 8,7 и использование дерева в качестве топлива – 5,8 млн т в год. В сумме горение биомассы приводит поток метана к величине, равной 30,4 млн т в год в пределах  $17,5 \div 49$  млн т в год [94]. В работе [110] приведены данные о 40 млн т метана в год. В странах бывшего СССР этот источник метана оценивается в 0,84 млн т в год [3]. Заметим, что в [3] учтены, в основном, лесные пожары, а не бытовые нужды.

### 7.8. Насекомые (термиты)

Метан может выделяться в результате процессов пищеварения у насекомых, способных к глубокой биохимической переработке клетчатки. К таким насекомым, прежде всего, относятся термиты, которые обитают, в основном, в тропической зоне. Ареал их распространения заключен в поясе  $45^\circ$  с.ш. и  $45^\circ$  ю.ш. [86]. Среди термитов 30% питаются почвой [86].

Выделение метана термитами было исследовано в лабораторных [139, 154] и полевых условиях [147, 155]. В лабораторных условиях наблюдалось довольно интенсивное выделение метана от одной особи, например, 0,4 мкг в день по данным работы [154] и 0,9 мкг в день по данным [139]. Зная, что на земном шаре обитает  $2,4 \cdot 10^{17}$  особей термитов [154], легко можно рассчитать количество ежегодно производимого термитами метана. Оно будет составлять  $40 \div 100$  млн т в год. В [154] получена величина 150 млн т в год. Если принять, что полный поток метана составляет примерно 500 млн т в год, то окажется, что поток, создаваемый термитами, может быть достаточно велик – вплоть до 30%.

Однако эти результаты были подвергнуты критике. В исследовании [86] было показано, что в работе [154] значительно (примерно в 10 раз) переоценено количество биомассы, потребляемой термитами. В этом случае для суммарного потока получаем величину  $\sim 15$  млн т метана в год. Полевые исследования, проведенные в Австралии, привели к аналогичным выводам: глобальный поток метана, создаваемый термитами, невелик и составляет примерно 12 млн т в год и мало вероятно, что он превышает 20 млн т [155].

Величина потока, создаваемого термитами, проделала обычную эволюцию во времени: сначала преобладают чрезвычайно завышенные оценки, а потом они снижаются и достигают разумных значений.

## 8. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Обмен метаном между землей и атмосферой может происходить также благодаря геохимическим процессам. Углерод атмосферы фоссилизирован в осадочном процессе и фиксируется в карбонатах в количестве 830 млн т в год [10]. Поэтому обязан существовать и обратный поток углерода в атмосферу такой же мощности. Обычно считается, что обратный поток содержит главным образом  $\text{CO}_2$  [58]. Тогда можно предположить, что мощность геохимического источника метана в атмосферу невелика. В настоящее время большинство авторов почти полностью пренебрегают этим источником метана. Тем не менее существуют и другие точки зрения [11, 100], на анализе которых мы остановимся.

Что можно понимать под геохимическим источником метана. Известно, что в земных породах метан присутствует в очень больших количествах. Согласно [55] его количество в рассеянной форме – в виде водных растворов или растворов в нефтяных веществах огромно и более чем на два порядка превосходит разведанные промышленные запасы метана. Выделение метана из земных пород может происходить в разнообразных процессах: вулканическая деятельность [21]; грязевый вулканизм [44, 45]; выделение вместе с водами минеральных [45] и геотермальных источников [57]; в форме сипов из мантии земли; в виде струйных течений вдоль разломов земной коры [41]; благодаря диффузионным и струйным процессам из газовых и нефтяных месторождений. Выделение метана активизируется в районах с высокой сейсмической активностью [44], что проявляется в повышенных концентрациях метана по сравнению с фоновой во многих районах бывшего СССР. На основе ряда данных в работе [11] приведены оценки потоков метана от различных геохимических источников, которые в сумме дают значение порядка 200 млн т в год, что составляет примерно 40% всего потока метана. В работе [99] была подробно рассмотрена эмиссия метана из грязевых вулканов, и авторы пришли к выводу, что эмиссия метана из геологического источника составляет  $35 \div 45$  млн т в год, хотя по обычным оценкам это  $6 \div 9$  млн т.

Нужно отметить, что приведенные значения в 200 и  $35 \div 45$  млн т в год представляются чрезвычайно завышенными по следующим причинам. Согласно измерениям концентрация метана во время великих оледенений составляла 350 ppbv, что примерно в 5 раз ниже, чем современное значе-

ние. Так как согласно расчетам интенсивность стока метана менялась незначительно, то основное изменение происходило за счет резкого уменьшения мощности источников. Следовательно, полный поток метана в атмосферу во времена великих оледенений не превышал 80 млн т в год. Ясно, что оледенение приводило к частичному прекращению выделения метана из болот как за счет вымерзания, так и вследствие высыхания. Можно полагать, что рассмотренный геохимический источник в отличие от болот не прекращал своей деятельности. Так как оледенение не занимало всей поверхности земного шара, то естественные источники, такие как насекомые, дикие животные, оставшиеся тропические болота продолжали вносить свой вклад в общий поток метана. Если считать, что термиты производят 20 млн т метана в год, дикие животные – примерно 2–6 млн т, тропические болота поставляют в атмосферу примерно 50% [67], что составляет около 50 млн т в год, то верхней границей для мощности геохимического источника следует считать величину 8 млн т метана в год. Последнее значение согласуется с консервативными оценками.



## 9. ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОТОК МЕТАНА В АТМОСФЕРУ. ВКЛАД РОССИИ

Благодаря хозяйственной деятельности человечества концентрация метана в атмосфере возросла с 600 до 1 750 ppb. Это означает, что поступление метана в атмосферу на 1/3 обязано природным источникам – это 170 млн т в год, и на 2/3 – антропогенным источникам – 330 млн т в год. Примерное распределение источников по мощности приведено в табл. 9.1. Видно, что главный вклад вносят три источника: болота, крупный рогатый скот и рисовые поля. Российский вклад указан в соответствии с работами [4, 23]. Так, в [23] вклад России оценен в интервале  $35 \div 40$  млн т метана в год.

Т а б л и ц а 9.1

Мощности источников метана

Источник	Мощность источника, млн т в год	
	Глобальный вклад	Российский вклад
<b>Естественные источники</b>		
Болота	50–70	21,0
Озера	1–25	1,1
Океаны	1–17	
Тундра	15–35	1,4
Насекомые	20	
<i>Суммарная мощность</i>	$130 \pm 40$	23,5
<b>Антропогенные источники</b>		
Рисовые поля	$120 \pm 50$	0
Животные	80	1,8
Свалки	$50 \pm 20$	2,5
Добыча угля	$35 \pm 10$	2,5
Потери при добыче газа	$34 \pm 5$	6,0
Сгоревшая биомасса	$30 \pm 15$	0,8
<i>Суммарная мощность</i>	$350 \pm 100$	13,6
Общая сумма	$480 \pm 140$	37,0

## 10. МЕТАН НА ДРУГИХ ПЛАНЕТАХ

Метан присутствует в атмосферах ряда планет Солнечной системы. Он содержится в атмосферах Юпитера и Сатурна. Метан найден и в атмосфере спутника Сатурна – Титана. Предполагается, что он может поступать в атмосферу Титана из метангидратов [158].

Большой интерес вызвало открытие метана на Марсе в 2004 г. Метан выделяется отдельными струями [104]. Его концентрация составляет 10 молекул на 1 млрд.

Количество выделяемого метана составляет несколько тонн ежегодно. Природа появления метана не ясна: он может иметь как биологическое, так и геологическое происхождение. Метан может возникать при температурах ниже замерзания воды, как это имеет место в почвах вечной мерзлоты на Земле, при переработке микробами органического материала или за счет водорода и углекислого газа. Геологический путь образования метана заключается, в частности, в реакции минерала оливина с водой в присутствии углерода. Эта реакция может происходить даже при 30°C, что означает существование достаточно высоких температур под поверхностью Марса. Однако вулканов на Марсе пока не обнаружено. Таким образом, ситуация с природой источников метана на Марсе еще не решена.

Недавно метан был обнаружен в атмосфере планеты HD-189733b, расположенной на расстоянии шестидесяти трех световых лет от Земли [153].

## 11. МЕТАН И КЛИМАТ

Если бы в атмосфере Земли парниковые газы отсутствовали, то средняя температура атмосферы составляла бы примерно  $-19^{\circ}\text{C}$  [23]. Благодаря парниковому эффекту средняя температура у поверхности Земли  $+15^{\circ}\text{C}$ . Эффективность парниковых газов приведена в табл. 11.1 [19].

Основной парниковый эффект проявляют, как видно из табл. 11.1, пары воды. Метан вносит вклад примерно в 9 раз более слабый, чем двуокись углерода. Однако потенциально он довольно опасен, так как 1% прироста содержания метана дает вклад примерно в 25 раз более высокий, чем последствия от увеличения содержания двуокиси углерода на 1%.

Из данных таблицы можно было бы сделать вывод, что метан не производит серьезного влияния на климат Земли. Однако не исключена возможность, что частота ураганов и их интенсивность связаны с температурой поверхностных океанических вод, например, в Мексиканском заливе, причем повышение температуры вод на  $0,5$  градуса оборачивается увеличением числа ураганов на 40% [60]. Начиная с 1975 г. количество ураганов возросло на 75%. Таким образом, даже, казалось бы, малые добавки в повышении температуры могут приводить к существенным метеорологическим проявлениям. Борьба с повышением концентрации парниковых газов может привести к стабилизации ситуации. Поэтому перевод метана путем сжигания в углекислый газ – одно из направлений снижения экологической нагрузки на экосистему.

Если потепление имеет антропогенную природу, то основную ответственность за парниковый эффект несут развитые страны Запада (золотой миллиард), которые потребляют 75% энергии, вырабатываемой на планете, и, следовательно, они производят 75% отходов, в том числе и  $\text{CO}_2$ . Ясно, что США и большинство развитых стран Европы значительно страдают

Т а б л и ц а 11.1

Вклад различных газов в парниковый эффект

Газ	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_3$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$
Вклад в парниковый эффект, $^{\circ}\text{C}$	20,6	7,2	2,4	1,4	0,8

от повышения температуры атмосферы, так как это приведет к усилению активности ураганов, повышению уровня океанов из-за таяния льдов Гренландии и Антарктиды, изменению количества осадков – их усилению в одних районах и к засухам в других. В России мы будем иметь такие же последствия. Повышение уровня вод мирового океана может затопить некоторые города РФ, потепление может привести к оттаиванию многолетней мерзлоты, по территории которой проходят газопроводы, разрушению городов, построенных на многолетней мерзлоте. Но не надо забывать, что Россия имеет наиболее холодный климат по сравнению с другими странами. Поэтому потепление климата, наряду с неприятностями, несет для России и определенные блага. Например, снизятся расходы на отопление, откроется Северный морской путь, повысится урожайность, в Сибири можно будет выращивать в промышленных масштабах южные фрукты и овощи, удлинятся сроки навигации на реках и т. д. А что касается трубопроводов на многолетней мерзлоте, то пока еще далеко не ясно, что произойдет скорее, потепление или кончатся запасы газа. Срок эксплуатации промышленных объектов не превышает 50 лет и поэтому к потеплению можно подготовиться заранее. Можно думать, что положительное влияние от потепления для России значительно превысит негативный эффект. Потепление позволит заселить и освоить обширные территории Западной и Восточной Сибири. Отметим, что сейчас в России на территории вечной мерзлоты проживает приблизительно 4 млн человек. Не исключена возможность, что «глобальное потепление – шанс для России» [39]. Заметим, что не все ученые согласны с гипотезой длительного потепления. В работе [1] высказывается иная точка зрения: в связи с двухсотлетним циклом солнечной активности начиная с 2017 г. можно ожидать фазы похолодания.

Таким образом, в настоящее время метан не вносит решающего вклада в парниковый эффект, но не исключена возможность, что так было не всегда. Дело в том, что во времена образования Земли (4,5 млрд лет назад) светимость Солнца составляла 76% от современного уровня. Однако в течение последующих 2,2 млрд лет на Земле, скорее всего, не было значительных похолоданий (это отнюдь не бесспорное утверждение). Согласно [24] это могло быть связано с метаном. Бактерии, генерирующие метан, могли появиться 3,7 млрд лет назад в бескислородной атмосфере, а получаемый ими метан из углекислого газа и водорода в течение почти 2 млрд лет мог создавать парниковый эффект, который предотвратил замерзание планеты, но, в то же время, создаваемый парниковый эффект был недостаточен для необратимого перегрева планеты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метан имеет очень важное значение как для России, так и для всего мира. Актуальными являются задачи использования метана, поступающего из шахт, попутных газов при нефтедобыче. Проблемы малой энергетики могли бы частично решаться на пути получения биогаза из отходов. Рост концентрации метана в атмосфере приводит к усилению потепления, но вряд ли потепление будет сопровождаться катастрофическими выбросами метана. К проблемам оттаивания многолетней мерзлоты можно подготовиться заранее. Потепление принесет России улучшение экономической и, следовательно, и экологической ситуации. К благоприятным обстоятельствам с точки зрения стабилизации климата следует отнести резкое замедление скорости возрастания метана в атмосфере в последние годы. Не исключена возможность, что эта тенденция продолжится и далее. Метан пока не является серьезным поводом для экологического пессимизма.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-05-01113-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абдусаматов, Х. Солнце определяет климат // Наука и жизнь. – 2009. – № 1. – С. 34–42.
2. Анисимов, О. А. Влияние изменения климата на вечную мерзлоту в Северном полушарии / О. А. Анисимов, Ф. Е. Нельсон // Метеорология и гидрология. – 1997. – № 5. – С. 71–80.
3. Антропогенная эмиссия метана в странах СНГ и Прибалтики / И. М. Назаров, А. И. Фридман, Ш. Д. Фридман [и др.] // Метеорология и гидрология. – 1992. – № 11. – С. 15–18.
4. Бажин, Н. М. Источники и стоки атмосферного метана // Химия в интересах устойчивого развития. – 1993. – Т. 1. – С. 381–396.
5. Бажин, Н. М. Эмиссия метана из увлажненных территорий // Экол. химия. – 2007. – Т. 16. – С. 212–222.
6. Бигон, М. Экология, особи, популяция и сообщества. В 2 т. / М. Бигон, Дж. Харпер, К. Таунсенд. – М., 1989. – Т. 2. – 477 с.
7. Бодалс телёнок с «Газпромом». К вопросу о производстве биогаза в Украине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://h.ua/story/79459/>
8. Большая советская энциклопедия. – 1974. – Т. 18. – С. 945.
9. Вавилин, В. А. Моделирование деструкции органического вещества сообществом микроорганизмов / В. А. Вавилин, В. Б. Васильев, С. В. Рытов. – М., 1993. – С. 202.
10. Войтов, Г. И. О некоторых следствиях, вытекающих из баланса углерода в биосфере Земли // Дегазация земли и геотектоника. – М., 1980. – С. 45–48.
11. Войтов, Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – С. 533–540.
12. Газообильность каменноугольных шахт / К. А. Ефремов, Г. П. Дубов, А. И. Дьячков [и др.]. – М., 1974. – 208 с.
13. Галимов, Э. М. Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. – М., 2001. – 256 с.
14. Гидраты метана в осадках озера Байкал / М. И. Кузьмин, Г. В. Калмычков, А. Д. Дучков [и др.] // Геология рудных месторождений. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 25–37.
15. Грицко, Г. Внезапные выбросы метана в шахтах // Наука в Сибири. – 2007. – 23 авг. № 32–33. – С. 4.
16. Добыча [Электронный ресурс] // ОАО «Газпром» : [сайт]. Производство. – Режим доступа: <http://old.gazprom.ru/articles/article20015.shtml>
17. Дядин, Ю. А. Газовые гидраты / Ю. А. Дядин, А. Л. Гушин // Сорос. образоват. журн. – 1998. – № 3. – С. 55–64.

18. Зоненшайн, Л. П. Газовый источник на дне Охотского моря // Природа. – 1987. – № 8. – С. 53–57.
19. Иващенко, О. В. Потепление климата – каким оно будет? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.poteplenie.ru/problem/oi-1-2.htm>
20. Иващенко, О. В. И вновь о возможном разрушении части мировых запасов метановых газогидратов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.poteplenie.ru/news/news220803.htm>
21. Изотопный состав метана, углекислого газа и карбонатов термальных выходов подводного вулкана Пийпа (Бериногово море) / П. В. Торохов, Ю. А. Таран, А. М. Сагалевич [и др.] // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 318. – С. 728–731.
22. Истомин, В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промысловой обработки газа и нефти. – М., 1990. – 214 с.
23. Кароль, И. Л. Атмосферный метан и глобальный климат / И. Л. Кароль, А. А. Киселев // Природа. – 2004. – № 7. – С. 1–10.
24. Кастинг, Д. Когда погоду делал метан // В мире науки. – 2004. – № 9. – С. 70–77.
25. Козловская, Л. С. Динамика органического вещества в процессе торфообразования / Л. С. Козловская, В. М. Медведева, Н. И. Пьявченко. – Л. : Наука, 1978. – С. 46.
26. Королева, В. Н. Извлечение и утилизация шахтного метана. Горные науки. – М., 2004. – 286 с.
27. Криштопа, О. А. Перспективы мировой добычи метана угольных пластов как источника первичной энергии [Электронный ресурс] // Электронный журнал «ЭСКО». – 2007. – № 2. – Режим доступа: [http://esco-ecosys.narod.ru/2007\\_2/art161.htm](http://esco-ecosys.narod.ru/2007_2/art161.htm)
28. Ледовских, А. Состояние ресурсной базы углеводородного сырья Российской Федерации и приоритетные направления геологоразведочных работ [Электронный ресурс] // 6 Междунар. конф. «Саммит СНГ по нефти и газу» (Париж, Франция, 29 мая – 2 июня 2006 г.). – Режим доступа : <http://www.rosnedra.com/article/584.html>
29. Математическое моделирование распространения загрязнений в атмосфере с учетом химической трансформации / Н. М. Бажин, В. В. Пененко, А. Е. Алоян, Г. И. Скубневская // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – С. 514–520.
30. Махов, Г. А. Эмиссия метана из болот междуречья рек Оби и Томи / Г. А. Махов, Н. М. Бажин, Т. Т. Ефремова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2, № 2/3. – С. 619–622.
31. Мельников, В. П. Геокриологические последствия современных изменений глобального климата / В. П. Мельников, А. В. Павлов, Г. В. Малкова // География и природ. ресурсы. – 2007. – № 3. – С. 19–27.
32. Метан в вечномёрзлых отложениях северо-восточного сектора Арктики / Е. М. Ривкина, Г. Н. Краев, К. В. Кривушин [и др.] // Криосфера Земли. – 2006. – Т. 10. – № 3. – С. 23–41.
33. Методические рекомендации по предупреждению гидратообразования на Валанжинских УКПГ Уренгойского ГКМ / В. А. Истомин, А. Г. Бурмистров, В. П. Лакеев [и др.]. – М., 1991. – 157 с.
34. Минько, О. И. О составе летучих органических веществ свалочного газа / О. И. Минько, В. А. Исидоров, А. Е. Измайлов // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 310. – С. 194–197.
35. Минько, О. И. Экологические и геохимические характеристики свалок твердых бытовых отходов / О. И. Минько, А. Б. Лифшиц // Экол. химия. – 1992. – Т. 2. – С. 37–47.

36. Народное хозяйство СССР в 1990 г. : стат. ежегодник Госкомстат СССР. – М. : Финансы и статистика, 1991. – 751 с.
37. Неницеску, К. Д. Органическая химия. В 2 т. – М., 1963. – Т. 2. – 1048 с.
38. Неручев, С. Г. Накопление органического вещества и горючих ископаемых в фанерозое // Докл. АН СССР. – 1979. – Т. 247. – С. 664–667
39. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ / Н. М. Сторонский, В. Т. Хрюкин, Д. В. Митронов, Е. В. Швачко // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 63–72.
40. Новиков, А. М. Устойчивое развитие: Россия, Сибирь, Байкальский регион / А. М. Новиков, П. М. Хомяков. – Новосибирск, 1998. – 122 с.
41. О химической и изотопной нестабильности газовых струй в Хибинах / Г. И. Войтов, В. В. Адушкин, М. Б. Гохберг [и др.] // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 312. – С. 567–571.
42. Обнаружение залежи природного газа в твердом (газогидратном) состоянии / Ю. Ф. Макагон, Ф. А. Требин, А. А. Трофимук [и др.] // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 196. – С. 203–206.
43. Огородников, С. К. Справочник нефтехимика : в 2 т. – М. : Химия, 1978. – Т. 2. – 593 с.
44. Осика, Д. Г. Флюидный режим сейсмически активных областей. – М., 1981. – 215 с.
45. Особенности временных нестабильностей и изотопного состава газов грязевого вулкана Дашгиль (Шемахино-кобыстанская грязевулканическая область Азербайджана) / Г. И. Войтов, Ю. М. Миллер, Ф. Г. Дадашев [и др.] // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 320. – С. 586–590.
46. Особенности метаногенеза на олиготрофных болотах Западной Сибири и оценка факторов среды в связи с корректной экстраполяцией потоков  $\text{CH}_4$  на большие территории / Т. Т. Ефремова, Н. М. Бажин, И. М. Гаджиев [и др.] // Сиб. экол. журн. – 1998. – Т. 6. – С. 563–570.
47. Особенности хода химического и изотопного состава природных газов локальных структур Султансаджарского вала / Г. И. Войтов, С. Ш. Шебердыев, К. Б. Бердыев, В. П. Карпов // Докл. АН СССР. – 1992. – Т. 305. – С. 202–206.
48. Павлов, А. В. Вечная мерзлота и современный климат / А. В. Павлов, Г. Ф. Гравис // Природа. – 2000. – № 5. – С. 7–18.
49. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал / М. И. Кузьмин, Г. В. Калмычков, В. Ф. Гелетий [и др.] // Докл. РАН. – 1998. – Т. 362, № 4. – С. 541–543.
50. Петросян, А. Э. Выделение метана в угольных шахтах. – М., 1975. – 186 с.
51. Побережнюк, Р. Есть метан – нельзя добыть [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.2000.net.ua/b/59882>
52. Правосудов, С. А. Метан как сырье // Независимая газ. (НГ–Энергия). – 2007. – 13 нояб. – С. 5.
53. Проблемы реверс-процесса с газофазной реакцией окисления метана / В. С. Бабкин, В. А. Бунев, Н. А. Какуткина [и др.] // Горение и плазмохимия. – 2003. – Т. 1, № 4. – С. 357–370.
54. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А. И. Гриценко, В. А. Истомина, А. Н. Кульков, Р. С. Сулейманов. – М., 1999. – 473 с.
55. Соколов, В. А. Геохимия природных газов. – М., 1971. – 333 с.



56. Сухоченков, А. С. Анализ работ по использованию метана угольных месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение: Метан. – 2006. – С. 355–361.
57. Таран, Ю. А. Геохимия геотермальных газов. – М. : Наука, 1988. – 160 с.
58. Толстихин, И. Н. Проблемы дегазации Земли и эволюция атмосферы / И. Н. Толстихин, А. В. Сочава // Дегазация земли и геотектоника. – М. : Наука, 1980. – С. 31–44.
59. Торфяные ресурсы РСФСР : справ. материалы по сост. на 1 янв. 1976 г. – М., 1978. – 147 с.
60. Ученые выяснили, как температура океана влияет на рождение урагана [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://korrespondent.net/tech/science/362953/print>
61. Фролков, Г. Д. О механохимической природе выделений угольного метана / Г. Д. Фролков, А. Ф. Липчанский, А. Г. Фролков // Безопасность труда в промышленности. – 2006. – № 7. – С. 50–53.
62. Численная модель гидрометеорологического режима и загрязнения фотосферы промышленных районов / В. В. Пененко, А. Е. Алоян, Н. М. Бажин, Г. И. Скубневская // Метеорология и гидрология. – 1984. – Т. 4. – С. 3–13.
63. Что такое биогаз и биомасса? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.caresd.net/img/docs/3517.doc>
64. Шлегель, Г. Общая микробиология. – М. : Мир, 1987. – 567 с.
65. Щербаков, А. В. Моделирование пространственного распределения метангидратов Мирового океана и потока метана в атмосферу / А. В. Щербаков, В. В. Маляхова // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19, № 6. – С. 530–535.
66. Эдер, Б. Биогазовые установки : практ. пособие / Б. Эдер, Х. Шульц. – 2006. – 238 с.
67. Aselmann, I. Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions / I. Aselmann, P. J. Crutzen // J. Atm. Chem. – 1989. – Vol. 8. – P. 307–358.
68. Atmospheric methane sources: Alaska tundra bogs, an alpine fen, and subarctic boreal marsh / D. I. Sebacher, R. C. Harris, K. B. Bartlett [et al.] // Tellus. – 1986. – Vol. B38. – P. 1–10.
69. Baker-Blocker, A. H. Methane flux from wetland area / A. Baker-Blocker, T. M. Donahue, K. Mancy // Tellus. – 1977. – Vol. 29. – P. 245–250.
70. Bandyopadhyay, T. K. Generation of methane from paddy fields and cattle in India, and its reduction at source / T. K. Bandyopadhyay, P. Goyal, M. P. Singh // Atmospheric Environ. – 1996. – Vol. 30, N. 14. – P. 2569–2574.
71. Bazhin, N. M. Gas transport in a residual layer of a water basin // Chemosphere – Global Change Sci. – 2001. – Vol. 3. – P. 33–40.
72. Bazhin, N. M. Influence of plants on the methane emission from sediments // Chemosphere. – 2004. – Vol. 54. – P. 209–215.
73. Bazhin, N. M. Sources and sinks of methane on the territory of the former USSR // Pure and Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, N 1. – P. 188–191.
74. Bazhin, N. M. Theoretical consideration of methane emission from sediments // Chemosphere. – 2003. – Vol. 50. – P. 191–200.
75. Bingemer, H. G. The production of methane from solid waste / H. G. Bingemer, P. J. Crutzen // J. Geophys. Res. – 1987. – Vol. 92(D2). – P. 2181–2187.
76. Boone, D. R. Biological formation and consumption of methane // Atmospheric Methane: Sources, Sinks and Role in Global Change. – Berlin : Springer Verlag, 1993. – P. 102–127.

77. Brouchkov, A. Preliminary measurements on methane content in permafrost, central Yakutia, and some experimental data / A. Brouchkov, M. Fukuda // *Permafrost and Periglacial Proc.* – 2002. – Vol. 13. – P. 187–197.
78. Butenhoff, C. Global methane emissions from terrestrial plants / C. Butenhoff, M. Khalil // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41, N 11. – P. 4032–4037.
79. Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by hydroxyl radicals / C. A. Cantrell, R. E. Shetter, A. H. McDaniel [et al.] // *J. Geophys. Res.* – 1990. – Vol. 95D. – P. 22455–22462.
80. Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH<sub>4</sub> with OH / J. A. Davidson, C. A. Cantrell, S. C. Tyler [et al.] // *J. Geophys. Res.* – 1987. – Vol. 92. – P. 2195–2199.
81. Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: the contribution from fossil carbon / M. Wahlen, N. Tanaka, R. Henr [et al.] // *Science.* – 1989. – Vol. 245. – P. 286–290.
82. Chanton, J. P. Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments / J. P. Chanton, C. S. Martens, C. A. Kelley // *Limnol. Oceanogr.* – 1989. – Vol. 34. – P. 807–819.
83. Cicerone, R. J. Biogeochemical aspects of atmospheric methane / R. J. Cicerone, R. S. Oremland // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1988. – Vol. 2. – P. 299–327.
84. Cicerone, R. J. Methane in the atmosphere // *Global Climate Change.* – N. Y. : Paragon House, 1989. – P. 91–112.
85. Cicerone, R. J. Sources of atmospheric methane. Measurement in rice paddies and a discussion / R. J. Cicerone, J. D. Shetter // *J. Geophys. Res.* – 1981. – Vol. 86C. – P. 7207–7209.
86. Collins, M. M. Termites and atmospheric gas production / M. M. Collins, T. G. Wood // *Science.* – 1984. – Vol. 224. – P. 84–86.
87. Conrad, R. Soil microorganism as controlled of atmospheric trace gases (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O and NO) // *Microbiol. Rev.* – 1996. – P. 609–640.
88. Craig, H. Isotope standards for carbon and oxygen end correction factors for mass-spectroscopic analysis of carbon dioxide // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1957. – Vol. 12. – P. 133–149.
89. Crutzen, P. J. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles / P. J. Crutzen, M. O. Andrea // *Science.* – 1990. – Vol. 250. – P. 1669–1678.
90. Crutzen, P. J. Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans / P. J. Crutzen, I. Aselmann, W. Seiler // *Tellus.* – 1986. – Vol. 38B. – P. 271–284.
91. Crutzen, P. J. Methane's sinks and sources // *Nature.* – 1991. – Vol. 350. – P. 380–381.
92. Crutzen, P. J. Role of the tropics in atmospheric chemistry // *The Geophysiology of Amazonia.* – N. Y., 1987. – P. 107–130.
93. Dacey, J. W. H. Methane efflux from lake sediments through water lilies / J. W. H. Dacey, M. J. Klug // *Science.* – 1979. – Vol. 203. – P. 1253–1255.
94. Delmas, R. An overview of present knowledge on methane emission from biomass burning // *Fertilizer Res.* – 1994. – Vol. 37. – P. 181–190.
95. Dickens, G. R. The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions // *Organic Geochem.* – 2001. – Vol. 32. – P. 1179–1193.
96. Dise, N. B. Methane emission from Minnesota peatlands: spatial and seasonal variability // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1993. – Vol. 7. – P. 123–142.
97. Emission of methane from plants / R. E. R. Nisbet [et al.] // *Proc. R. Soc. B.* – 2009. – Vol. 276. – P. 1347–1354.

98. Etheridge, D. M. Global methane rise slow [Electronic resource] // Atmosphere. Newsletter of SCIRO Atmospheric Research. – 1999. – № 6. – Режим доступа: <http://www.cmar.csiro.au/e-print/open/AtmosphereApril99.pdf>
99. Etiope, G. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere / G. Etiope, A. V. Milkov // Environ. Geology – 2004. – Vol. 46 – P. 997–1002.
100. Etiope, G. New directions: geologic emissions of methane, the missing source in the atmospheric methane budget // Atmospheric Environ. – 2004. – Vol. 38. – P. 3099–3100.
101. Galimov, E. M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks // Chem. Geol. – 1988. – Vol. 71. – P. 77–95.
102. Gordon, S. Reactions of the OH ( $X^2\Pi$ ) radical produced by the pulse radiolysis of the water vapor / S. Gordon, W. A. Mulak // Int. J. Chem. Kinetics. – 1975. – Vol. 7. – P. 289–295.
103. Gorham, E. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to global warming // Ecol. Application. – 1991. – Vol. 1. – P. 182–195.
104. Hand, E. Plumes of methane identified on Mars // Nature News. – 2008. – Vol. 455. – P. 1018.
105. Handbook of Chemistry and Physics 2004–2005. – 85-ed. – CRC Press, 2004.
106. Hogan, K. B. Methane on the greenhouse agenda / K. B. Hogan, J. S. Hoffman, A. M. Thompson // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 181–182.
107. Judd, A. Seabed fluid flow / A. Judd, M. Hovland. – Cambridge University Press, 2007. – 475 p.
108. Kenrick, F. B. Supersaturation of gases in liquids / F. B. Kenrick, K. L. Wismer, K. S. Wyatt // J. Phys. Chem. – 1924. – Vol. 28. – P. 1308–1315.
109. King, S. L. The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric oxidations / S. L. King, P. D. Quay, J. M. Lansdown // J. Geophys. Res. – 1989. – Vol. 94D. – P. 18273–18277.
110. Koppmann, R. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds / R. Koppmann, K. von Czapiewski, J. S. Reid // Atmos. Chem. Phys. Discuss. – 2005. – Vol. 5. – P. 10455–10516.
111. Kusmin, A. R. Experimental test of a mechanistic model of production, flux and gas bubble zonation in non-vegetated flooded rice field soil / A. Kusmin, N. M. Bazhin, R. Conrad // Biogeochemistry. – 2006. – Vol. 78. – P. 315–342.
112. Kvenvolden, K. A. Methane hydrate and global climate // Global Biogeochem. Cycles. – 1988. – Vol. 2. – P. 221–229.
113. Kvenvolden, A. K. Potential effects of gas hydrate on human welfare // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1999. – Vol. 96. – P. 3420–3426.
114. Lerner, J. Methane emission from animals: a global high resolution data base / J. Lerner, E. Matthews, I. Fung // Global Biogeochem. Cycles. – 1988. – Vol. 2. – P. 139–156
115. Low methane leakage from gas pipelines / J. Lelieveld, S. Lechtenböhmer, S. S. Asanov [et al.] // Nature. – 2005. – Vol. 434. – P. 941–942.
116. Makogon, Y. F. Natural gas-hydrates – a potential energy source for the 21 st century / Y. F. Makogon, S. A. Holditch, T. Y. Makogon // J. Petroleum Sci. Eng. – 2007. – Vol. 56. – P. 14–31.
117. Matthews, E. Methane emission from rice cultivation: geographic and seasonal distribution of cultivated areas and emission / E. Matthews, I. Fung, J. Lerner // Global Biogeochem. Cycles. – 1992. – Vol. 5. – P. 3–24.

118. Matthews, E. Methane emissions from natural wetlands: global distribution, area and environmental characteristics of sources / E. Matthews, I. Fung // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1987. – Vol. 1. – P. 61–86.
119. Mattson, M. D. Air pressure and methane fluxes / M. D. Mattson, G. E. Likens // *Nature.* – 1990. – Vol. 347. – P. 718–719.
120. Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming / K. M. Walter, S. A. Zimov, J. P. Chanton [et al.] // *Nature.* – 2006. – Vol. 443. – P. 71–75.
121. Methane emission from rice fields as influenced by solar radiation, temperature and straw incorporation / R. L. Sass, F. M. Fisher, F. T. Turner, M. F. Jund // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1991. – Vol. 5. – P. 335–350.
122. Methane emission from rice fields in China / M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, M. Wang, L. Ren // *Environ. Sci. Technol.* – 1991. – Vol. 25. – P. 979–981.
123. Methane emission from rice fields in mainland China: Amount and seasonal and spatial distribution / X. Yan, Z. Cai, T. Ohara, H. Akimoto // *J. Geophys. Res.* – 2003. – Vol. 108, N D16. – P. 4505.
124. Methane emission from rice paddies / W. Seiler, A. Holzapfel-Pschorn, R. Conrad, D. Sharfee // *J. Atmos. Chem.* – 1984. – Vol. 1. – P. 241–268.
125. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions / F. Keppler, J. T. G. Hamilton, M. Braß, T. Rockmann // *Nature.* – 2006. – Vol. 439. – P. 187–191.
126. Methane emissions from wetlands in the zone of discontinuous permafrost: Fort Simpson, northwest territories, Canada / L. K. Liblik, T. R. Moore, J. L. Bubier, S. D. Robinson // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1997. – Vol. 1, N 4. – P. 485–494.
127. Methane flux from central Amazonian floodplain / K. B. Bartlett, P. M. Crill, D. I. Sebacher [et al.] // *J. Geophys. Res.* – 1988. – Vol. 93D. – P. 1571–1582.
128. Methane flux from northern peatlands / C. M. Harris, E. Gorham, D. I. Sebacher [et al.] // *Nature.* – 1985. – Vol. 315. – P. 652–654.
129. Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea / N. J. P. Owens, C. S. Law, R. F. C. Mantoura [et al.] // *Nature.* – 1991. – Vol. 354. – P. 293–295.
130. Methane sinks and distribution / M. A. K. Khalil, M. J. Shearer, R. A. Rasmussen // *Atmospheric Methane: Sources, Sinks and Role in Global Change.* – Berlin : Springer Verlag, 1993. – P. 168–179.
131. Migeotte, M. V. Methane in earth's atmosphere // *J. Astrophysics.* – 1948. – Vol. 107. – P. 400–403.
132. Miller, L. G. Methane efflux from Pelagic regions of four lakes / L. G. Miller, R. S. Oremland // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1988. – Vol. 2. – P. 269–278.
133. Missing methane emissions from leaves of terrestrial plants / D. J. Beerling, T. Gardiner, G. Leggett [et al.] // *Global Change Biology.* – 2008. – Vol. 14. – P. 1821–1826.
134. Mitigation of methane emission from rice fields: possible adverse effects of incorporated rice straw / R. L. Sass, F. M. Fisher, P. A. Harcombe, F. T. Turner // *Global Biogeochem. Cycles.* – 1991. – Vol. 5. – P. 275–287.
135. Moraes, F. Permafrost methane content: 2. Modeling theory and results / F. Moraes, M. A. K. Khalil // *Chemosphere.* – 1993. – Vol. 26, N 1/4. – P. 595–607.
136. Neue, H. Methane emission from rice fields: Wetland rice fields may make a major contribution to global warming // *BioScience.* – 1993. – Vol. 43. – P. 466–73.
137. No evidence for substantial aerobic methane emission by terrestrial plants : a C-13-labelling approach / T. A. Dueck, R. Visser, H. Poorter [et al.] // *New Phytologist.* – 2007. – Vol. 175. – P. 29–35.

138. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years / L. Loulergue, A. Schilt, R. Spahni [et al.] // *Nature*. – 2008. – Vol. 453. – P. 383–386.
139. Rasmussen, R. A. Global production of methane by termites / R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil // *Nature*. – 1983. – Vol. 301. – P. 704–705.
140. Rasmussen, R. A. Permafrost methane content: I. Experimental data from sites in northern Alaska / R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, F. Moraes // *Chemosphere*. – 1993. – Vol. 26. – P. 591–594.
141. Renewed growth of atmospheric methane / M. Rigby, R. G. Prinn, P. J. Fraser [et al.] // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – Vol. 35. – P. L22805.
142. Rothfuss, F. Effect of gas bubbling on the diffusive flux of methane in anoxic paddy soil / F. Rothfuss, R. Conrad // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – Vol. 43. – P. 1511–1518.
143. Ruminants and other animals / D. E. Johnson, T. M. Hill, J. M. Ward [et al.] // *Atmospheric Methane: Sources, Sinks and Role in Global Change*. – Berlin : Springer Verlag, 1991. – P. 199–229.
144. Rust, F. E. Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by hydroxyl / F. E. Rust, C. M. Stevens // *Int. J. Chem. Kinetics*. – 1980. – Vol. 12. – P. 371–377.
145. Rust, F. Ruminant methane  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ , ‰ values: relation to atmospheric methane // *Science*. – 1981. – Vol. 211. – P. 1044–1046.
146. Sebacher, D. I. Methane emission to the atmosphere through aquatic plants / D. I. Sebacher, R. C. Harris, K. B. Bartlett // *J. Environ. Quality*. – 1985. – Vol. 14. – P. 40–46.
147. Seiler, W. Field studies of methane emission from termite nests into the atmosphere and measurements of methane uptake by tropical soils / W. Seiler, R. Conrad, D. Scharffe // *J. Atmos. Chem.* – 1984. – Vol. 1. – P. 171–186.
148. Shoell, M. Multiple origins of methane in the earth // *Chem. Geol.* – 1988. – Vol. 71. – P. 1–10.
149. Shotyk, W. An overview of the geochemistry of methane dynamics in mires // *Int. Peat J.* – 1989. – Vol. 3. – P. 25–44
150. Stable isotopes provide revised global limits of aerobic methane emissions from plants / D. F. Ferretti, J. B. Miller, J. W. C. White [et al.] // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2006. – Vol. 6. – P. 5867–5875.
151. Stevens, C. M. Atmospheric methane // *Chem. Geol.* – 1988. – Vol. 71. – P. 11–21.
152. Svensson, B. H. Different temperature optima for methane formation when enrichments from acid peat are supplemented with acetate or hydrogen // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1984. – Vol. 48. – P. 389–394.
153. Swain, M. R. The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet / M. R. Swain, G. Vasisht, G. Tinetti // *Nature*. – 2008. – Vol. 452. – P. 329–331.
154. Termites: A potentially large source of atmospheric methane, carbone dioxide and molecular hydrogen / P. R. Zimmerman, J. P. Greenberg, S. O. Wandiga, P. J. Crutzen // *Science*. – 1982. – Vol. 218. – P. 563–565.
155. The influence of termites on atmospheric trace gases: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub> and light hydrocarbons / M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, J. R. J. French, J. A. Holt // *J. Geophys. Res.* – 1990. – Vol. 95D. – P. 3619–3634.
156. The isotopic composition of methane in polar ice core / H. Craig, C. C. Chou, J. A. Welhan [et al.] // *Science*. – 1988. – Vol. 242. – P. 1535–1539.
157. Three-dimensional model synthesis of global methane cycle / I. Fung, J. John, J. Lerner [et al.] // *J. Geophys. Res.* – 1991. – Vol. 96(D7). – P. 13033–13065.

158. Tobie, G. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan / G. Tobie, J. I. Lunine, C. Sotin // *Nature*. – 2006. – Vol. 440. – P. 61–64.
159. Tropospheric methane from a Amazonian floodplain / P. M. Crill, C. C. Chou, J. A. Wehlan [et al.] // *J. Geophys. Res.* – 1988. – Vol. 93D. – P. 1564–1570.
160. Vulnerability of east Siberia's frozen carbon stores to future warming / D. V. Khvorostyanov, P. Ciais, G. Krinner, S. A. Zimov // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – Vol. 35, N 10. – P. L10703.
161. Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. – N. Y. : Academic Press, 1988. – 757 p.
162. Whalen, S. C. A methane flux time series for tundra environments / S. C. Whalen, W. S. Reeburgh // *Global Biogeochem. Cycles*. – 1988. – Vol. 2. – P. 399–409.
163. Whalen, S. C. A methane flux transect along the trans-Alaska pipeline Raul road / S. C. Whalen, W. S. Reeburgh // *Tellus*. – 1990. – Vol. 42B. – P. 237–249.
164. Whiticar, M. J. Stable isotopes and global budget // *Atmospheric Methane: Sources, Sinks and Role in Global Change*. – Berlin : Springer Verlag, 1993. – P. 102.
165. Whiting, G. J. Primary production control of methane emission from wetlands / G. J. Whiting, J. P. Chanton // *Nature*. – 1993. – Vol. 364. – P. 794–795.
166. Williams, R. I. Methane production in Minnesota peatlands / R. I. Williams, R. L. Crawford // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1984. – Vol. 47. – P. 1266–1271.
167. Wolin, M. J. Fermentation in the rumen and human large intestine // *Science*. – 1981. – Vol. 213. – P. 1463–1468.
168. Zeikus, J. G. Temperature limitations of methanogenesis in aquatic sediments / J. G. Zeikus, M. R. Winfrey // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1976. – Vol. 31. – P. 99–107.
169. Zhang, Yu. W. Transient projections of permafrost distribution in Canada during the 21st century under scenarios of climate change / Yu Zhang, W. Chen, D. Riseborough // *Global and Planetary Change*. – 2008. – Vol. 60, N 3/4. – P. 443–456.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Бажин Николай Михайлович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химической кинетики и горения СО РАН, заведующий кафедрой химии окружающей среды Новосибирского государственного университета,  
тел. (383) 333-23-84,  
e-mail: bazhin8999@kinetics.nsc.ru

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. МЕТАН В АТМОСФЕРЕ .....	4
1.1. Содержание в атмосфере. Время жизни .....	4
1.2. Изменение концентрации метана во времени .....	5
2. ВЫВЕДЕНИЕ МЕТАНА ИЗ АТМОСФЕРЫ .....	8
2.1. Реакции в тропосфере .....	8
2.2. Поглощение метана почвой .....	14
2.3. Уход в стратосферу .....	14
3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ МЕТАНА .....	15
4. МЕТАН В ВОДНОЙ СРЕДЕ .....	18
4.1. Метан в болотах .....	18
4.1.1. Теория эмиссии метана из болот .....	22
4.1.2. Метан в болотах тундры .....	22
4.2. Метан в озерах .....	23
4.3. Метан в океанах .....	24
5. МЕТАНГИДРАТЫ .....	25
6. МЕТАН В МНОГОЛЕТНЕЙ МЕРЗЛОТЕ .....	28
7. ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА .....	30
7.1. Метан и природный газ .....	30
7.2. Шахтный метан .....	31
7.3. Метан из отходов .....	33
7.4. Рисовые поля .....	34
7.5. Выделение метана древесными растениями .....	35
7.6. Животные .....	36
7.7. Горение биомассы .....	37
7.8. Насекомые (термиты) .....	38
8. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....	39
9. ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОТОК МЕТАНА В АТМОСФЕРУ. ВКЛАД РОССИИ .....	41
10. МЕТАН НА ДРУГИХ ПЛАНЕТАХ .....	42
11. МЕТАН И КЛИМАТ .....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	45
ЛИТЕРАТУРА .....	46
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ .....	55



**Бажин Николай Михайлович**

**МЕТАН В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 13.01.2010. Формат 60x84/16.

Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 3,9. Тираж 300 экз.

Заказ № 1.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.  
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,  
ул. Восход, 15.