УДК 551.510.41:551.510.43

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБРОСОВ МЕТАНА ИЗ АРКТИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ НА РЕГИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА НИЖНЕЙ АТМОСФЕРЫ

© 2015 г. С. П. Смышляев\*, \*\*, Е. А. Мареев\*\*, В. Я. Галин\*\*\*, П. А. Блакитная\*, \*\*

\*Российский государственный гидрометеорологический университет
195196 Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98

\*\*Институт прикладной физики РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

\*\*\*Институт вычислительной математики РАН
119991 Москва, ул. Губкина,8

E-mail: smyshl@rshu.ru
Поступила в редакцию 26.03.2014 г., после доработки 22.07.2014 г.

Численное моделирование с использованием глобальной химико-климатической модели нижней и средней атмосферы показало, что вклад выбросов метана из арктических газовых гидратов в глобальную продукцию в настоящее время, скорее всего, недооценивается. Увеличение выбросов метана в результате потепления Арктики может привести к уменьшению концентрации гидроксила и возникновению положительной обратной связи с содержанием метана в районе выбросов. Зоны изменения содержания озона при этом не совпадают с зонами увеличения содержания метана, а увеличение концентрации озона с ростом содержания метана носит нелинейный характер, замедляясь при больших значениях потоков метана. Это может быть связано с уменьшением содержания гидроксила при увеличении выбросов метана и возникающими обратными связями, компенсирующими дополнительную продукцию озона.

**Ключевые слова**: нижняя атмосфера, химический состав, метан, моделирование атмосферных процессов, обратные связи.

**DOI:** 10.7868/S0002351515040124

# **ВВЕДЕНИЕ**

Метан – один из важнейших атмосферных малых газов, по оценкам Межправительственной группы экспертов по изменению климата (ІРСС) обеспечивающий радиационное воздействие около  $0.48 \text{ Br/m}^2$  [1], что позволяет считать его вторым по значимости после углекислого газа антропогенным парниковым газом. Кроме того, метан активно участвует в химических реакциях в атмосфере, в значительной степени определяя локальную продукцию озона в тропосфере и существенно влияя на содержание водяного пара в стратосфере [2]. Метан не образуется в атмосфере, и его содержание в ней определяется потоком с земной поверхности, химическим разрушением и атмосферным переносом [3]. Среднее время жизни метана в атмосфере составляет около 10 лет [1, 4], что приводит, во-первых, к его интенсивному перемешиванию и выравниванию его отношения смеси, особенно в тропосфере, и, во-вторых, к интегральному влиянию источников метана, расположенных в разных регионах, на его содержание в нижней и средней атмосфере.

По данным ІРСС глобальная мощность источников метана составляет около 550 Тг/год с неопределенностью около 25% [1]. Среди поверхностных источников метана важнейшими для глобальной продукции являются болота, промышленные выбросы, свалки, животные, рисовые плантации и сжигание биомассы (таблица). Выбросы метана из арктических газовых гидратов, по данным ІРСС, составляют 4—5 Тг/год, или около 1% от его глобальных выбросов. По другим оценкам поток метана из арктических гидратов доходит до 20 Тг/год [5] (около 4% от глобального потока), что, однако, все еще находится внутри погрешности оценки глобальной продукции. Вместе с тем, по некоторым оценкам запасы метана только в газовых гидратах Российской Арктики составляют около 540 Пг (более  $5 \times 10$  Tr) [6], что равняется примерно 1000-летней норме глобальных выбросов метана в атмосферу. Если даже некоторая часть накопленного в газовых гидратах метана попадет в атмосферу, это может привести к значительному возмущению ее радиационного режима и газового состава.

Газовые гидраты нестабильны при повышении температуры и понижении давления [7], что может привести к высвобождению значительной части накопленного в них метана при потеплении климата. В результате этого масштабы выбросов метана из газовых гидратов могут стать сравнимыми с выбросами от других глобально значимых источников, или даже превзойти их. Результаты измерений последних десятилетий показывают, что содержание метана в арктической тропосфере уже превосходит его содержание в других широтах на 10-15% [8, 9], что связано, скорее всего, с большей, чем ранее полагалось, ролью арктических источников метана даже в настоящее время. В будущем, при повышении температуры, роль Арктических газовых гидратов как источника метана в глобальном масштабе может только увеличиваться, что вызывает необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований для оценки мощности потоков метана из газовых гидратов и последствий их влияния на изменения климата и состава атмосферы.

Вместе с тем, несмотря на определяющую роль интегральных источников метана в глобальном масштабе, в регионе интенсивных выбросов метана, таких, как арктическая зона, локальные химические процессы могут иметь свои особенности. Если вклад газовых гидратов в глобальную продукцию метана по разным оценкам на современном уровне составляет от 1 до 4% [3, 4], то в арктическом регионе (севернее 66° N) потоки метана из газовых гидратов составляют около 50% от суммарного потока, а севернее 75° N поток метана из газовых гидратов является единственным источником [10]. Для территории Российской Федерации поток метана из Арктических газовых гидратов составляет порядка 15-20%. Таким образом, даже в наше время потоки метана из газовых гидратов вносят существенный вклад в его продукцию в Арктике и Субарктике, а их увеличение в будущем при более теплом климате может существенным образом повлиять на региональный состав атмосферы и климат.

Проводимые в последние годы экспериментальные исследования показали, что содержание метана в арктической зоне действительно увеличилось, местами превышая двукратные фоновые значения [9]. Теоретические модельные исследования продемонстрировали, что при существенном увеличении выбросов метана из газовых гидратов в атмосферу его влияние на парниковый эффект может стать заметным [11—13]. Однако роль региональных экологических и климатических последствий выбросов метана в Арктике, а также возникающих химических и физических обратных связей еще недостаточно изучена. Настоящее исследование направлено на детальное изучение именно региональных эффектов и роли

Глобальные оценки источников атмосферного метана (на основе [1])

Источник	Поток, Тг/год	Пределы изменчивости, Тг/год
Природные		
Болота	150	92-232
Термиты	20	2-22
Океаны	4	0.2-4
Газовые гидраты	5	0.4-12.2
Геологические	14	12-36
Природные пожары	2	
Всего природные	195	
Антропогенные		
Животноводство	81	65-100
Рисовые плантации	60	25-90
Газовые месторождения	30	25-50
Добыча угля	46	15-64
Сжигание топлива	30	6-60
Сжигание биомассы	50	27-80
Переработка отходов	61	40-100
Всего антропогенные	358	
Все источники	553	410-660

обратных связей в изменении химического состава нижней тропосферы Арктики и Субарктики, что должно качественно и количественно прояснить степень возможного влияния высвобождающегося из газовых гидратов Арктики метана на изменения окружающей среды и климата.

# МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МЕТАНА НА СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Атмосферный метан, помимо того, что вносит существенный вклад в парниковый эффект [1], является химически активным газом, определяя эффективность тропосферного образования озона и влияя на содержание основных окислителей тропосферы – гидроксильных радикалов [2, 3, 12]. При окислений одной молекулы метана гидроксилом ОН в результате цепочки химических реакций образуется до четырех молекул озона при наличии достаточного количества окислов азота [4]. При этом увеличение содержания метана в зоне его повышенных выбросов может привести к уменьшению содержания ОН, так как метан, наряду с угарным газом СО, является одним из основных атмосферных разрушителей ОН [2]. В свою очередь, разрушение метана также происходит в основном за счет химического взаимодействия с ОН:

$$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3. \tag{1}$$

Таким образом, в области увеличения выбросов метана в атмосферу создается потенциал для воз-

никновения химической положительной обратной связи, в результате чего содержание метана может еще больше увеличиться, а содержание гидроксила уменьшиться. В результате время жизни метана в атмосфере увеличивается, и он влияет не только на региональную химию, но за счет трансграничного переноса воздействует на химические процессы в соседних регионах.

Химическая положительная обратная связь между увеличением содержания метана и уменьшением содержания гидроксила в регионе выбросов метана может привести не только к еще большему увеличению содержания метана, но и к увеличению содержания других экологически вредных газов, для которых реакция с гидроксилом является основным стоком. Среди таких газов наибольшее значение имеют окись углерода (угарный газ СО) и неметановые углеводороды [7]. Для Арктики с ее достаточно чистым воздухом эта проблема может показаться не столь актуальной, как для промышленных регионов, однако в районах добычи углеводородных полезных ископаемых и в зонах интенсивного судоходства, вызванное повышенным содержанием метана, уменьшение концентрации гидроксила может привести к существенному ухудшению экологической обстановки.

Кроме химических обратных связей, в регионе выбросов метана из газовых гидратов необходимо учитывать и физико-химические обратные связи, возникающие в результате влияния метана на содержание водяного пара, так как за счет химической реакции (1) в верхней тропосфере и стратосфере метан является одним из основных источников водяного пара [2]. С одной стороны, водяной пар является парниковым газом и его увеличение из-за дополнительных выбросов метана из газовых гидратов усиливает первичный эффект, т.е. вклад собственно метана в усиление парникового эффекта, а с другой стороны, изменение радиационного баланса атмосферы в результате увеличения содержания метана и водяного пара влияет на температуру атмосферы и региональные особенности атмосферной циркуляции, приводя к изменению содержания не только метана и водяного пара, но и других химически связанных с ними газов.

Влияние метана на образование озона в нижней атмосфере также подвержено воздействию химических и физических обратных связей. Одновременное увеличение концентрации метана и сокращение содержания гидроксила может компенсировать локальное увеличение содержания озона, так как цепочка образования озона инициируется реакцией метана с гидроксилом [4], а ее дальнейшая эффективность определяется содержанием в атмосфере окислов азота [2]. В результате, хотя непосредственно в зоне выбросов метана в отсутствие достаточного количества окислов азота экологически опасное содержание озона не достигается, увеличение содержания приземного озона может произойти в других районах Аркти-

ки, в частности, в районах портов и интенсивного судоходства, а также в местах добычи полезных ископаемых. Кроме того, на увеличение содержания озона может повлиять изменение циркуляции атмосферы в результате действия физической обратной связи и выбросов окислов азота в промышленных зонах и районах интенсивного судоходства.

При теоретическом исследовании вероятных последствий увеличения выбросов метана из газовых гидратов в Арктике для химического состава нижней и средней атмосферы необходимо рассматривать процессы химического взаимодействия метана с атмосферными газами, а также его перенос в другие регионы атмосферными потоками, и учитывать взаимодействие и обратные связи между физическими и химическими процессами в атмосфере [14].

# МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования физических и химических механизмов влияния увеличения содержания метана при таянии арктических газовых гидратов на химический состав атмосферы использовалась глобальная химико-климатическая модель нижней и средней атмосферы [15]. В модели учитываются химические процессы в тропосфере, включающие окисление метана в реакции (1) и цепочка последующих реакций, приводящих к образованию озона в присутствии окислов азота [3]. Для исследования влияния гидроксила и химических обратных связей в модели рассматривается образование ОН в тропосфере в результате взаимодействия водяного пара и возбужденного атомарного кислорода O(¹D):

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow OH + OH.$$
 (2)

Концентрация водяного пара в тропосфере оценивается по результатам расчета влажности воздуха в климатической части модели [16]. Для расчета тропосферного содержания  $O(^1D)$  в химическом блоке модели рассчитываются потоки солнечной радиации и концентрация возбужденного атомарного кислорода, образующегося при фотодиссоциации озона в D области ( $\lambda \le 320$  пт) солнечного спектра [17]:

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D).$$
 (3)

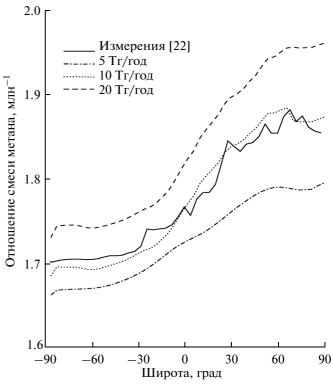
Химические процессы в тропосфере и стратосфере тесно взаимосвязаны [2–4]. В частности, скорость ключевой для тропосферы реакции (3) зависит от содержания озона, которое в тропосфере определяется, помимо локальной продукции, и его потоком из стратосферы [3], а также от потока ультрафиолетовой солнечной радиации, зависящего, главным образом, от содержания озона в стратосфере [4]. Таким образом, несмотря на то, что в работе исследуются процессы в нижней тропосфере, в химико-климатической модели учитываются и стратосферные химические и физические процессы. При этом для учета химических процессов образования и разрушения озона в химической части модели учитываются тропосферные реакции окисления метана и окиси углерода и водородные каталитические циклы [3], а в стратосфере рассматриваются процессы образования озона при фотолизе молекулярного кислорода, а также каталитическое разрушение озона в азотных, водородных, хлорных и бромных циклах [18]. Для учета влияния метана на стратосферное содержание водяного пара концентрация водяного пара по-разному рассчитывается в тропосфере и стратосфере. Если концентрация водяного пара в тропосфере оценивается по результатам расчета абсолютной влажности, то в стратосфере она определяется химическими процессами [19]. В целом химическая схема модели описывает изменчивость 74 атмосферных малых газов в 174 химических реакциях с учетом 51 процесса фотодиссоциации.

Для изучения механизмов влияния арктического метана на состав атмосферы проводились численные эксперименты, в которых оценивались изменения содержания метана и других атмосферных газов при разных значениях выбросов метана арктическом регионе. Потоки метана с поверхности в атмосферу задавались на сетке модели (4 градуса широты на 5 градусов долготы) с учетом горизонтального распределения его источников (таблица) на основании баз данных GISS NASA [20] и EDGAR [21].

На первом этапе модельных экспериментов решалась, по сути, обратная задача определения мощности арктических выбросов метана из газовых гидратов, при которой воспроизводится современное наблюдаемое увеличение его концентрации по направлению к Северному полюсу [22]. Для решения этой задачи проводилось несколько численных экспериментов с разными значениями арктического потока метана. Численные эксперименты проводились для периода с 1979 по 2010 гг. с меняющимися потоками метана (вне Арктики) и других газов с поверхности в соответствии со сценариями WMO [23]. На втором этапе проводились модельные расчеты от 2010 г. на двадцать лет вперед с годовой мощностью арктических потоков метана, увеличенной в 5 и 10 раз, в предположении значительного высвобождения метана при потеплении климата и разрушении газовых гидратов.

# РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На первом этапе модельных экспериментов тестировалось влияние интенсивности арктических выбросов метана из газовых гидратов на наблюдаемые особенности широтно-сезонного распределения метана в пограничном слое атмосферы. В



**Рис. 1.** Среднезональное отношение смеси метана в пограничном слое атмосферы, осредненное для первого десятилетия XXI века, как функция широты по результатам измерений (сплошная линия), по расчетам с годовой эмиссией из газовых гидратов 5 Тг/год (штрихпунктир), 10Тг/год (пунктир), 20 Тг/год (штриховая линия).

соответствии с данными сети исследования углеродного цикла NOAA [22] измерения в XXI веке показывают, что содержание метана в Северном полушарии возрастает от практически постоянных значений в Южном полушарии около  $1.75 \,\mathrm{млн^{-1}}$  в сторону Арктики, где к концу первого десятилетия XXI века достигает максимальных значений около  $1.9 \,\mathrm{MлH^{-1}}$  (рис. 1). Моделирование циркуляционного перераспределения глобальных источников с учетом длительного времени жизни метана в атмосфере не позволяет объяснить образование максимальных значений концентрации в северной полярной зоне [12], указывая на вероятность существования дополнительных локальных источников метана в Арктике, не учтенных в современных данных, представлениях в таблице. Таким источником могут быть газовые гидраты, разрушающиеся при потеплении климата.

В проведенных модельных экспериментах базовым вариантом считалась годовая продукция метана из газовых гидратов 10 Тг/год в соответствии с сеточными данными [20]. Кроме того, в тестовых модельных экспериментах применялись коэффициент 0.5, что приблизительно соответствует оценкам ІРСС, приведенным в таблице, и коэффициент 2 для исследования чувствительно-

сти содержания метана в пограничном слое Арктики к увеличению выбросов из газовых гидратов. Результаты расчетов широтного хода отношения смеси метана в пограничном слое атмосферы вместе с обобщенными за первое десятилетие XXI века результатами измерений [22] приведены на рис. 1.

Для годовой эмиссии метана из газовых гидратов 5 Тг/год, соответствующей оценкам IPCC, расчетное содержание метана вблизи земной поверхности меньше его содержания по результатам измерений на всех широтах. Годовая продукция 10 Тг/год, соответствующая оценкам NASA, позволяет приблизить расчетные данные к результатам измерений. При увеличении годовой эмиссии метана из гидратов до 20 Тг/год расчетные значения превосходят результаты измерений.

Таким образом, по результатам первой серии модельных экспериментов можно заключить, что, во-первых, оценки IPCC годовой эмиссии метана из газовых гидратов скорее всего меньше реальных выбросов, которые с наибольшей вероятностью находятся в диапазоне от 10 до 20 Тг/год; во-вторых, изменение мощности выбросов метана из арктических газовых гидратов существенно влияет на содержание метана в пограничном слое атмосферы не только в регионе выбросов, но и на других широтах; в-третьих, величина выбросов метана из газовых гидратов влияет не только на его концентрацию, но и на наклон кривой широтного распределения содержания метана с увеличением в сторону Северного полюса.

Во второй серии модельных экспериментов изучались возможные последствия существенного увеличения выбросов метана из арктических газовых гидратов в атмосферу. Расчеты выполнялись на период до 2030 г. в предположении плавного роста выбросов от текущих значений годовой продукции 10 Тг/год до величин 50 и 100 Тг/год к 2025 г. с последующим сохранением фиксированной годовой продукции метана в течение последующих 5 лет. На рис. 2 приведено расчетное изменение концентрации метана в пограничном слое атмосферы Арктики для этих сценариев.

Для обоих сценариев общим является значительное увеличение концентрации метана в районе выбросов (на 30% для потока 50 Тг/год и более чем на 100% для потока 100 Тг/год). За счет долгого времени жизни метана он переносится далеко от зоны выбросов. При этом в северной полярной зоне содержание метана равномерно увеличивается на 5 и 30% при выбросах 50 и 100 Тг/год соответственно. Такое увеличение содержания метана может привести к уменьшению содержания гидроксила, для которого метан является одним из основных разрушителей, а также к увеличению содержания озона, для которого метан является предвестником локальной продукции в нижней атмосфере.

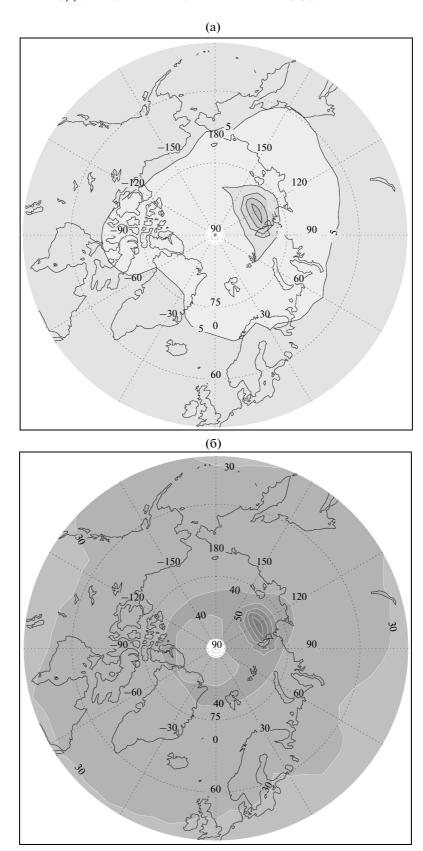
На рис. 3 приведено расчетное изменение концентрации ОН в пограничном слое арктической

зоны. Как можно было предполагать, в районе выбросов метана из газовых гидратов концентрация гидроксила значительно уменьшается, так как высвободившийся метан разрушает его. При этом при годовой продукции метана 50 Тг/год максимальное уменьшение гидроксила превышает 10%, а при годовой продукции 100 Тг/год в регионе выбросов разрушается свыше 20% гидроксила. Такое значительное разрушение гидроксила приводит к тому, что химическое разрушение метана сокращается, и его концентрация увеличивается еще больше. Таким образом возникает положительная обратная связь между увеличением содержания метана и уменьшением содержания гидроксила в районе таяния газовых гидратов.

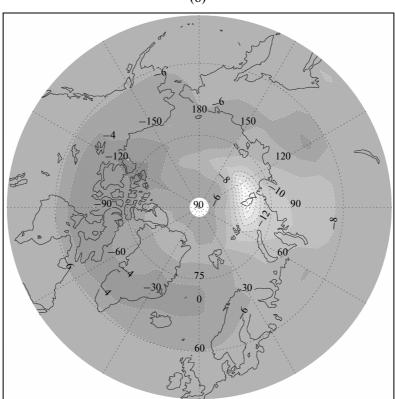
Расчетное изменение концентрации озона для сценариев увеличения потоков метана из газовых гидратов до 50 и 100 Тг/год приведено на рис. 4. Известно, что метан является предвестником локального образования озона в тропосфере [2, 3]. Таким образом, можно было ожидать, что при увеличении концентрации метана в Арктике увеличится и содержание приземного озона, особенно вблизи зоны выбросов. Однако результаты выполненных расчетов показывают, что, во-первых, увеличение озона является относительно незначительным и равномерно распределенным по региону, во-вторых, в районе выбросов не отмечается локального увеличения содержания озона и, в-третьих, не отмечается линейного увеличения содержания озона при увеличении потоков метана из газовых гидратов.

Последний результат демонстрирует многофакторность химических процессов локального образования озона в нижней атмосфере. Скорость продукции озона зависит не от концентрации метана, а от скорости химической реакции (1), которая пропорциональна произведению концентрации метана на концентрацию гидроксила. Как показано выше, увеличение содержания метана вызывает сокращение концентрации гидроксильных радикалов, из-за чего скорость образования озона меняется нелинейно с увеличением содержания метана. Кроме того, как известно [2, 3], при больших концентрациях углеводородов скорость продукции озона определяется не их содержанием, а содержанием окислов азота. Таким образом, при увеличении выбросов метана в арктической зоне реализуется так называемый "азотный предельный режим локального образования озона" [2], при котором содержание озона слабо зависит от увеличения содержания углеводородов, так как их и так достаточно, чтобы способствовать образованию озона при фотодиссоциации двуокиси азота.

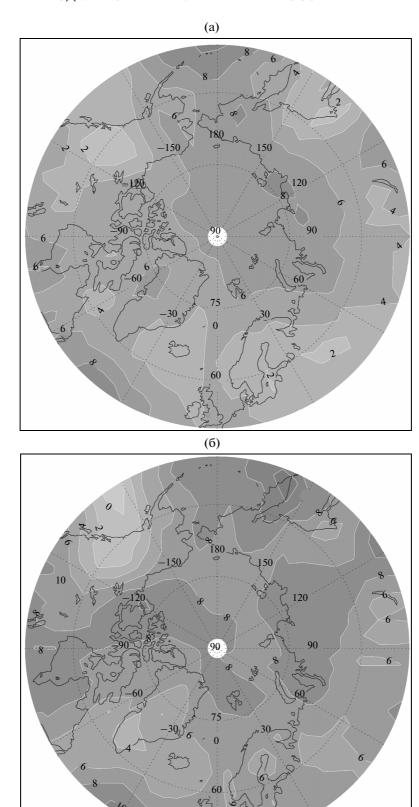
Анализ изменения концентрации двуокиси азота показывает, что зоны увеличения содержаний приземного озона и двуокиси азота также не совпадают (рис. 5). Кроме того, долготная изменчивость двуокиси азота в окрестности полюса



**Рис. 2.** Процентное изменение концентрации метана в пограничном слое атмосферы при увеличении арктических потоков метана до  $50 \, \text{Tr/rog}$  (a) и  $100 \, \text{Tr/rog}$  (б).



**Рис. 3.** Процентное изменение гидроксила в пограничном слое атмосферы при увеличении арктических потоков метана до 50 Tr/rog (a) и 100 Tr/rog (б).



**Рис. 4.** Процентное изменение концентрации озона в пограничном слое атмосферы при увеличении арктических потоков метана до 50 Tr/rog (a) и 100 Tr/rog (б).

(a)

(a)

(b)

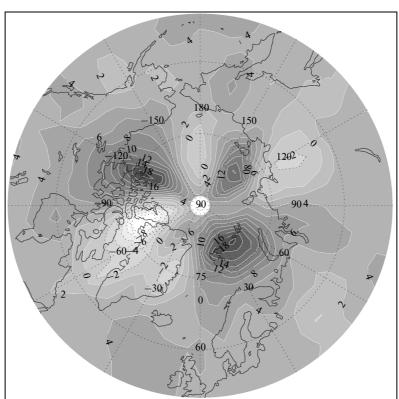
(a)

(b)

(c)

(d)

(d)



**Рис. 5.** Процентное изменение концентрации двуокиси азота в пограничном слое атмосферы при увеличении арктических потоков метана до 50 Tr/rog (a) и 100 Tr/rog (б).

имеет квазиволновую зональную структуру с волновым числом 3. Причиной этого, вероятно, являются разные постоянные времени изменения концентрации двуокиси азота и озона в пограничном слое. Двуокись азота является короткоживущей малой газовой составляющей с ярко выраженным суточным ходом. Метан воздействует на нее через реакции перераспределения содержания азотных радикалов, являющиеся продолжением цепочки, начинающейся реакцией (1):

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M,$$
 (4)

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2,$$
 (5)

$$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2,$$
 (6)

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2.$$
 (7)

В результате этой цепочки реакций происходит переход окиси азота, являющейся основным компонентом приповерхностных выбросов азотных газовых составляющих, в двуокись азота, которая далее может распадаться под воздействием солнечной радиации с образованием предвестника озона — атомарного кислорода:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O.$$
 (8)

Ранее авторы показали, что в результате цепочки реакций (1), (4)–(8) содержание озона увеличивается в течение нескольких месяцев, прежде чем достигнуть значения, соответствующего фиксированному повышенному уровню выбросов метана [24]. Между тем перераспределение азотных составляющих происходит быстрее — за несколько часов [3], в результате чего двуокись азота в долготном направлении меняется значительно быстрее долгоживущих компонентов таких как метан и озон. Таким образом, выполненные модельные расчеты показали, что в условиях повышенных концентраций метана для озона, формирующегося в предельном азотном режиме [2], важным является не столько локальное увеличение содержания двуокиси азота и метана, сколько увеличение их содержания в целом по региону, что, как видно из рис. 5, происходит при увеличении потока метана из арктических гидратов.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование региональных эффектов увеличения содержания метана в приземном слое атмосферы выполнено с использованием глобальной химико-климатической модели. Региональные эффекты могут возникнуть в случае быстрого кратковременного высвобождения большого количества метана. Как показывают результаты измерений, в местах таяния газовых гидратов дон-

ных отложений концентрация метана может превышать фоновую до двух раз.

Результаты выполненных расчетов показали, что наблюдаемое увеличение концентрации приземного метана в направлении Северного полюса может объясняться его повышенными выбросами из арктических газовых гидратов. Таким образом, общепринятые оценки годовой мощности арктических потоков метана в пределах 4—5 Тг/год, скорее всего, занижены по сравнению с действительными потоками, которые, как показывают выполненные в настоящей работе расчеты, должны лежать в пределах 10—20 Тг/год.

Анализ обратных связей между химическими и климатическими последствиями локального увеличения содержания метана в приземном слое арктической атмосферы показал, что в зоне выбросов действенными становятся химические обратные связи, обусловленные уменьшением содержания гидроксила под действием увеличенного содержания метана. Гидроксил является основным разрушителем метана в тропосфере, в результате чего концентрация метана еще больше увеличивается, и, таким образом, возникает положительная обратная связь между содержаниями метана и гидроксила.

С другой стороны, уменьшение содержания гидроксила частично компенсирует увеличение концентрации озона в районе выбросов метана в цепочке окисления метана, инициируемой его реакцией с гидроксилом. Таким образом, возникает отрицательная обратная связь, и содержание озона не растет так же быстро, как концентрация метана. Кроме отрицательной обратной связи, на продукцию озона в районе выбросов метана влияет и содержание окислов азота. При недостаточном их количестве даже при увеличении выбросов метана продукция озона не увеличивается, так как не хватает "свободных" окислов азота, необходимых для продолжения цепочки окисления метана и образования озона. При этом для озона, образующегося при больших концентрациях метана и малых концентрациях окислов азота, важным является не столько локальное увеличение содержания окислов азота, сколько увеличение в целом по региону.

Сбор данных об арктических потоках метана при таянии газовых гидратов проводился в рамках договора № 14.В25.31.0023 для поддержки исследований под руководством ведущих ученых. Определение относительной роли различных физических и химических процессов глобального и регионального масштаба в изменчивости атмосферного метана и выявление особенностей его

распределения в Арктике и субарктических районах осуществлялось при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00096). Исследование влияния взаимодействия океана и атмосферы на распределение состава тропосферы выполнялось в Российском государственном гидрометеорологическом университете в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ. Изучение влияния изменчивости потоков солнечной радиации на состав атмосферы проводилось при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00871-а).

Авторы выражают благодарность E.J. Dlugokencky за предоставление возможности использования результатов измерений метана, а также анонимному рецензенту за полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. МГЭИК, 2007: Изменение климата, 2007 г.: Обобщающий доклад. Вклад рабочих групп I, II III в Четвертый доклад об оценке Межправительственной группы экспертов по изменению климата / Под ред. Пачаури Р.К., Райзингера А. и основной группы авторов. Женева: МГЭИК, 2007. 104 с.
- 2. *Jacob J.D.* Introduction to atmospheric chemistry. Princeton: Princeton University Press, 1999. 264 p.
- 3. *Seinfeld J.H.* Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. New Jersey: John Wiley and Sons, 1998. 1203 p.
- 4. *Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndal G.S.* Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford: Oxford University Press, 199. 688 p.
- 5. Schmidt G.A., Shindell D.T. Atmospheric composition, radiative forcing, and climate change as a consequence of a massive methane release from gas hydrates // Paleoceanography. 2003. V. 18. № 1. P. 1004, doi:10.1029/2002PA000757.
- 6. Shakhova N., Semiletov I., Leiter I. et al. Geochemical and geophysical evidence of methane release over the East Siberian Arctic Shelf // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. № C8. doi:10.1029/2009JC005602.
- 7. *Dickens G.R.*, *Quinby-Hunt M.S.* Methane hydrate stability in seawater // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. № 19. P. 2115–2118.
- 8. *Малахова В.В., Голубева Е.Н.* О возможной эмиссии метана на шельфе морей Восточной Арктики // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 6. С. 452—458.
- 9. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A. et al. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf // Science. 2010. V. 327. № 5970. P. 1246–1250.
- 10. Yamamoto A., Yamanaka Y., Tajika E. Modeling of methane bubbles released from large seafloor area: Condition required for methane emission to the atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 284. P. 590–598.

- McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y. et al. The fate of rising methane bubbles in stratified waters: what fraction reaches the atmosphere? // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. C09007, doi:10.1029/2005JC003183.
- Isaksen I.S.A., Gauss M., Myhre G. et al. Strong atmospheric chemistry feedback to climate warming from Arctic methane emissions //Global Biogeochem. Cycles. 2011. V. 25, GB2002, doi:10.1029/2010GB003845.
- 13. Степаненко В.М., Мачульская Е.Е., Глаголев М.В., Лыкосов В.Н. Моделирование эмиссии метана из озер зоны вечной мерзлоты // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 2. С. 275—288.
- Eyring V., Harris N.R.P., Rex M. et al. A strategy for process-oriented validation of coupled chemistry-climate models // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 2005. V. 86. P. 1117–1133.
- Галин В.Я., Смышляев С.П., Володин Е.М. Совместная химико-климатическая модель атмосферы // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 4. С. 437–452.
- Алексеев В.А., Володин Е.М., Галин В.Я. и др. Моделирование современного климата с помощью атмосферной модели ИВМ РАН. Препринт № 2086-В98. М.: ИВМ РАН, 1998. 180 с.
- 17. Dvortsov V.L., Zvenigorodsky S.G., Smyshlyaev S.P. On the use of Isaksen-Luther method of computing photo-dissociation rates in photochemical models // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. № D21. P. 26401–26417.
- 18. Смышляев С.П., Кароль И.Л., Зубов В.А. и др. Двумерное моделирование сезонно-широтной изменчивости общего содержания атмосферного озона с использованием параметров крупномасштабного переноса из модели общей циркуляции атмосферы // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т. 38. № 1. С. 81—94.
- 19. Смышляев С.П., Галин В.Я., Шаарийбуу Г., Моцаков М.А. Моделирование изменчивости газовых и аэрозольных составляющих в стратосфере полярных районов // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46. № 3. С. 291—306.
- Fung I., John J., Lerner J. et al. Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. P. 13033–13065.
- 21. Janssens-Maenhout G., Dentener F., Van Aardenne J. et al. EDGAR-HTAP: a Harmonized Gridded Air Pollution Emission Dataset Based on National Inventories. Ispra (Italy): European Commission Publications Office, 2012. JRC68434, EUR report No EUR 25 299–2012.
- Dlugokencky E.J., Bruhwiler L., White J.W.C. et al.
   Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH<sub>4</sub> burden // Geophys. Res. Lett. 2009.
   V. 36. LI8803, doi:10.1029/2009GL039780.
- 23. WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. Global Ozone Research and Monitoring Project. Report № 50. Geneva, Switzerland, 2007. 572 p.
- 24. Смышляев С.П., Мареев Е.А., Галин В.Я., Черепова М.В. Моделирование чувствительности газового состава атмосферы к изменчивости Арктических потоков метана // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2015. Вып. 38. С. 59–70.

# Modeling the Influence of Methane Emissions from Arctic Gas Hydrates on Regional Variations in Composition of the Lower Atmosphere

S. P. Smyshlyaev<sup>a, b</sup>, E. A. Mareev<sup>b</sup>, V. Ya. Galin<sup>c</sup>, and P. A. Blakitnaya<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Russian State Hydrometeorological University, Malookhtinskii pr. 98, St. Petersburg, 195196 Russia
 <sup>b</sup> Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Ul'yanova 46, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
 <sup>c</sup> Institute of Numerical Mathematics, Russian Academy of Sciences, ul. Gubkina 8, Moscow, 119991 Russia
 e-mail: smyshl@rshu.ru

Received March 26, 2014; in final form, July 22, 2014

**Abstract**—Numerical simulation with the use of the global chemistry—climate model of the lower and middle atmosphere has shown that the contribution of methane emissions from Arctic gas hydrates to the global production is most likely underestimated. An increase in methane emission as a result of Arctic warming may lead to a decrease in hydroxyl content and the formation of positive reverse correlation with  $CH_4$  content in emission area. The zones of variation in ozone content are distinct from those of the increase in  $CH_4$  content; the increase in ozone content with an increase in  $CH_4$  content is nonlinear and is retarded at high values of  $CH_4$  fluxes. This may be related to the decrease in hydroxyl content at an increase in  $CH_4$  emissions and reverse correlations, which compensate the additional ozone production.

Keywords: lower atmosphere, chemical composition, methane, modeling of atmospheric processes, reverse correlations