

## МЕТАН В АТМОСФЕРЕ

Н. М. БАЖИН

Новосибирский государственный университет

## METHANE IN ATMOSPHERE

N. M. BAZHIN

*The methane role in atmosphere, its influence on climate as well as the sources and sinks of methane in atmosphere, and chemical processes involving methane are discussed.*

*Рассмотрены роль метана в атмосфере, его влияние на климат, описаны основные источники и стоки, а также химические процессы с участием метана.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Метан – наиболее важный представитель органических веществ в атмосфере [1, 2]. Его концентрация существенно превышает концентрацию остальных органических соединений. В 60-е и 70-е годы количество метана в атмосфере возрастало со скоростью 1% в год, и это объяснялось хозяйственной деятельностью человечества.

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. Метан занимает второе место после углекислого газа по эффективности поглощения теплового излучения Земли. Вклад метана в создание парникового эффекта составляет примерно 30% от величины, принятой для углекислого газа. 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 попадают в атмосферу, то они вовлекаются в процессы переноса и вступают в химические реакции, которые 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 важно понимать природу естественных и антропогенных источников метана и оценивать их мощность с достаточной степенью достоверности.

ИСТОРИЯ ОБНАРУЖЕНИЯ  
АТМОСФЕРНОГО МЕТАНА

История обнаружения атмосферного метана коротка [1]. Присутствие его в атмосфере открыто сравнительно недавно, в 1947 году. Концентрация метана невелика. В атмосферной химии для концентрации обычно используют долевые единицы, что связано с тем, что

количество примесных молекул, таких, как метан, невелико. Часто концентрации выражают в частях на миллион или миллиард. Например, если концентрация примеси равна одной части на миллион, то это означает, что в одном моле воздуха присутствует  $10^{-6}$  молей примеси. Для удобства вводят обозначения типа ppm, что означает количество частей на миллион.

## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАНА ПО ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЮ

Источники метана разнообразны. Метан называется биогенным [3], если он возникает в результате химической трансформации органического вещества. Если метан образуется в результате деятельности бактерий, то он называется бактериальным (или микробным) метаном. Если его возникновение обязано термохимическим процессам, то он называется термогенным. Бактериальный метан образуется в донных отложениях болот и других водоемов, в результате процессов пищеварения в желудках насекомых и животных (преимущественно жвачных). Термогенный метан возникает 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 [3]. Он образуется обычно на больших глубинах в мантии земли.

## ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ МЕТАНА В АТМОСФЕРЕ И ЕГО КОНЦЕНТРАЦИЯ

В настоящее время концентрация атмосферного метана составляет 1,8 ppm. Общее количество метана в атмосфере оценивают в пределах 4600–5000 Тг (Тг = 10<sup>12</sup> г). В южном полушарии концентрация метана несколько ниже, чем в северном полушарии. 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. Время жизни метана в атмосфере 8–12 лет [1].

Метан находится в атмосфере в основном в приземном слое, который называется тропосферой и толщина которого составляет 11–15 км. Концентрация метана мало зависит от высоты в интервале от поверхности Земли до тропопаузы, что обусловлено большой скоростью перемешивания по высоте в пределах 0–12 км (1 месяц) в сравнении со временем жизни метана в атмосфере.

## ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА ВО ВРЕМЕНИ

Изменение концентрации метана в атмосфере Земли примечательно тем, что позволяет наглядно представить себе характер и масштаб влияния человеческой деятельности на глобальные процессы. Концентрация метана в 70-е годы увеличивалась в атмосфере со скоростью 0,8–1,2% в год, что эквивалентно увеличению концентрации на 16,5 ppbv (ppbv – одна часть на миллиард) в год, а прирост его массы в атмосфере составлял 45 Тг/год. Возникает вопрос, всегда ли было так, что концентрация атмосферного метана ежегодно возрастала. Оказывается, можно проследить изменения в концентрации метана на протяжении 150 тысяч лет и более. С этой целью отбирают керны в материковых льдах Антарктиды или Гренландии. В частности, большое число данных получено на российской станции “Восток” в Антарктиде. Лед в кернах имеет разный возраст: чем глубже он расположен, тем он старше. Состав воздуха в пустотах льда на различной глубине соответствует составу атмосферы в момент образования льда.

Изменение концентрации метана в атмосфере Земли за последние 140 тыс. лет представлены на рис. 1. Кривая осадков характеризует оледенения: мало осадков – оледенение, много осадков – потепление. Из рис. 1 видно, что во время оледенений концентрация метана падала и иногда достигала рекордно низких значений (например, 0,35 ppm). Важно отметить, что концентрация метана до новой эры никогда не превышала 0,7 ppm. Естественно, что до новой эры интенсивность хозяйственной деятельности человечества была незначительной и поэтому наблюдаемая концентрация метана обеспечивалась только естественными факторами.

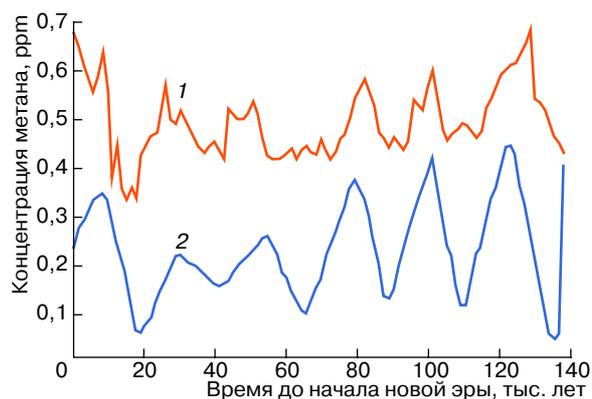
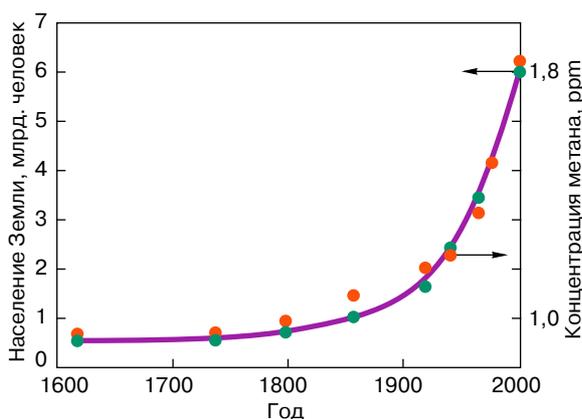


Рис. 1. Зависимость концентрации метана в атмосфере Земли (1) и зависимости осадков от времени, отн.ед. (2)



**Рис. 2.** Изменения содержания метана в атмосфере и населения Земли во времени

Анализы показывают, что от Рождества Христова вплоть до XVII века концентрация метана в атмосфере Земли была практически постоянной и составляла примерно 0,7 ppm. Затем концентрация метана стала повышаться и одновременно начался интенсивный рост населения Земли (рис. 2). На рис. 2 видно, что за последние 300 лет концентрация метана возросла на 1,1 ppm. Можно полагать, что этот прирост обусловлен деятельностью человечества. Из данных рис. 2 следует, что в период с начала 60-х годов по настоящее время произошло удвоение прироста концентрации метана, составившее примерно 0,55 ppm и за это же время удвоилось население земного шара.

Интересное событие произошло в 80–90-е годы: прирост концентрации метана начал падать. Причины этого не вполне ясны. Высказывалось робкое предположение, что это связано с тем, что Россия смогла починить свои газопроводы и это привело к остановке в росте концентрации метана. Однако простые оценки показывают [4], что Россия не имеет к этому никакого отношения и что, скорее всего, включились некоторые факторы пока неизвестной природы. Более детальное рассмотрение указанных явлений требует знаний о механизмах поступления метана в атмосферу и о процессах вывода метана из атмосферы.

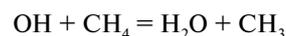
## СТОКИ МЕТАНА

Рассмотрение поведения метана в атмосфере начнем с процессов исчезновения метана. Дело в том, что процессы вывода метана из атмосферы известны в количественном отношении гораздо полнее, чем процессы, обеспечивающие поступление метана в атмосферу. Интенсивность процессов стока метана должна быть примерно равной интенсивности источников метана, что

позволяет более надежно судить о мощности источников метана в атмосфере.

Молекула метана довольно устойчива, и ее нелегко вывести из атмосферы. Метан малорастворим в воде (30 см<sup>3</sup> газа растворяется в одном литре воды), и удаление его из атмосферы с помощью осадков не происходит. Для реального удаления из атмосферы метан необходимо переводить в нелетучие соединения или другие газообразные соединения.

Метан, как и многие другие примеси, исчезает из атмосферы, в основном в реакции с радикалом OH:



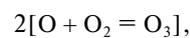
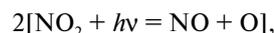
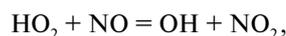
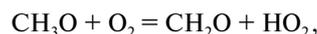
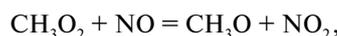
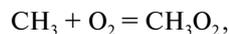
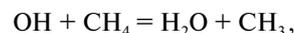
Если концентрация метана в атмосфере не растет, то это означает, что скорость поступления метана в атмосферу равна скорости его вывода. Поэтому количественные характеристики этой реакции между метаном и радикалом OH чрезвычайно важны, так как ошибка в 25% приведет к ошибке примерно в 25% в расчете мощности источников метана. Параметры этой реакции определялись многократно, и тем не менее последние данные показывают, что 10–15 лет назад скорость реакции определялась завышенной примерно на 25%. Это означает, что поток метана в атмосферу с поверхности Земли составляет примерно 400, а не 500 Тг/год, как считалось ранее. Возникает естественный вопрос об источнике радикалов OH. Необходимо отметить, что радикал OH — одна из наиболее реакционноспособных частиц в химических процессах. Источником радикала OH в тропосфере является тропосферный озон (O<sub>3</sub>). Под действием ультрафиолетового света с длиной волны короче 310 нм молекулы тропосферного озона разрушаются с образованием молекулы кислорода и чрезвычайно реакционноспособного атома кислорода в возбужденном электронном состоянии (O(<sup>1</sup>D)):



Атомы кислорода отрывают один атом водорода от воды и получается два радикала OH:



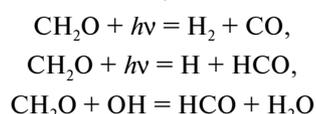
Итак, реакции в атмосфере, приводящие к выводу метана, таковы:



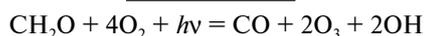
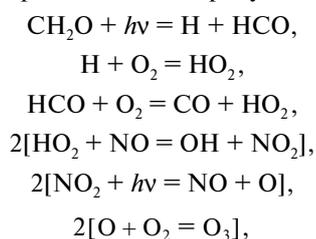
Таким образом, в результате многоступенчатого процесса образуются по одной молекуле формальдегида и воды и две молекулы озона. NO и NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) всегда присутствуют в атмосфере в количествах, достаточных для протекания реакций с их участием.

Из приведенных реакций видно образование неустойчивых валентно-ненасыщенных частиц, таких, как CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> или HO<sub>2</sub>. Эти частицы играют важную роль в процессах в атмосфере. Формально их образование можно представить в процессах отрыва атома водорода от стабильных молекул метилгидроперекиси и перекиси водорода соответственно. Присутствие свободной валентности приводит к высокой реакционной способности, так как эти частицы стремятся к образованию стабильных связей и насыщению валентностей.

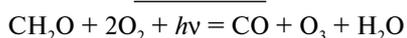
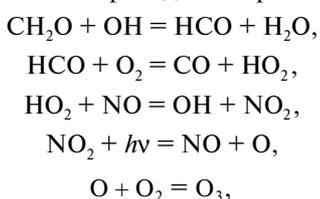
Разложение метана до конечных продуктов еще не закончено. Образующиеся молекулы формальдегида начинают участвовать в следующих трех реакциях, которые дают начало новым циклам:



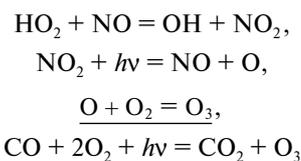
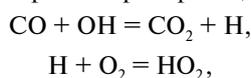
В среднем для атмосферы вероятности протекания этих процессов относятся как 0,5 : 0,25 : 0,25 соответственно, а вторая и третья реакции дают начало следующим циклам, протекающим в присутствии NO<sub>x</sub>:



В результате этого цикла возникают две молекулы озона и два радикала OH. Таким образом, метан в присутствии NO<sub>x</sub> претерпевает конверсию в окислитель, каким является озон. Реакция формальдегида с радикалом OH также приводит к образованию озона:



Далее необходимо рассмотреть реакции CO:



В итоге вместо одной исчезнувшей в атмосфере молекулы метана возникает 3,5 молекулы озона и 0,5 радикала OH.

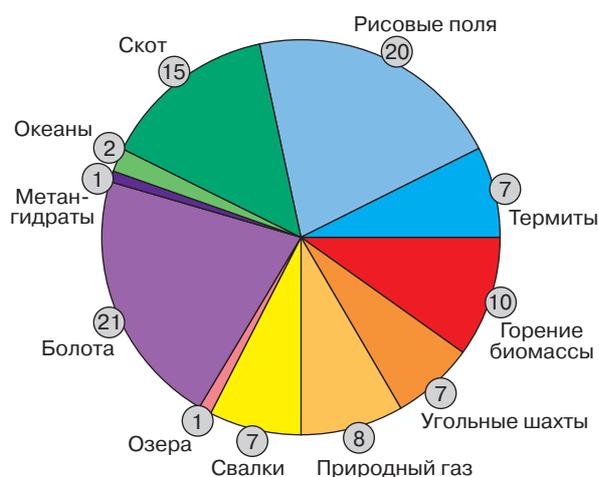
Химический сток в атмосфере – это основной канал вывода метана из атмосферы. Из других стоков некоторое значение имеют поглощение метана почвенными бактериями и уход в стратосферу. Оба стока вносят вклад менее 10% в общий сток метана.

### ИСТОЧНИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНА

Метан попадает в атмосферу как из естественных, так и из антропогенных источников. Мощность антропогенных источников в настоящее время существенно превышает мощность естественных. К естественным источникам метана относятся болота, тундра, водоемы, насекомые (главным образом термиты), метангидраты, геохимические процессы. К антропогенным – рисовые поля, шахты, животные, потери при добыче газа и нефти, горение биомассы, свалки. Мощность этих источников приведена в табл. 1. Относительное распределение источников по их мощности дано на рис. 3.

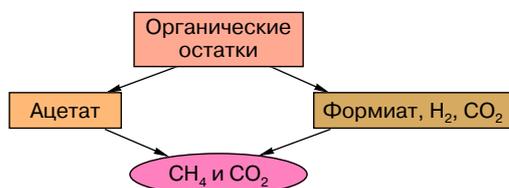
**Таблица 1.** Мощность естественных и антропогенных источников метана (в Тг/год)

Глобальный поток метана в атмосферу	Поступление метана в атмосферу с территории бывшего СССР [2]	
Естественные источники		
Болота	50–70	14 ± 11
Озера	1–25	1,1 ± 1,1
Океаны	1–17	–
Тундра	15–35	1,4 ± 0,5
Насекомые	20	–
Суммарная мощность естественных источников	130 ± 40	16,5 ± 12,6
Антропогенные источники		
Рисовые поля	120 ± 50	0,2
Животные	80	6,2 ± 1,5
Свалки	50 ± 20	4,7 ± 1,5
Добыча угля	35 ± 10	6,4 ± 2
Потери при добыче газа	34 ± 5	4,5
Горение биомассы	30 ± 15	0,8
Суммарная мощность антропогенных источников	350 ± 100	22,8 ± 5
Общая сумма	480 ± 140	39,3 ± 17,6



**Рис. 3.** Доли отдельных источников в общем потоке метана в атмосферу

Из данных табл. 1 видно, что болота, рисовые поля и животные вносят доминирующий вклад в образование общего потока в атмосферу. Природа образования метана в таких источниках, как болота, озера, рисовые поля, жвачные животные, насекомые, свалки, примерно одинакова — ферментативная переработка клетчатки. Этот процесс можно представить следующей схемой [5]:



Интенсивность выделения метана из болот меняется в широких пределах. Эмиссия метана от западносибирских болот, которые являются достаточно типичным представителем северных болот, определенная с применением методов газовой хроматографии, составляет примерно 9 мг метана в ч/м<sup>2</sup>. В среднем эмиссия метана из сибирских болот может достигать 20 Тг/год, что довольно много в сопоставлении с общим потоком метана от болот (50–70 Тг). Нужно сказать, что точность определения эмиссии метана от болот затруднена большим разбросом величин эмиссии при измерении даже на близко расположенных участках. Например, величина эмиссии метана в западносибирских болотах колебалась в интервале от 0,1 до 40 мг/(м<sup>2</sup> · ч). Большой поток метана от рисовых полей обусловлен резким ускорением транспорта метана внутри полостей в стеблях риса, так как диффузия метана происходит в воздушной среде, а не в воде. Поток метана с рисовых полей достигает в среднем 2,3 мг/(м<sup>2</sup> · ч).

Количество крупного рогатого скота в мире — около 1,5 млрд голов. Одна корова производит в сутки около 250 л чистого метана. Этого количества метана хватит, чтобы вскипятить 20 л воды. В развитых странах на свалки вывозится примерно 1,8 кг мусора в день в расчете на одного человека, в России 0,6 кг соответственно. Примерно 10% этой массы может конвертироваться в метан. Следовательно, в России производится 60 г метана в сутки в расчете на одного человека.

Шахтный метан возникает в процессе трансформации органических остатков в уголь под влиянием высоких давлений и температур. Можно считать, что в глубинах земли происходит пиролиз органических веществ. Растительные остатки содержат большое количество лигнина, в структуре которого имеется много метильных групп. В ходе термической переработки происходит освобождение метильных радикалов, которые затем отрывают атом водорода от органических молекул и превращаются в метан. Добыча 1 т угля сопровождается выделением 13 м<sup>3</sup> чистого метана.

Аналогичный механизм образования метана наблюдается и при горении биомассы. Основной источник метана, выделяющегося при горении биомассы, находится в Африке, где широко практикуется сжигание соломы при подготовке почвы для нового урожая. Использование дерева для приготовления пищи и отопления дает незначительный вклад. Величины потоков метана приведены в табл. 1. Видно, что страны бывшего СССР производят около 5–15% от общего потока метана в атмосферу. В качестве источника не включены насекомые, так как количество термитов на территории бывшего СССР было крайне незначительным. Гидраты метана также не включены, так как оценка запасов гидратов метана в мире и странах бывшего СССР пока очень приблизительна. Следует отметить, что и оценка потока метана от гидратов метана приводит пока к незначительной величине.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Роль метана в экологических процессах исключительно велика. В настоящее время насущной задачей для многих регионов земного шара, и в том числе для России, являются инвентаризация существующих источников метана, выявление и прогнозирование появления новых источников. Это важно еще и потому, что при экспериментальных измерениях мощностей отдельных источников выявлена значительно меньшая мощность, чем предполагалось. Потому не исключена возможность, что мы столкнемся в будущем с проблемой дефицита метана из традиционных источников, который удастся ликвидировать только на основе изучения нетрадиционных источников.

В России более детальному исследованию следует подвергнуть те источники метана, мощность которых определена с недостаточной точностью. Прежде всего это болота, и особенно болота Западной Сибири. Важной является проблема образования и транспорта метана в болотах внутри водной фазы. Не решена проблема метана, удаляемого из угольных шахт. Ее разрешение имеет важное значение как с точки зрения техники безопасности, так и промышленного использования шахтного метана. Важно установить величину потерь при добыче и транспортировке газа. Залежи метангидратов интересны не только с точки зрения воздействия на климат планеты при их дестабилизации, но и с целью промышленного использования. Рациональное использование отходов, например для получения тепловой энергии, может решить проблему свалочного газа. Еще одна проблема носит экологический характер. В настоящее время трудно сомневаться в том, что происходит постепенное потепление климата, хотя и гораздо меньшими темпами, чем предполагалось ранее. Повышение температуры планеты скажется на возрастании потоков метана, так как изменение температуры на один градус меняет интенсивность выделения метана в микробиологических процессах (болота, рисовые поля, свалки) примерно на 10%. Потенциально опасный источник метана, который может включиться при повышении температуры, — это гидраты метана. Запасы метангидратов огромны. Повышение температуры вызовет дестабилизацию метангидратов и

начнется их распад, что иногда наблюдается и сейчас. В настоящее время оценка мощности потока метана от метангидратов невелика и составляет около 1% от общего потока. Увеличение поступления потока метана в атмосферу вызовет дальнейшее ускорение в повышении температуры атмосферы, что будет иметь огромные негативные последствия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere. N.Y.: Acad. Press, 1988. 757 p.
2. *Бажин Н.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. Т. 1. С. 381–396.
3. *Shoell M.* // Chem. Geol. 1988. Vol. 71. P. 1–10.
4. *Бажин Н.М.* // ЭКО. 1994. № 12. С. 131–135.
5. *Crutzen P.J.* Geophysiology of Amazonia / Ed. R.E. Dickenson. N.Y.: Wiley, 1987. P. 107–130.

*Рецензент статьи* Г.В. Лисичкин

\* \* \*

Николай Михайлович Бажин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии окружающей среды Новосибирского государственного университета. Область научных интересов — физическая химия, фотохимия, химия атмосферы. Автор 160 статей и 10 монографий.