

В.А. Капитанов, И.С. Тырышкин, Н.П. Криволицкий, Ю.Н. Пономарев

Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 27.05.2004 г.

С помощью диодного лазерного газоанализатора с пороговой чувствительностью 0,04 ppm исследованы аномалии в распределении метана в атмосфере над поверхностью оз. Байкал. Обнаружены локализованные области повышенной концентрации метана, в 2–3 раза превышающие среднюю фоновую концентрацию, равную $(2,00 \pm 0,16)$ ppm.

Введение

Метан — наиболее важный представитель органических веществ в атмосфере [1], его концентрация существенно превышает концентрацию других органических соединений. В последние годы количество метана в атмосфере возрастает со скоростью примерно 1% в год, и его увеличение способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в ИК-области спектра. Вклад метана в создание парникового эффекта составляет примерно 30% от величины, принятой для углекислого газа. Глобальными природными источниками метана являются болота, термиты, лесные пожары, Мировой океан и пресные водоемы, а также *газогидраты*.

Повышенное внимание к газовым гидратам обусловлено открытием в 1969 г. В.Г. Васильевым с соавт. [2] газовых гидратов метана в недрах Земли и появившейся затем серией исследований, обнаруживших громадный резерв топлива в виде газогидратов на дне Мирового океана. Согласно оценкам запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном виде заметно превышают запасы топлива на Земле во всех остальных видах, вместе взятых. Однако пристальное внимание газогидраты привлекают не только в связи с их использованием как топлива и химического сырья, но и с возможностью выделения метана в атмосферу как при будущей разработке месторождений, так и при относительно небольших изменениях термодинамических (климатических) условий, ведущих к нарушению фазовой устойчивости газовых гидратов, что может привести к экологическим и климатическим проблемам.

Кристаллы газовых гидратов на оз. Байкал обнаружены совсем недавно [3, 4]. Байкал является удобным объектом для исследования таких образований, а также и ветровых структур, через которые происходит выделение газов. Это обусловлено наличием надежного ледового покрова, который по-

зволяет длительное время проводить измерения с высоким пространственным разрешением, и длительной историей лимнологических исследований Байкала. Как показано в обзоре [5], несмотря на то что прямые либо косвенные данные о выходах газа в водную толщу и атмосферу были получены еще более двух веков назад, измерения концентраций метана в воде и атмосфере не проводились.

Цель настоящей работы — обнаружить аномалии в распределении метана в атмосфере над поверхностью оз. Байкал с помощью высокочувствительного лазерного детектора метана.

Лазерный метанометр и методика измерений

В качестве детектора метана мы использовали модернизированную нами версию разработанного в ИОФ РАН детектора на основе многочастотного диодного лазера (ДЛ) ближнего ИК-диапазона и многопроходной кюветы [6]. Блок-схема детектора изображена на рис. 1.

В качестве источника излучения в газоанализаторе используется ДЛ на основе состава GaInPAs. Рабочая температура 0 ... +50 °С. Частота излучения лазера изменением тока и температуры перестраивается в диапазоне $6000\text{--}6080\text{ см}^{-1}$ (1,645–1,666 мкм), где наблюдаются достаточно сильные линии поглощения метана. ДЛ излучает несколько (5–10) продольных мод, причем мощность излучения одной из них составляет порядка 70% от суммарной мощности излучения лазера (3 мВт), ширина отдельной моды излучения ДЛ — 10^{-3} см^{-1} . Настройка диапазона частоты излучения лазера производится путем изменения температуры ДЛ. Для этой цели ДЛ смонтирован на элементе Пельтье. Для измерения температуры ДЛ в приборе используется термодатчик (термистор), расположенный вблизи лазера. Долговременная стабильность температуры ДЛ составляет 10^{-2} град.

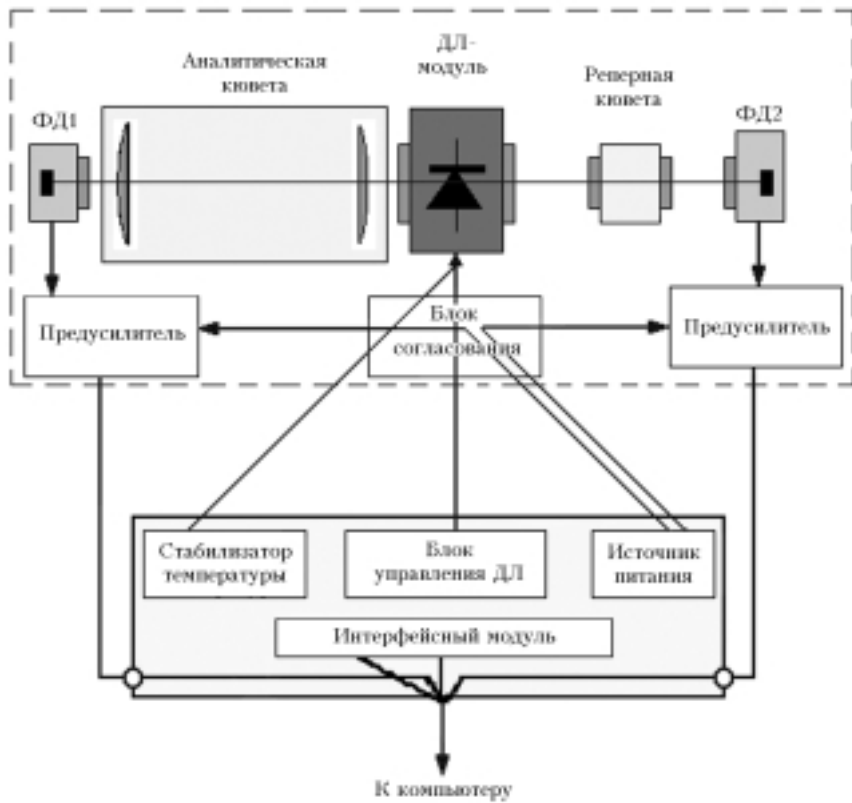


Рис. 1. Блок-схема детектора метана

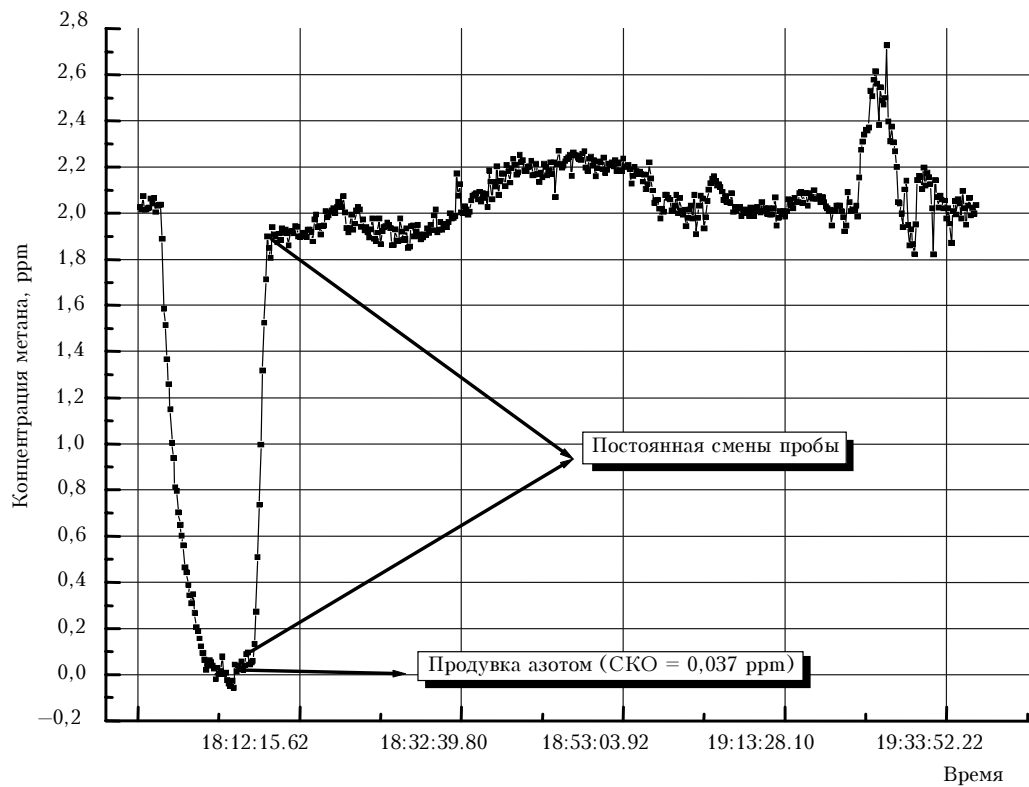


Рис. 2. Запись измерений концентрации метана

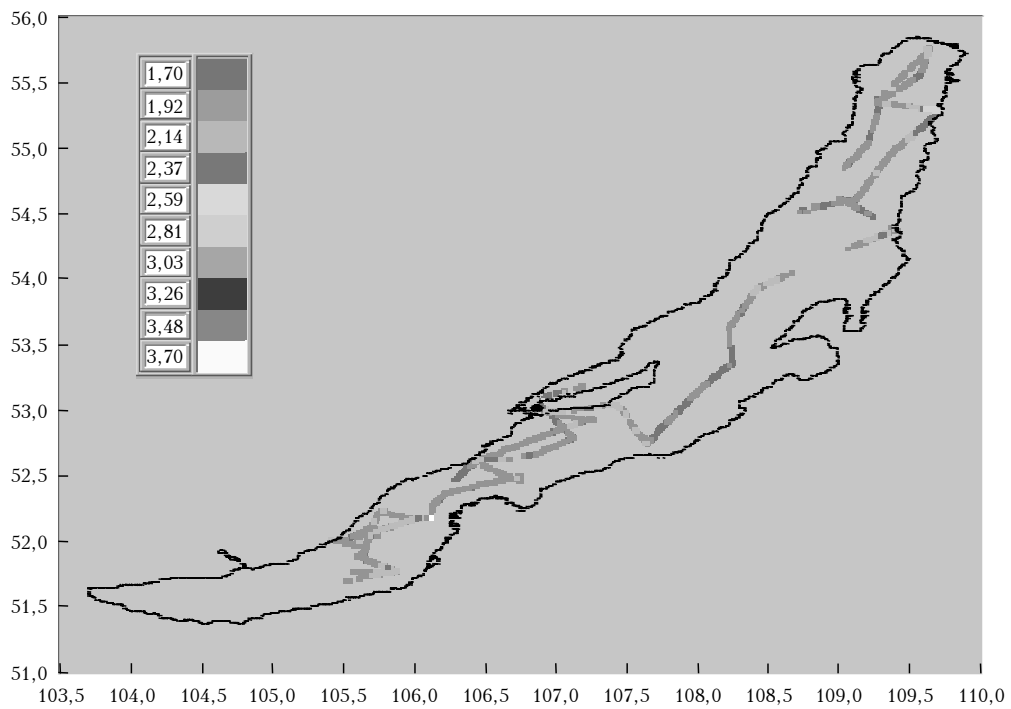


Рис. 3. Обобщенные результаты измерений пространственного распределения метана над Байкалом

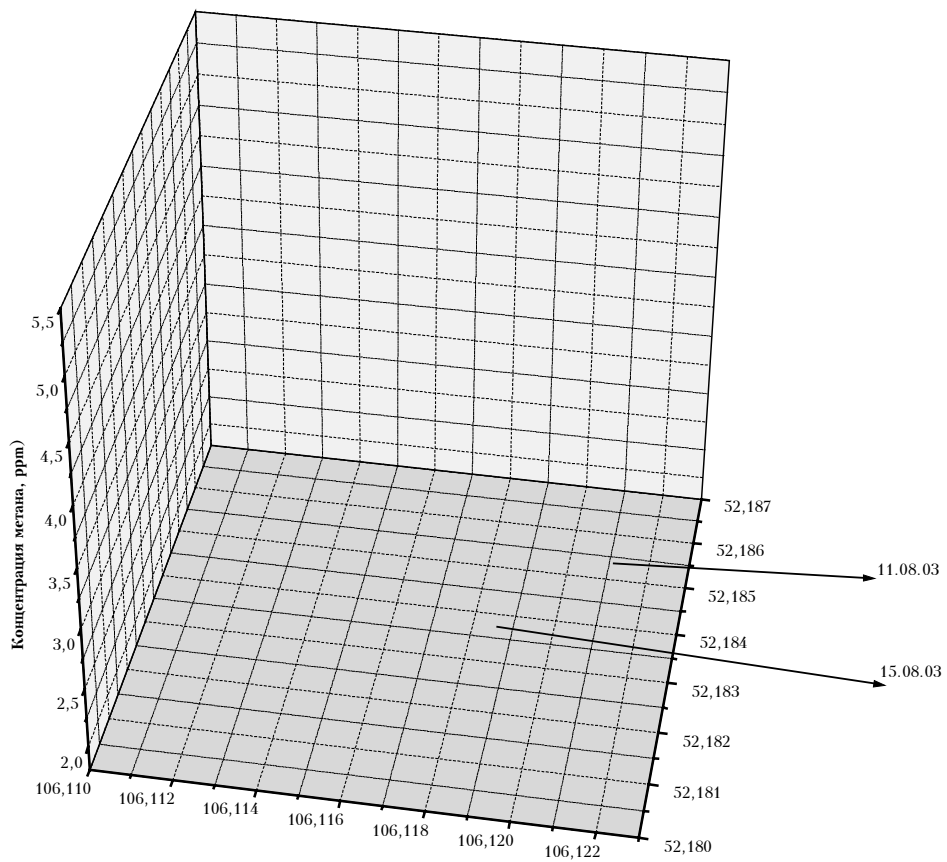


Рис. 4. Пространственное распределение содержания метана в районе наибольшей аномалии, обусловленной выходом метана со дна озера 11 и 15 августа

ДЛ работает в импульсно-периодическом режиме с периодом 4,5 мс и длительностью импульса 4 мс. Импульсы тока, питающие лазер, имеют трапециевидную форму. Это дает возможность осуществить развертку частоты излучения ДЛ в диапазоне около 1 см^{-1} за время одного импульса и зарегистрировать спектр пропускания отдельной линии анализируемого газа. ДЛ излучает в двух противоположных направлениях. Основное излучение лазера поступает в аналитическую многопроходную оптическую кювету, на выходе которой расположен фотоприемник. При этом через аналитическую кювету непрерывно прокачивается атмосферный воздух. Излучение лазера в другом направлении проходит через реперную кювету, заполненную метаном определенной концентрации, и попадает на другой фотоприемник. Метод определения концентрации метана основан на вычислении корреляционной функции формы сигналов (спектров поглощения смеси метан–азот и атмосферного воздуха) в обоих каналах. Это позволяет достигнуть высокой селективности прибора по отношению к другим газам.

В качестве аналитической многопроходной кюветы использовалась матричная система Чернина [7] базовой длиной 0,75 м и длиной оптического пути 157,5 м, коэффициент отражения зеркала 0,998. При этом вместимость кюветы составила 14 л. Непрерывная прокачка атмосферного воздуха через кювету производилась мембранным насосом с быстрой откачкой 0,2 л/с.

Основные технические параметры модернизированного газоанализатора метана были определены непосредственно на месте измерений. Период дискретизации составил 12 с, что при средней скорости судна 16 км/ч соответствует пространственному разрешению порядка 50 м. Калибровка прибора проводилась смесью азот–метан с концентрацией метана 2 ppm. Уровень нулевого сигнала определялся продувкой аналитической кюветы чистым азотом. На рис. 2 представлена типичная запись измерений концентрации метана от времени, из которой можно определить пороговую чувствительность (среднеквадратическое отклонение) – 0,037 ppm и постоянную времени всего прибора в целом (с учетом производительности насоса и объема кюветы) – 99 с (пространственное разрешение 450 м). Долговременная стабильность, обусловленная дрейфом нуля, составила значительную величину – порядка $\pm 0,5 \text{ ppm}$ за 5 ч. Для ее учета определение и корректировка нуля проводились каждые 4 ч.

Результаты и обсуждение

Измерения содержания метана в атмосфере над оз. Байкал проводились методом непрерывного отбора проб воздуха с высоты 10 м над уровнем воды с борта научно-исследовательского судна «Верещагин» в период с 10 по 16 августа 2003 г. Координаты точек измерения определялись корабельной системой GPS. На рис. 3 представлены обобщенные результаты измерений пространствен-

ного распределения метана над Байкалом (по курсу судна).

Среднее значение концентрации метана над Байкалом составило $(2,00 \pm 0,16) \text{ ppm}$, что согласуется с данными, полученными ранее (июнь 2003 г.) методом хроматографии. Локальные же аномалии содержания метана, в 2–3 раза превышающие среднее отклонение, зарегистрированы в нескольких районах озера. На рис. 4, 5 представлены пространственное распределение и временная развертка содержания метана в районе наибольшей аномалии, обусловленной выходом метана со дна озера. Измерения проводились в одном и том же районе Байкала 11 и 15 августа (рис. 5 от 15 августа).

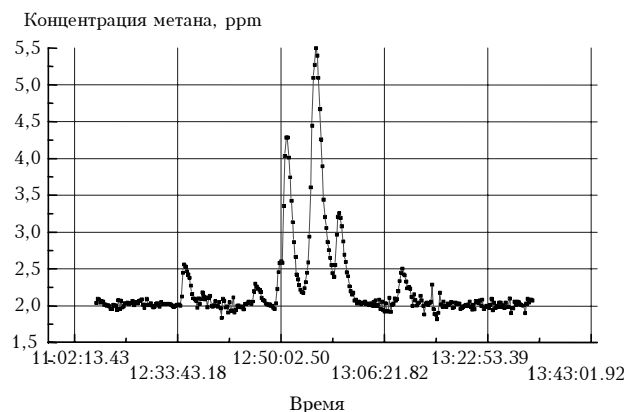


Рис. 5. Временная развертка содержания метана в районе наибольшей аномалии, обусловленной выходом метана со дна озера 15 августа

Очевидно, что аномалии в распределении содержания метана в атмосфере, связанные с выходом метана с водной поверхности Байкала, имеют ярко выраженный локальный характер с площадью менее 100 м^2 .

Авторы выражают глубокую признательность Николаю Гранину за инициирование этой работы и помощь при проведении измерений.

Настоящее исследование поддержано грантом INTAS № 01-2309 и проектом Программы фундаментальных исследований ОФН РАН № 2.10.1 «Спектроскопия сверхвысокого разрешения».

1. Бажин Н.М. Атмосферный метан // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. Т. 1. С. 381–396.
2. Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимук А.А., Черский Н.В. // Открытия в СССР. 1968–1969 гг.: Сб. М.: ЦНИИПИ, 1970.
3. Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Гнилуша В.А., Горегляд А.В., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Каваи Т., Йошида Н., Дучков А.Д., Пономарчук В.А., Конторович А.Э., Бажин Н.М., Махов Г.А., Дядин Ю.А., Кузнецов Ф.А., Ларионов Э.Г., Маняков А.Ю., Смоляков Б.С., Мандельбаум М.М., Железняков Н.К. Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 4. С. 541–543.
4. Klerkx J., Hus R., De Batist M., Khlystov O., van Rensbergen P., Poort J. The structural control of the methane venting area in the southern basin of Lake Baikal, Siberia // VI Intern. Conference on Gas in Marine

- Sediments. St. Petersburg, September 5–9, Abstracts; 2000. P. 56
5. *Гранин Н.Г., Гранина Л.Э.* Газовые гидраты и выходы газов на Байкале // Геол. и геофиз. 2002. Т. 43. № 7. С. 629–637.
6. *Детектор метана* // ИОФ РАН. Техническое описание. 1999. 21 с.
7. *Chernin S.M.* Multipass matrix system for diode laser spectroscopy // Infrared Phys. & Technol. 1996. V. 37. P. 87–93.

V.A. Kapitanov, I.S. Tyryshkin, N.P. Krivolutskii, Yu.N. Ponomarev. **Spatial distribution of methane over Lake Baikal surface.**

Anomalies in the atmospheric methane distribution over the Lake Baikal surface have been studied with a diode gas analyzer having the threshold sensitivity of 0.4 ppm. Local areas, in which the methane concentration two to three times exceeded the background value equal to 2.00 ± 0.16 ppm, were detected.