

УДК 551.465+519.63

О возможной эмиссии метана на шельфе морей Восточной Арктики

В.В. Малахова, Е.Н. Голубева*

Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6

Поступила в редакцию 4.02.2013 г.

На основе региональной модели «Северный Ледовитый океан (СЛО) – Северная Атлантика», разработанной в ИВМиМГ СО РАН, проведены расчеты по моделированию состояния водных масс СЛО на период с 1948 по 2010 г. Анализ термохалинных характеристик Восточно-Сибирского шельфа показал наличие положительного тренда придонной температуры в результатах расчета, что соответствует данным измерений. В предположении увеличения газовой проницаемости многолетних мерзлых донных осадков, как следствия климатических изменений, были проведены численные эксперименты по поступлению растворенного метана в воды шельфа из донных резервуаров в виде диффузионных потоков. Из анализа результатов модельных экспериментов следует, что суммарная эмиссия метана на шельфе морей Восточной Арктики за период 2002–2010 гг. может составить от 16 до 54 кт/год.

Ключевые слова: перенос растворенного метана, поток метана, эмиссия метана, Арктика, Восточно-Сибирский шельф; dissolved methane transport, methane flux, methane emissions, Arctic, East Siberian shelf.

Введение

Последние десятилетия характеризуются значительными изменениями климата, наиболее выраженным в полярных широтах Северного полушария. Наиболее ярким индикатором этого процесса является сокращение ледового покрова Северного Ледовитого океана (СЛО). В целом за десятилетие с 1997 по 2007 г. площадь морских льдов в Арктике сократилась на 26%, в сибирских арктических морях площадь морского льда в сентябре сокращалась еще более быстрыми темпами и достигла 79% [1]. Данные измерений фиксируют климатические изменения, происходящие также в атмосфере, океане и на суше. Среди них – статистически значимый положительный линейный тренд среднегодовой температуры воздуха за период 1936–2007 гг., потепление за тридцатилетний период на территории северной полярной области примерно 1,47 °C [2], значительное повышение температуры поступающих в СЛО глубинных атлантических вод [3], деградация подводной мерзлоты и разрушение берегов арктических морей [4, 5]. Результаты моделирования климата показывают высокую вероятность развития и усиления этих явлений в будущем [6].

Данные экспедиционных исследований 2003–2008 гг. демонстрируют масштабную эмиссию метана в атмосферу из мелководной части шельфа в Восточно-Сибирском море и море Лаптевых [4, 7]. По дан-

ным измерений, более 80% придонных проб и 50% поверхностных проб, отобранных на шельфе глубиной менее 50 м, были перенасыщены растворенным метаном. Метан поступает в воду из донных отложений путем диффузационного переноса в виде растворенного газа, а также в виде пузырьков, о чем свидетельствуют геофизические данные, в которых были зафиксированы мощные выбросы пузырей в воду [7]. Предполагается, что это может происходить в результате высвобождения газа из мелководных арктических шельфовых газогидратов в результате образования сквозных таликов и увеличения проницаемости подводных мерзлых отложений [7, 8].

Считается, что многолетняя мерзлота (криолитозона) Арктического шельфа сформировалась на суше в холодную эпоху во время понижения уровня моря (18–20 тыс. лет назад), а затем была затоплена в результате повышения его уровня (примерно 6–8 тыс. лет назад) [9]. Разработанная модель Восточно-Сибирского шельфа для последних четырех климатических циклов [9, 10] показала, что огромная площадь шельфа в ледниковые периоды была сушей. На ней в результате промерзания формировалась мерзлота, в структуру которой метан различного происхождения мог включаться в форме газовых гидратов. После затопления континентальной окраины в период трансгрессии океана происходит резкое изменение температурных условий, температура возрастает на 7–12 °C, что приводит к нарушению термобарических условий существования газогидратов. Оставаясь стабильной, подводная мерзлота играет роль непроницаемой крышки, останавливая движение метана из поддонных залежей и разрушенных

* Валентина Владимировна Малахова (malax@sscc.ru, malaxv@list.ru); Елена Николаевна Голубева (elen@ommfao.ssc.ru).

газогидратов, а также сохраняет большие запасы органического углерода в замороженном состоянии.

Состояние подводной мерзлоты Восточно-Сибирского шельфа может иметь большое значение для климата в Арктическом регионе. Результаты моделирования [10–13] показывают, что толщина стабильной подводной мерзлоты в настоящее время составляет 60–70 м, что предотвращает эмиссию метана из поддонных источников. С другой стороны, в работах [4, 14] получено, что под влиянием климатических изменений деградация мерзлоты в этом регионе может происходить более быстрыми темпами, что может означать возможность масштабной эмиссии метана из мелководной части Восточно-Сибирского шельфа.

Задачи наших исследований заключались в следующем:

- изучение климатических изменений в регионе Восточно-Сибирского шельфа с помощью региональной модели Северного Ледовитого океана;

- моделирование дополнительного выноса метана из донных резервуаров в результате увеличения проницаемости мерзлых пород и дестабилизации поддонных газогидратов;

- оценка эмиссии метана в атмосферу региона на основе сценарных модельных расчетов.

Важно было выяснить, каковы масштабы современной эмиссии метана в атмосферу на шельфе морей Восточной Арктики в предположении наличия транспорта газа из донных отложений.

Методы исследования

Для проведения численного эксперимента используется совместная региональная модель гидротермодинамики океана ИВМиМГ СО РАН [15, 16] и морского льда CICE-3.14 (The Los Alamos Sea Ice Model, <http://oceans11.lanl.gov/trac/CICE>). Расчетная область включает акваторию Северной Атлантики с южной границей на 20° с.ш. и СЛО. Разрешение численной сетки для Северной Атлантики выбрано равным 1°. Севернее 65° используется репроективная сетка, максимальное разрешение которой достигается в приполярном районе и составляет 35 км. В среднем узлы численной сетки в области СЛО находятся на расстоянии около 50 км. Вертикальное разбиение составляют 33 горизонтальных уровня со сгущением у поверхности, где разрешение равно 10 м. Минимальная глубина шельфовой зоны задана равной 50 м.

Начальные распределения полей температуры и солености соответствуют климатическим данным [17] для зимнего сезона. В ходе численных экспериментов использовались характеристики нижней атмосферы, полученные из данных реанализа NCEP/NCAR.

Представленная выше региональная численная модель океана и морского льда, дополненная трассерным блоком, используется для исследования распространения растворенного метана в водах Восточно-Сибирского шельфа. Распределение растворенного метана С в морской воде рассматривается как

решение адvectionно-диффузационного уравнения для примеси:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \nabla C = Diffusion + C_{ox},$$

где u — скорость морских течений; $Diffusion$ — процесс горизонтальной и вертикальной диффузии метана на основе операторов второго порядка; C_{ox} — сток метана, в частности, за счет его окисления.

Окисление метана в водном столбе может привести к значительному снижению его концентраций. Учет окисления метана был реализован на основе подхода, предложенного в работе [18], где на основе анализа данных по окислению метана в морской воде предложено эмпирическое соотношение для учета времени существования газа в растворенном виде в зависимости от его концентрации:

$$C_{ox} = C/\tau, \quad (1)$$

где $\log_{10}\tau = 1 - \log_{10}10^3C$; τ — время «жизни» метана, сут; C — концентрация метана, моль/л.

В работе [19] показано, что в северных морях (Чукотское море) скорости процессов окисления метана низкие и изменяются в пределах от 0,03 до 0,1 нмоль/(л · сут). Эти значения соответствуют скоростям окисления, полученным ранее в Карском [20] и Беринговом морях [21]. Численные расчеты по переносу растворенного метана в водах СЛО [22] показали, что используемое эмпирическое соотношение (1) для расчета окисления метана хорошо согласуется с учетом скоростей окисления, характерных для данного региона.

Поток метана F в атмосферу был рассчитан как функция разницы концентрации растворенного метана в поверхностном слое воды C_w (нмоль/л) и равновесной с атмосферой концентрации метана C_a (для данного региона от 3 до 4,5 нмоль/л), скорости ветра V (м/с) из данных реанализа NCEP/NCAR и числа Шмидта Sc [23]:

$$F = 0,31V^2 \left(\frac{Sc}{660} \right)^{-0.5} (C_w - C_a). \quad (2)$$

Число Шмидта определяется по формуле

$$Sc = 2039,2 - 120,31T + 3,4209T^2 - 0,040437T^3$$

и характеризует свойства метана при различной температуре воды T , °С.

Сценарные расчеты и их обсуждение

С помощью численной модели и данных реанализа NCEP/NCAR была восстановлена система взаимодействия водных масс Северной Атлантики и СЛО, включая циркуляцию вод в морях Сибирского шельфа с 1948 по 2010 г. В соответствии с проведенными расчетами в последние десятилетия получены значительные изменения в системе водных масс СЛО [24]. По результатам расчета поступление аномально теплых атлантических водных масс в Северный

Ледовитый океан, начавшееся в конце 80-х гг., привело к повышению придонной температуры на Восточно-Сибирском шельфе (рис. 1), что подтверждается данными экспедиционных наблюдений.

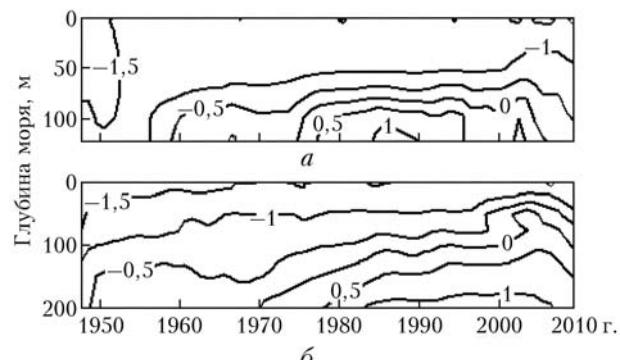


Рис. 1. Среднегодовая температура, осредненная по регионам: для моря Лаптевых (а), для Восточно-Сибирского моря (б), полученная в численных экспериментах

Эти результаты, подкрепленные результатами измерений [2], дают основание для предположений о росте температур многолетнемерзлых осадков на шельфе морей и, как следствие этого, о возможном увеличении газовой проницаемости субаквальной части криолитозоны. На основании этих предположений были проведены сценарные расчеты для получения количественной оценки возможной эмиссии метана из морей Восточной Арктики.

Математическое моделирование эволюции субмаринной криолитозоны на Арктическом шельфе на основе палеогеографических сценариев, проведенное в работе [9], показало, что для акваторий морей Восточной Арктики с современными глубинами 0–65 м характерно сплошное распространение многолетних мерзлых пород. На больших глубинах (от 50–60 м до бровки шельфа 80–100 м) криолитозона имеет прерывистый характер. Результаты моделирования зоны стабильности газогидратов метана на Арктическом шельфе [10, 12], а также фактические данные об аномальной концентрации метана в водных колонках этого региона [4, 7, 8] позволяют предположить, что выбросы метана могут быть связаны с разложением газогидратов, залегающих на небольших глубинах.

С использованием представленной модели были реализованы численные эксперименты по поступлению растворенного метана из донных резервуаров и как результат выноса реками в период с 2002 по 2010 г. в соответствии с тремя сценариями:

- С1 – равномерные диффузационные потоки метана со дна по всей области шельфа;
- С2 – диффузационные потоки из донных резервуаров в отдельных районах предполагаемого разрушения газогидратных залежей;
- С3 – повышенные концентрации метана в эстуариях рек (Лена, Яна, Индигирка, Колыма).

Во всех экспериментах был рассмотрен только диффузионный транспорт метана в воду без учета пузырьковой эмиссии.

В первом сценарии С1 предполагались увеличение газовой проницаемости многолетних мерзлых донных осадков на морских глубинах до 100 м и поступление растворенного метана из донных отложений равномерно по всей области шельфа в виде диффузионных потоков порядка $3 \text{ нмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [18].

Перенос растворенного метана по акватории морей Восточной Арктики производится в соответствии с системой течений бассейна и зависит от рассматриваемого периода. При этом воды вдоль побережья движутся в общем направлении на восток. Это течение носит название Сибирское вдольбереговое течение, которое берет начало в море Лаптевых, откуда воды, распределившиеся обильным стоком р. Лены, через проливы проникают в западную часть Восточно-Сибирского моря.

Рассчитанное поле течений имеет сложную структуру, изобилующую локальными круговоротами, особенно в западной части моря Лаптевых, характеризующейся значительными неоднородностями рельефа дна. Несмотря на равномерное задание диффузионных потоков метана по всей области мелководного шельфа, в местах круговоротов происходит его накопление и образуются так называемые плюмы (рис. 2).

При этом высокие концентрации метана сохраняются во всем водном столбе от дна до поверхности. Максимальная концентрация в придонном слое составила порядка 200 нмоль/л и достигла 150 нмоль/л в поверхностном слое воды в результате конвективного переноса. Районами скопления растворенного метана в численном эксперименте С1 являются места впадения рек, пролив Дмитрия Лаптева, Новосибирские острова и восточная часть Восточно-Сибирского моря (рис. 2), что соответствует данным измерений [4].

Во втором сценарии С2 были заданы потоки из донных резервуаров порядка $1000 \text{ нмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ в области пролива Дмитрия Лаптева и в районе дельты р. Лена, где по данным 2003–2007 гг., зарегистрированы устойчивые аномалии растворенного метана [4, 14]. Величина потока взята из работы [25], где моделировался процесс разрушения поддонных газогидратных залежей в мелководных арктических областях на основе математической модели.

Результаты моделирования показали, что аномальные концентрации метана до 900 нмоль/л сохраняются в придонном слое воды в обеих областях задания диффузионных потоков (рис. 3, б). Однако вынос в поверхностную часть водной колонки происходит только в районе дельты реки Лены, где в соответствии с динамикой водных масс формируется циркуляция, способствующая диффузионному переносу метана по всей водной колонке (рис. 3, а). В дальнейшем в поверхностном слое происходит распространение метана по всей акватории моря Лаптевых.

В соответствии с третьим сценарием С3, который подробно описан в работах [22, 26], увеличенные концентрации растворенного метана от 200 до 300 нмоль/л задавались в эстуариях сибирских рек Лена, Яна, Индигирка Колыма. Полученный в этом эксперименте поток метана в атмосферу использу-

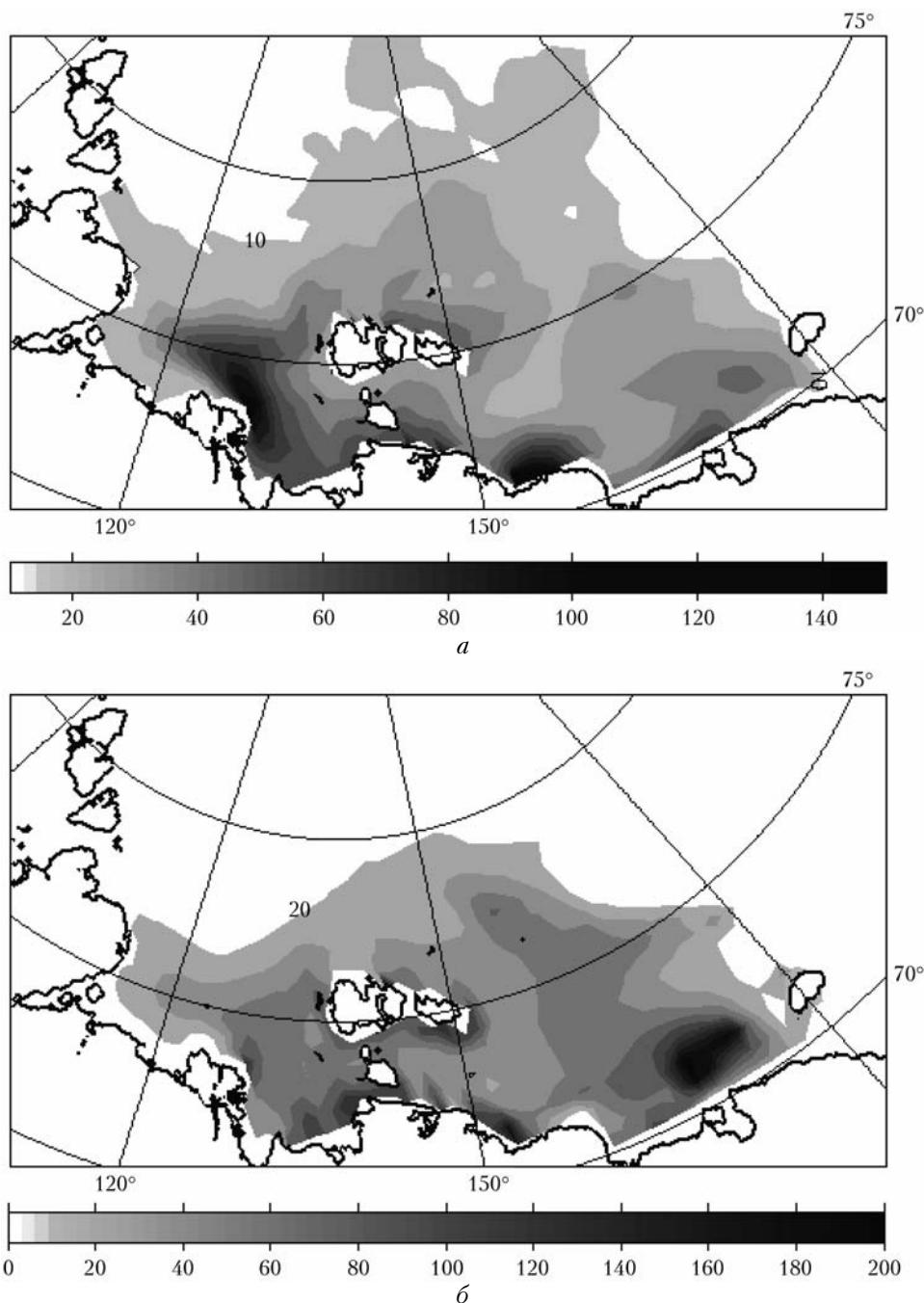


Рис. 2. Пространственное распределение растворенного метана (нмоль/л), полученное в первом численном эксперименте С1 для сентября 2005 г.: *а* – поверхностный слой, *б* – на глубине 40 м

ется для оценки суммарного вклада всех источников метана на шельф морей Восточной Арктики.

Выполненные сценарные расчеты позволили оценить возможные потоки метана в атмосферу рассматриваемого региона. Расчет эмиссии метана проводился по методологии, описанной в [23], с учетом соотношения (2). Поток метана в атмосферу в зависимости от года может составить от 7 до 32 кт/год по результатам эксперимента С1, от 2 до 13 кт/год по результатам С2 и 5–12 кт/год в С3. Расчет интегральных потоков метана в изучаемом районе для

2002–2010 гг. показал, что максимальная эмиссия характерна для 2005 и 2007 гг. (рис. 4).

Данные наблюдений показывают, что в середине 2000-х гг. значения аномалий среднегодовой температуры воздуха в северной полярной области достигли наибольших значений. Наиболее теплыми стали 2005 и 2007 гг. с аномалией температуры 1,8 °C [1]. В арктических морях в эти годы произошло формирование уникального теплового состояния поверхности слоя воды, способствующего прогреву вод арктических морей в летний период и резкому

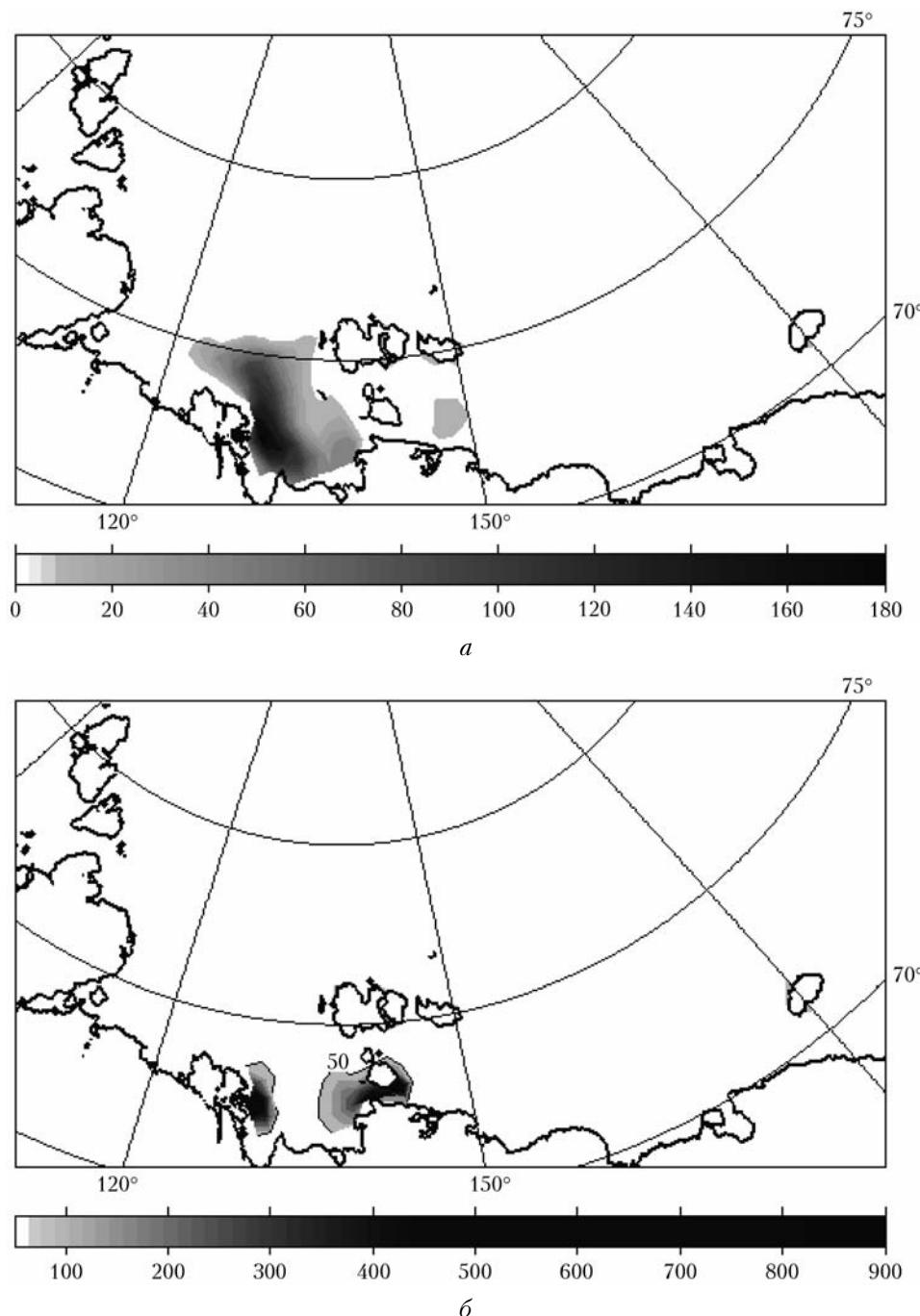


Рис. 3. Пространственное распределение растворенного метана (нмоль/л), полученное во втором численном эксперименте С2 для сентября 2005 г.: *a* – поверхностный слой, *б* – на глубине 40 м

сокращению площади, занимаемой морскими льдами в конце летнего периода. В численных экспериментах также значительно уменьшилась площадь льда в этот период, что могло способствовать повышенной эмиссии метана в атмосферу в эти годы.

Анализ результатов расчетов показал, что суммарный диффузионный поток метана в атмосферу на шельфе морей Восточной Арктики от рассмотренных нами источников может составить от 16 до 54 кт/год за период открытой воды (рис. 4, б).

Заключение

Наблюдаемые климатические изменения в Арктике и их возможное усиление в будущем могут оказать влияние на объемы переноса метана в водных системах и его транспорт в атмосферу региона. Существенными здесь могут быть оттаивание субаквальных мерзлот, рост стока арктических рек, а также увеличение продолжительности безледного периода в арктических морях.

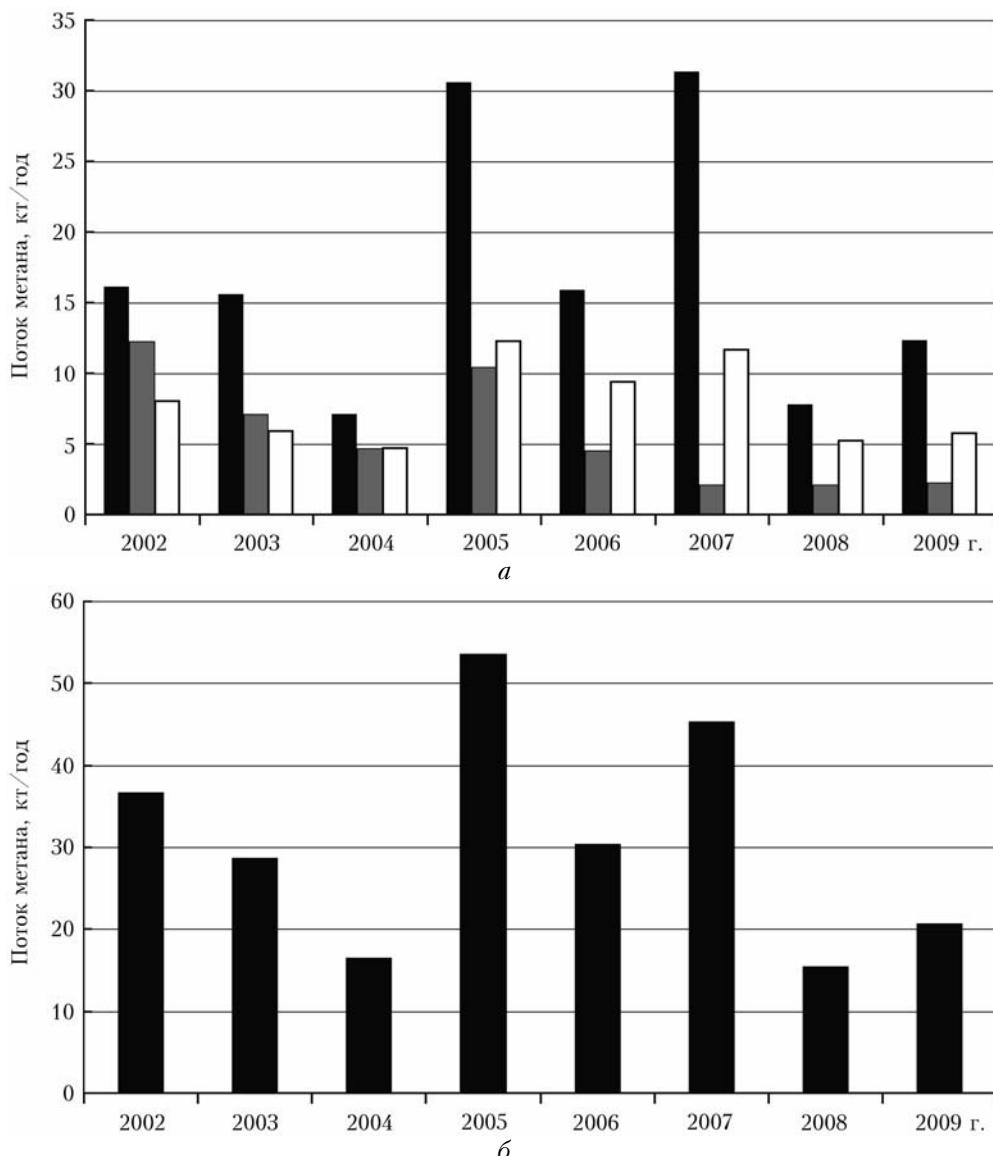


Рис. 4. Суммарный поток метана в атмосферу региона, полученный в экспериментах для всего безледового периода: *а* – потоки для каждого эксперимента отдельно; *б* – суммарный поток с учетом всех рассматриваемых источников

На основе региональной модели «СЛО – Северная Атлантика» проведены расчеты по моделированию состояния водных масс СЛО на период с 1948 по 2010 г. Увеличение температуры вод Восточно-Сибирского шельфа, полученное в ходе численных экспериментов, соответствует данным измерений. Рост температуры придонных вод может привести к оттаиванию донных мерзлых отложений и высвобождению дополнительного количества метана из газогидратов.

В предположении увеличения газовой проницаемости многолетних мерзлых донных осадков как следствия климатических изменений были проведены численные эксперименты по поступлению растворенного метана в воды Восточно-Сибирского шельфа из донных резервуаров и путем речного стока. Показано, что причиной скопления растворенного метана в устьевых районах рек, в проливе Дмитрия

Лаптева, у Новосибирских островов может быть система течений данного региона, а не локализация источников именно в этой части шельфа.

На основе сценарных расчетов получены оценки потока метана на шельфе морей Восточной Арктики. Показано, что суммарная эмиссия метана из вод Восточно-Сибирского сектора Арктики может составить от 16 до 54 кт/год за период открытой воды, что на два порядка ниже оценок, приведенных в [3].

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного ИП СО РАН № 109, проекта РФФИ № 11-05-01075-а.

- Алексеев Г.В., Радионов В.Ф., Александров Е.И., Иванов Н.Е., Харланенкова Н.Е. Климатические изменения в Арктике и северной полярной области // Проблемы Арктики и Антарктики. 2010. Т. 84, № 1. С. 67–80.

О возможной эмиссии метана на шельфе морей Восточной Арктики

2. Обзор гидрометеорологических процессов в Северном Ледовитом океане. 2007. СПб.: ААНИИ, 2008. 82 с.
3. Polyakov I.D., Alekseev G.V., Bekryaev R.V., Bhatt U., Colony R., Johnson M.A., Karklin V.P., Makshtas A.P., Walsh D., Yulin A.V. Observationally based assessment of polar amplification of global warming // *Geophys. Res. Lett.* 2002. V. 29, N 18. 1878, doi: 10.1029/2001GL011111. P. 25-1–25-4.
4. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf // *Science*. 2010. V. 327, iss. 5970. P. 1246–1250.
5. Grigoriev M.N., Rachold V., Schirrmeyer L., Hubberten H.-W. Organic carbon input to the Arctic Seas through coastal erosion // The organic carbon cycle in the Arctic Ocean: present and past / Ed. by R. Stein and R.W. Macdonald. Berlin: Springer Verlag, 2003. P. 41–45.
6. МГЭИК. 2007. Изменение климата: Обобщающий доклад. Вклад групп 1, 2 и 3 в Четвертый доклад об оценке Межправительственной группы экспертов по изменению климата. МГЭИК, Женева, Швейцария, 2007. 104 с.
7. Шахова Н.Е., Сергченко В.И., Семилетов И.П. Вклад Восточно-Сибирского шельфа в современный цикл метана // Вестн. РАН. 2009. Т. 79, № 6. С. 507–518.
8. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Rekant P., Salyuk A., Kosmach D. Geochemical and geophysical evidence of methane release from the inner East Siberian Shelf // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115, C08007, doi: 10.1029/2009JC005602.
9. Romanovskii N.N., Hubberten H.-W. Results of permafrost modeling of the lowlands and shelf of the Laptev Sea region, Russia // Permafrost and Periglacial Processes. 2001. V. 12. P. 191–202.
10. Romanovskii N.N., Hubberten H.-W., Gavrilov A.V., Eliseeva A.A., Tipenko G.S. Offshore permafrost and gas hydrate stability zone on the shelf of East Siberian Seas // *Geo Mar. Lett.* V. 25. P. 167–182, doi: 10.1007/s00367-004-0198-6.
11. Delisle G. Temporal variability of subsea permafrost and gas hydrate occurrences as function of climate change in the Laptev Sea, Siberia // *Polarforschung*. 2000. N 68. P. 221–225.
12. Анисимов О.А., Борзенкова И.И., Лавров С.А. Современная динамика подводной мерзлоты и эмиссия метана на шельфе морей Восточной Арктики в контексте прошлых и будущих изменений климата // <http://permafrost.su/sites/default/files/Anisimov%20et%20al.pdf>
13. Dmitrenko I.A., Kirillov S.A., Bruno Tremblay L., Kassens H., Anisimov O.A., Lavrov S.A., Razumov S.O., Grigoriev M.N. Recent changes in shelf hydrography in the Siberian Arctic: Potential for subsea permafrost instability // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. C10027, doi: 10.1029/2011JC007218.
14. Nicolsky D., Shakhova N. Modeling subsea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: The Dmitry Laptev Strait // *Environ. Res. Lett.* 2010. V. 5, N 1. 015006, doi: 10.1088/1748-9326/5/1/015006.
15. Golubeva E.N., Platov G.A. On improving the simulation of Atlantic Water circulation in the Arctic Ocean // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 111. C11010.
16. Голубева Е.Н. Численное моделирование динамики Атлантических вод в Арктическом бассейне с использованием схемы QUICKEST // Вычисл. технол. 2008. Т. 13, № 5. С. 11–24.
17. Steele M., Morley R., Ermold W. PHC: A global hydrography with a high quality Arctic Ocean // *J. Climate*. 2000. V. 14, N 9. P. 2079–2087.
18. Elliott S., Maltrud M., Reagan M., Moridis G., Cameron-Smith P. Marine methane cycle simulations for the period of early global warming // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 16. G01010, doi: 10.1029/2010JC001300.
19. Savichev A.S., Rusanov I.I., Pimenov N.V., Zakharov E.E., Vesloplova E.F., Lein A.Yu., Crane K., Ivanov M.V. Microbial Processes of Carbon and Sulfur Cycles in the Chukchi Sea // *Mikrobiologiya*. 2007. V. 76, iss. 5. P. 603–613.
20. Namsaraev B.B., Rusanov I.I., Mitskevich I.N., Vesloplova E.F., Bol'shakov A.M., Egorov A.V. Bacterial Methane Oxidation in the River Yenisei Estuary, Kara Sea // *Okeanologiya*. 1995. V. 35, N 1. P. 88–93.
21. Griffiths R.P., Caldwell B.A., Cline J.D., Broich W.A., Morita R.Y. Field Observations of Methane Concentrations and Oxidation Rates in the Southeastern Bering Sea // *Appl. and Environ. Microbiol.* 1982. V. 44, N 2. P. 435–446.
22. Malakhova V.V., Golubeva E.N. The role of the Siberian rivers in increasing dissolved methane in the East Siberian shelf // *Bull. of the NCC. Ser. Num. Model. Atmos. Ocean and Environment Studies*. 2012. Iss. 13. P. 41–56.
23. Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean // *J. Geophys. Res. C*. 1992. V. 97, N 5. P. 7373–7382.
24. Голубева Е.Н., Платов Г.А. Численное моделирование отклика Арктической системы океан–лед на вариации атмосферной циркуляции 1948–2007 гг. // Изв. РАН. Сер. Физ. атмосф. и океана. 2009. Т. 45, № 1. С. 145–160.
25. Reagan M.T., Moridis G.J. Dynamic response of oceanic hydrate deposits to ocean temperature change // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. C12023, doi: 10.1029/2008JC004938.
26. Малахова В.В., Голубева Е.Н. Роль сибирских рек в увеличении концентрации растворенного метана в водах Восточно-Сибирского шельфа // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 6. С. 534–538.

V.V. Malakhova, E.N. Golubeva. On possible methane emissions from the East Arctic Seas.

Based on the regional model the Arctic Ocean–North Atlantic, developed in ICMMG SB RAS, the variability of the Arctic Ocean water masses state was simulated for the period from 1948 to 2010. The analysis of the thermohaline characteristics of the East Siberia Shelf water in the model results showed a positive trend in the bottom temperature, which is in agreement with the observational data. Assuming the increase in the gas permeability of the perennial frozen sediment caused by climate change, the numerical simulation of the dissolved methane transport from the bottom reservoirs in the shelf water was performed. According to numerical results obtained in the period from 2002 to 2010, the total methane emission in the Eastern Arctic shelf waters can be estimated from 16 to 54 kilotonnes per year.