

УДК 628.543

**Т. С. УЛЬБАЕВ, М. П. КОРОТЕЕВ**Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Московский педагогический государственный университет»**И. В. АРТАМОНОВА**Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Московский государственный университет природообустройства»**РОЛЬ МЕТАНА В ПАРНИКОВОМ ЭФФЕКТЕ**

*Содержащиеся в атмосфере газы создают глобальный парниковый эффект, способствующий медленно, но неуклонно повышению температуры на Земле. Это может привести к увеличению потоков метана, так как изменение температуры окружающей среды на один градус меняет интенсивность выделения метана в микробиологических процессах, происходящих на болотах, в сибирских талых озерах, на рисовых полях, свалках примерно на 10 %. Наиболее опасные источники метана — это гидраты метана, запасы которых огромны. В настоящей статье дана оценка роли метана в создании парникового эффекта и рассмотрен механизм его трансформации в атмосфере.*

*Глобальный парниковый эффект, метан, микробиологические процессы, атмосфера, эффективность поглощения теплового излучения Земли.*

*Gases in the atmosphere create a global greenhouse effect contributing to a slow however steady temperature rise on the Earth. It can lead to the increase of methane flows as the temperature change of the environment by one degree changes the intensity of methane emission in the microbiological processes occurring on bogs, in the Siberian melted lakes, paddy-fields, dumps etc. approximately by 10 %. The most dangerous sources of methane are methane hydrates the supplies of which are great. This article gives the evaluation of the methane role in creation of the greenhouse effect and considers the mechanism of its transformation in the atmosphere.*

*Global greenhouse effect, methane, microbiological processes, atmosphere, efficiency of the Earth thermal radiation absorption.*

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

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 воп-

рос 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 атмосферными процессами непосредственно 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.

Для выражения концентрации

примесных молекул в атмосфере используют долевые единицы. Обычно 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 большего удобства введены обозначения типа ppm, что означает количество частей на миллион.

В настоящее время концентрация атмосферного метана составляет приблизительно 1,8 ppm. Общее количество метана в атмосфере оценивают в пределах 4700...5000 Тг ( $Tг = 10^{12}$  г). В южном полушарии концентрация метана несколько ниже, чем в северном. 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 основном в приземном слое атмосферы, который называется тропосферой (толщина слоя — 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 мес.) в сравнении со временем жизни метана в атмосфере.

Источники выброса метана разнообразны. Также разнообразен метан по своему происхождению. Метан является биогенным, если он возникает в результате химической трансформации органического вещества, а метан, возникший в результате химических реакций неорганических соединений, называется абиогенным [3]. Он образуется обычно на больших глубинах в мантии Земли. Если метан образуется в результате деятельности бактерий, то такой метан называется бактериальным. Он образуется в донных отложениях болот и других водоемов, в результате процессов пи-

щеварения в желудках насекомых и животных (в основном жвачных).

Если его возникновение обязано термохимическим процессам, то он называется термогенным. Термогенный метан возникает в осадочных породах при их погружении на глубину 3...10 км, где осадочные породы подвергаются химической трансформации в условиях высоких температур и давлений.

Метан попадает в атмосферу как из естественных, так и из антропогенных источников. К антропогенным источникам метана относятся рисовые поля, шахты, животные, потери при добыче газа и нефти, биомасса в процессе горения, свалки. К естественным — болота, тундра, водоемы, насекомые, метангидраты, вещества, получаемые в результате геохимических процессов.

В метангидратах на сегодняшний день сосредоточено порядка 10 тыс. Гт метана в пересчете на углерод, и разрушение даже небольшой части их может кардинально повлиять на тепловой баланс Земли [4].

Метангидраты — это твердые льдоподобные образования, в каркасах молекул воды которых за счет действия сил межмолекулярного взаимодействия — ван-дер-ваальсовых сил — присутствуют еще и молекулы метана, что в определенных условиях становится более энергетически выгодным, чем раздельное существование смеси из воды и метана. Для образования метангидратов требуются низкие температуры и относительно высокое давление — так, при 0 °С давление, позволяющее образоваться метангидрату и обеспечивающее его устойчивость, должно достигать порядка  $25 \cdot 10^5$  Па — такое давление достигается в океане на глубине около 250 м. Метангидраты могут существовать и при атмосферном давлении (но обязательно при низких температурах) за счет эффекта самоконсервации. Основная часть метангидратов сосредоточена в океанических глубинах (около 99 %) и лишь малая толика — на суше, в вечной мерзлоте (хотя и там запасено

во много десятков раз больше нынешнего его атмосферного содержания).

Общий поток метана в атмосферу образуют в основном болота, рисовые поля и животные. Природа образования метана в таких источниках, как болота, озера, рисовые поля, жвачные животные, насекомые, свалки, примерно одинакова — ферментативная переработка клетчатки [5]. Выделение метана из болот происходит с разной интенсивностью. Эмиссия метана от западно-сибирских болот, которые являются достаточно типичными представителями северных болот, определенная с применением методов газовой хроматографии, составляет примерно  $9 \text{ мг}/(\text{ч}/\text{м}^2)$ . В среднем эмиссия метана из сибирских болот может достигать  $20 \text{ Тг}/\text{год}$ . Общий поток метана от болот — около  $160 \text{ Тг}$ . 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 западно-сибирских болотах колеблется в интервале от  $0,1$  до  $40 \text{ мг}/(\text{м}^2/\text{ч})$ .

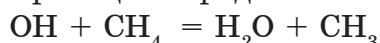
Большой поток метана от рисовых полей обусловлен резким ускорением транспортирования метана внутри полостей в стеблях риса, так как диффузия метана происходит в воздушной среде, а не в воде. Поток метана с рисовых полей достигает в среднем  $50 \text{ Тг}/\text{год}$ . Немалый вклад в глобальный выброс метана вносят легкие нашей планеты — леса и другие растения. По оценке ученых из Института ядерной физики имени Макса Планка в Гейдельберге, живые растения могут выбрасывать в атмосферу от  $10$  до  $30 \%$  общего количества метана, или от  $60$  до  $240 \text{ Тг}/\text{год}$  [6]. Количество крупного рогатого скота в мире — около  $1,5$  млрд гол. Одна корова производит в сутки около  $250$  л чистого метана. Такого количества метана хватит, чтобы вскипятить  $20$  л воды. Стада коров выделяют в атмосферу до  $80 \text{ Тг}/\text{год}$  метана. В развитых странах на свалки

вывозится около  $2$  кг мусора в день в расчете на одного человека, в России —  $0,6$  кг. Примерно  $10 \%$  этой массы может конвертироваться в метан. Следовательно, в России производится  $60$  г метана в сутки в расчете на одного человека. Мировой поток метана со свалок достигает  $30 \text{ Тг}/\text{год}$ . Не остается в стороне и главное средство передвижения людей — автомобиль. Метановый выброс всех автомобилей мира сравним с количеством метана, выделяемого всем мировым поголовьем коров ( $30 \text{ Тг}/\text{год}$ ). При разработке нефтяных месторождений количество метана доходит до  $100 \text{ Тг}/\text{год}$ . Шахтный метан возникает в процессе трансформации органических остатков в уголь под влиянием высокого давления и температуры. 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  $13 \text{ м}^3$  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.

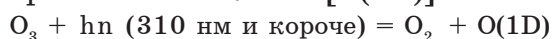
*Вывод механизма трансформации метана в атмосфере.* Молекула метана довольно устойчива, и она с трудом выводится из атмосферы. Метан мало растворим в воде ( $30 \text{ см}^3$  газа растворяется в одном литре воды), и удаления его из атмосферы с помощью осадков не происходит. Для реального удаления из атмосферы метан нужно 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 растёт, 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. Возникает естественный вопрос об источнике радикалов OH.

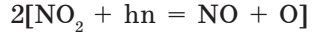
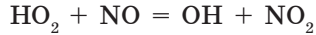
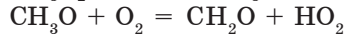
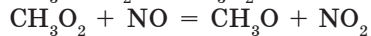
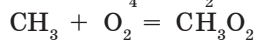
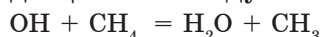
Радикал OH — одна из наиболее реакционноспособных частиц в химических процессах. Источником радикала OH в тропосфере является тропосферный озон ( $\text{O}_3$ ). Под действием ультрафиолетового света с длиной волны короче 310 нм молекулы тропосферного озона разрушаются с образованием молекулы кислорода и чрезвычайно реакционноспособного атома кислорода в возбужденном электронном состоянии [ $\text{O}(1D)$ ]:



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



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

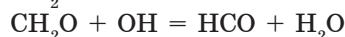
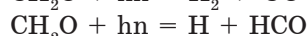
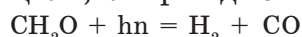


Таким образом, в результате многоступенчатого процесса образуется по одной молекуле формальдегида и воды и две молекулы озона. В атмосфере всегда присутствуют NO и  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_x$ ) в количествах, достаточных для протекания реакций с их участием.

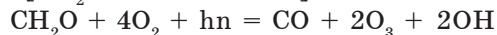
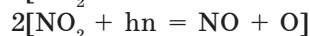
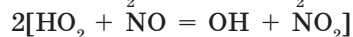
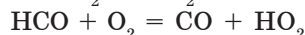
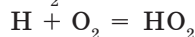
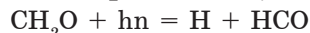
Из приведенных реакций видно образование нестабильных валентно-ненасыщенных частиц:  $\text{CH}_3\text{O}_2$  или  $\text{HO}_2$ . Эти частицы играют важную роль

в атмосферных процессах. Формально их образование — это процесс 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.

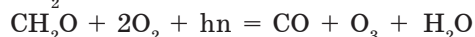
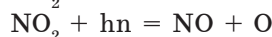
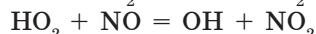
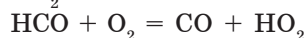
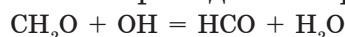
Разложение метана до конечных продуктов еще не закончено. Образующиеся молекулы формальдегида начинают участвовать в следующих трех реакциях, которые дают начало новым циклам:



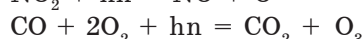
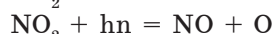
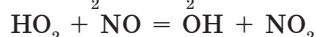
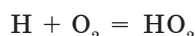
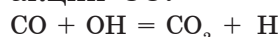
Вероятность протекания этих процессов в атмосфере такова: 0,5 : 0,25 : 0,25 соответственно, а вторая и третья реакции дают начало следующим циклам, протекающим в присутствии  $\text{NO}_x$ :



В результате этого цикла возникают две молекулы озона и два радикала OH. Таким образом, метан в присутствии  $\text{NO}_x$  претерпевает конверсию в окислитель, каким является озон. Реакция формальдегида с радикалом OH также приводит к образованию озона:



Далее необходимо рассмотреть реакции CO:



В итоге, по расчетам авторов вместо одной исчезнувшей в атмосфере молекулы метана возникает 3,5 молекулы озона и 0,5 радикала OH. Наряду с этими продуктами происходит образование молекул  $\text{CO}_2$ . Таким образом, из схемы

механизма трансформации метана следует, что с повышением концентрации  $\text{CH}_4$  в атмосфере увеличивается и количество  $\text{CO}_2$ .

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. Вклад стоков в общий сток метана — менее 10 % [3].

Другим важным фактором стока метана являются микробы, живущие в донных отложениях мирового океана. Большую часть морского метана вырабатывают микроорганизмы — так называемые метанобразующие архебактерии. Они разлагают растительные и животные частицы, выделяя в год до 400 млн т метана. Почти весь этот метан и потребляется: донные отложения бедны кислородом, и потому здесь прижились микробы, которые питаются метаном или продуктами его разложения. По оценке американской исследовательницы Виктории Орфан, сообщества микробов перерабатывают до 300 млн т метана в год. Без них давно бы наступило глобальное потепление. В отдаленном прошлом, когда атмосфера Земли почти не содержала кислород, но изобилвала метаном, лишь одноклеточные организмы защитили планету от парникового эффекта, постепенно поглотив почти весь «болотный газ». «Если бы не эти микробы, — отмечает Кай Уве Хинрикс из американского Woods Hole Oceanographic Institution, — то, наверное, не было бы и нас».

*Роль метана в создании парникового эффекта.* Метан, водяной пар, углекислый газ, хлорфторуглероды (фреоны) создают в целом около 98 % парникового эффекта [7].

Остальные 2 % приходятся на инертные благородные газы. Около 60 % парникового эффекта вызывают пары воды. Чем больше их в тропосфере, тем сильнее парниковый эффект, а их концентрация, в свою очередь, зависит от приземных температур и пло-

щади водной поверхности. В конце 60 гг. XX в. ученые обратили внимание на роль углекислоты в парниковом эффекте и задумались о ее накоплении в атмосфере: выбросы  $\text{CO}_2$  в энергетике, на транспорте, в металлургии, химической промышленности и других отраслях стремительно увеличиваются. Между тем довольно тяжелый углекислый газ не поднимается в верхние слои атмосферы. Все его выбросы остаются в нижней тропосфере, откуда сравнительно быстро поглощаются растительностью и почвенными организмами или растворяются в водах рек, озер, морей и океанов. Особенно много углекислого газа поглощает Мировой океан. При этом большая часть  $\text{CO}_2$  тратится на постройку скелета водных организмов и усваивается фитопланктоном, а избыток аккумулируется в донных осадках в форме карбонатов.

До последнего времени явно недооценивалась роль метана в парниковом эффекте. А ведь этот легкий газ с земной поверхности быстро попадает на границу тропосферы и стратосферы и сам активно участвует в парниковом эффекте, образуя углекислый газ.

Вклад метана в общий парниковый эффект составляет около 0,8 °С.

Благодаря его способности интенсивно поглощать тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра на длине волны 7,66 мкм, большей, чем у углекислого газа, в 21 раз (на единицу массы), а также быстрому росту содержания в атмосфере (примерно на 150 % с начала индустриальной эпохи, причем в основном в последние десятилетия) влияние метана заметно растет. Уже к 2000 г. радиационный форсинг от повышения его концентрации составил 0,5 Вт/м<sup>2</sup> — это треть от радиационного форсинга углекислого газа (1,5 Вт/м<sup>2</sup>). Включение же при потеплении механизмов по высвобождению метана из естественных резервуаров может привести к еще большему накоплению метана в атмосфере и большему потеплению.

В настоящее время в атмосфере уже содержится около 5 Гт метана. При потеплении климата начинается дополнительное поступление метана в атмосферу благодаря ускорению микробиологических процессов (рост выделения может составлять приблизительно 10 % на градус потепления), а также благодаря разрушению так называемых метангидратов как на суше (при таянии вечной мерзлоты), так и в океане (при прогреве глубинных вод). При этом сток метана из атмосферы достаточно ограничен и не может заметно возрасти, так как обусловлен в основном фотохимическими реакциями в атмосфере, наличием донных бактерий в Мировом океане и небольшим поглощением метана почвенными бактериями.

#### Выводы

«Естественный» парниковый эффект — это устоявшийся сбалансированный процесс. А увеличение концентрации «парниковых» газов в атмосфере должно привести к усилению парникового эффекта, который в свою очередь приведет к глобальному потеплению на Земле.

#### Список литературы

1. **Warneck, P.** Chemistry of the Natural Atmosphere [Text] / P. Warneck. — N.Y.: Acad. Press, 1988. — 757 p.
2. **Бажин, Н. М.** Химия в интересах устойчивого развития [Текст] / Н. М. Бажин. — 1993. — Т. 1. — С. 381–396.
3. **Shoell, M.** Chem. Geol [Text] / M. Shoell. — 1988. — Vol. 71. — P. 1–10.
4. **Валяев, Б. М.** Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений [Текст] / Б. М. Валяев // Геология нефти и газа. — № 9. — 1997. — С. 28–34.
5. **Crutzen, P.J.** Geophysiology of Amazonia [Text] / P.J. Crutzen // Ed. R.E. Dickenson. — N.Y. : Wiley, 1987. — P. 107–130.
6. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions [Text] / F. Keppler [et al]. / Nature. — 2006. — V. 439. — P. 187–191.
7. **Монин, А. С.** Климат как проблема физики [Текст] / А. С. Монин, Ю. А. Шишков // Успехи физических наук. — Т. 170. — 2000. — № 4. — С. 42–46.

Материал поступил в редакцию 13.09.2008.

**Ульбаев Тимур Саитович**, аспирант

Тел. 8-905-579-63-92

E-mail: sergo741@mail.ru

**Коротеев Михаил Петрович**, доктор химических наук, профессор

Тел. (495) 246-54-53

E-mail: Chemf.mpqu@rambler.ru

**Артамонова Инна Викторовна**, канд. химических наук, доцент кафедры химии