

СОВМЕСТНЫЙ АНАЛИЗ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ ГИДРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО МЕТАНА В ВОДЕ В БЕРИНГОВОМ МОРЕ И В ВОСТОЧНОМ СЕКТОРЕ АРКТИКИ

Е.Б. Соколова, Г.И. Мишукова, П.А. Салюк, Р.Б. Шакиров

Представлен анализ одновременных измерений вертикальных профилей концентрации растворенного в морской воде метана (CH_4), флуоресценции хлорофилла-а и окрашенного растворенного органического вещества (ОРОВ) в Дальневосточных морях и восточном секторе Арктики в августе 2013 г. Работа выполнена с целью поиска косвенных гидрооптических критериев, которые могли бы быть оперативными признаками повышенного содержания метана в морской воде. Задача является актуальной в связи с важностью изучения климатической системы Земли и развитием дистанционных методов для применения в газогеофизических исследованиях. Анализ имеющихся данных показал, что во многих случаях изменения значений CH_4 и ОРОВ происходят синхронно. На двух станциях, где в верхнем слое превышение CH_4 над фоновыми значениями можно считать значительным, одновременно наблюдалось повышение содержания ОРОВ. В нижних горизонтах водной толщи на отдельных станциях обнаружены аномальные концентрации метана, которые наиболее вероятно указывают на наличие геологических источников природных газов. На этих же станциях наблюдалось повышение содержания ОРОВ около дна. Сопоставление концентраций метана и максимумов содержания хлорофилла-а не выявило явной закономерности.

Ключевые слова: Флуоресценция, хлорофилл-а, окрашенное растворенное органическое вещество, метан, Восточно-Сибирское море, Чукотское море, Берингово море

Введение

Поиск критериев детектирования источников повышенной концентрации метана в морской воде имеет фундаментальное и прикладное значение, поскольку метан является одним из основных парниковых газов на планете [1]. Его повышенные концентрации в морской воде могут являться индикатором залежей газогидратов [2], нефти и газа [3], а также развития микробных сообществ [4] и геотектонической активности [5].

Одним из признанных классов оперативных методов являются оптические методы, реализованные по различным схемам: контактные *in-situ* и проточные датчики, пассивные и активные методы дистанционного зондирования. Однако для прямого оперативного определения метана оптическими методами в морской воде имеются существенные трудности.

Первая заключается в том, что метан поглощает в основном в инфракрасной области, и в морской среде в этом спектральном диапазоне намного большее влияние оказывает сама вода [6]. Вторая трудность заключается в том, что эффективность комбинационного рассеяния оптического излучения метаном настолько мала, что значимый сигнал может быть получен только при сверхвысоких концентрациях метана в морской воде 10^6 нмоль/л [7]. Поэтому оптические методы прямого определения основаны на том, что:

- метан предварительно выделяется из морской воды с помощью мембран (например, датчика HydroC/ CH_4) или дегазационных систем [8, 9], и его концентрация измеряется в воздушной среде,
- либо измерения проводятся над морской поверхностью в приподнятой атмосфере [10], в предположении, что повышенные значения связаны с существенным положительным потоком из морской толщи; кроме того, такие измерения необхо-

димы для расчета потоков метана через поверхность вода–атмосфера.

До сих пор остается не реализованным потенциал искусственных спутников Земли для изучения метана. Регулярные измерения метана из космоса начались с начала двухтысячных годов с низкоорбитальных спутников с помощью двух основных методов: 1 – измерения обратно рассеянного солнечного излучения в ближнем ИК диапазоне на длинах волн 1.65 и/или 2.3 мкм (радиометры SWIR: SCIAMACHY, серия GOSAT, TROPOMI), 2 – измерения теплового излучения земли в среднем ИК диапазоне в районе 8 мкм (радиометры TIR: AIRS, IASI, TES, CrIS). SWIR и TIR радиометры не позволяют определять точечные источники метана над морской поверхностью, особенно на тех уровнях концентрации, которые распространены в естественной морской среде. Планируемый к запуску спутниковый лидар MERLIN, который сможет детектировать точечные источники около земной поверхности, будет иметь ограничения по полосе сканирования земной поверхности, измеряя над одной точкой не чаще, чем 1 раз в 28 дней при наличии благоприятных погодных условий [11].

Другим возможным подходом для поиска источников повышенных концентраций метана в морской воде является не его прямое определение, а идентификация косвенных процессов, происходящих в морской толще, которые могут быть связаны с поступлением или генерацией метана [12, 13]. Примерами таких косвенных процессов, которые могут быть изучены оптическими методами (в т.ч. дистанционно), являются:

- развитие микробных сообществ [14];
- развитие или деградация фитопланктонных сообществ [15] и изменение их функционального состояния;
- подъем окрашенных растворенных органических веществ (ОРОВ) с нижележащих слоев в зоне действия газовых сипов (или, наоборот, подъем более чистых вод в районах выхода рек);
- изменение цвета льда над водной поверхностью за счет температурного воздействия или «вмораживания» пузырьков.

Отдельные примеры можно увидеть на спутниковых изображениях, приведенных в работах [16, 17].

С точки зрения использования гидрооптических характеристик для идентификации косвенных процессов, сопровождающих выходы метана, могут быть проанализированы спутниковые данные высокого разрешения за счет выявления особых структур на изображениях, связанных с функционированием фитопланктона или подъема ОРОВ/чистой воды, или

применены контактные оптические датчики, определяющие различные типы ОРОВ или оценивающие эффективность фотосинтетического аппарата клеток фитопланктона.

Косвенное определение источников повышенных концентраций метана может быть использовано для предварительного выделения районов, в которых требуются дополнительные исследования с помощью прямых определений концентрации метана, как оперативных, так и стандартных лабораторных измерений. Основными областями, в которых видится перспективным использование косвенного подхода, – это спутниковое зондирование для выявления потенциальных районов исследований и подводная робототехника, где выявление косвенных признаков позволит точнее определить место отбора проб для стандартных определений.

Цель данной работы – проанализировать имеющиеся одновременные измерения вертикальных профилей концентрации растворенного в морской воде метана и таких гидрооптических параметров, как концентрация хлорофилла-а (хл-а), основного пигмента клеток фитопланктона, и концентрация окрашенного растворенного органического вещества (ОРОВ). Оба рассматриваемых гидрооптических параметра значительно влияют на цвет морской поверхности и могут быть использованы как при анализе спутниковых оптических изображений, так и в составе комплекса подводных *in-situ* датчиков.

■ Район исследований, методы и инструменты

Данные получены в Беринговом море и восточном секторе российской части Арктики во время экспедиции Дальневосточного плавучего университета на учебном производственном судне «Профессор Хлюстин» в июле–сентябре 2013 г. по маршруту п. Владивосток – п. Певек. Район характеризуется большим потенциалом по содержанию углеводородов, до сих пор далеким от объективной оценки. Наблюдаются выходы газовых сипов [18, 19], газонасыщенные осадочные отложения [20], залежи газогидратов [21], угольные пласты [22], залежи нефти и газа [23].

Во время экспедиции выполнено 7 станций (рис. 1–7), где произведено одновременное определение вертикальных профилей концентрации растворенного в воде метана, концентрации хлорофилла-а (хл-а) и ОРОВ в морской толще.

Пробы воды для определения метана отбирались в приповерхностном слое на глубине 1–2 м, в придонном слое на расстоянии 1–2 м от дна и в области

максимума хл-а. Расчет концентраций растворенного метана производился по методике в соответствии с работами [24, 25] в лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН (свидетельство Росстандарта № 41 к паспорту лаборатории ПС 1.047–18). Для анализа газового состава использовался хроматограф «Кристалл-Люкс 4000М», снабженный пламенно-ионизационным детектором (ДИП) и двумя детекторами по теплопроводности. ДИП служит для измерения концентрации метана и других органических компонентов с точностью 10^{-5} %. Для калибровки прибора применялись сертифицированные поверочные газовые смеси производства Германии с концентрациями метана 10, 100, 1000 ppm (ppm – part per million = 1×10^{-4} %). Погрешность измерений составляла 5 %.

Для определения вертикальных профилей концентрации хл-а и ОРОВ использовался погружной профилограф SeaBird 19-plus со стандартными датчиками давления, температуры и солености морской воды. Дополнительно на профилографе были установлены прокачиваемые флуориметрические датчики концентрации хл-а и ОРОВ, WETLabs WETStarchlA и WETStar-CDOM соответственно. Исходные калибровочные коэффициенты датчика WETStarchlA были получены в лабораторных условиях фирмой-изготовителем путем сравнения интенсивности флуоресценции хл-а с концентрацией экстрагированных молекул хл-а. Во время экспедиции калибровочные коэффициенты были откорректированы на стандартные определения концентрации хл-а, выполненные спектрофотометрическим методом по ГОСТ 17.1.4.02-90 на основе 60 проб морской воды, отобранных при различных уровнях концентрации хл-а и солнечной освещенности. Данные датчика WETStar-CDOM были откалиброваны фирмой-изготовителем на раствор хинина сульфата дигидрата в

лабораторных условиях, в дальнейшем в работе приводятся значения в мкг/л хинина сульфата дигидрата.

■ Результаты и обсуждение

Станции выполнены как на пути в п. Певек, так и на обратном направлении в п. Владивосток. В разделе они представлены в порядке географического расположения с юга на север и далее с востока на запад, чтобы упростить анализ результатов с учетом региональных особенностей.

Станция № 1 выполнена у подножия островной дуги Командорских островов в Беринговом море 3 августа 2013 г. На рис. 1 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солености, концентрации хл-а и ОРОВ в морской толще. Концентрация метана в поверхностном слое составила 3,1 нмоль/л, а на горизонте 23 м в области пикноклина и максимума концентрации хлорофилла-а наблюдалось повышенное значение 12 нмоль/л.

Станция № 7 выполнена на восточном шельфе полуострова Камчатка 29 августа 2013 г., вертикальные профили анализируемых величин представлены на рис. 2. Концентрация метана в поверхностном слое составила 57 нмоль/л (превышение над равновесными значениями в 22 раза). В пробе, отобранной на глубине 6 м, в области пикноклина и локального максимума концентрации хлорофилла-а концентрация метана была намного меньше – 10 нмоль/л, что соизмеримо со значением на пикноклине станции № 1. В придонной пробе на горизонте 18 м концентрация CH_4 увеличилась относительно значения на глубине 6 м и составила 17 нмоль/л. Около дна также увеличилось содержание хл-а и ОРОВ. Одним из возможных объяснений увеличения концентрации около дна на этой станции является тот факт, что генерация метана в осадках

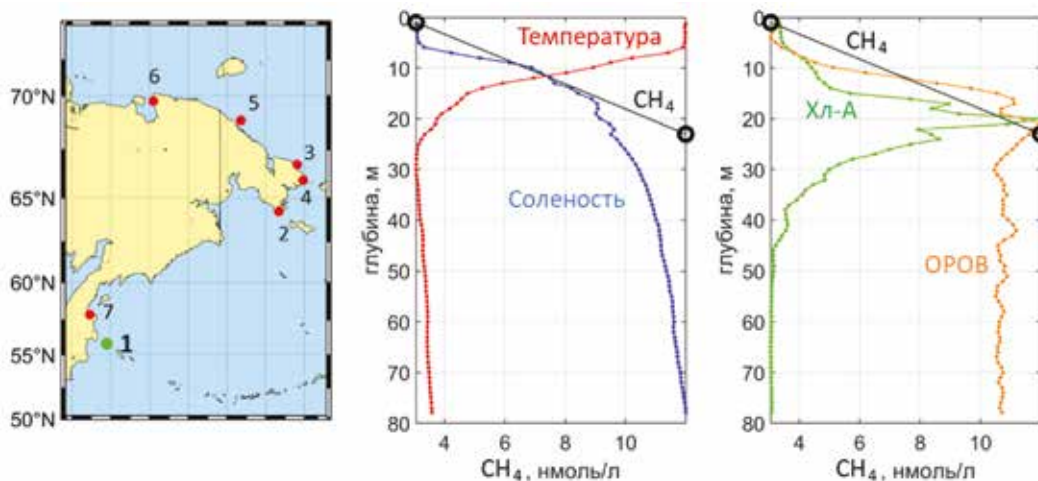
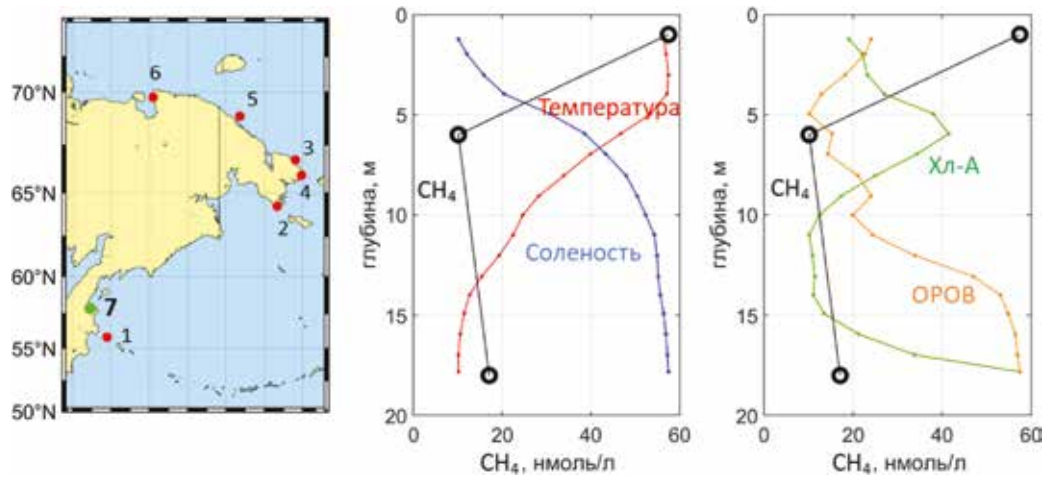


Рис. 1. Станция № 1 около Командорских островов в Беринговом море, 3 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солености, S ‰; концентрация хл-а и ОРОВ в водной толще

Рис. 2. Станция № 7 на восточном шельфе п-ова Камчатка в Беринговом море, 29 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солёности, S ‰; концентрации хл-а и ОРОВ в водной толще



усиливается при приближении к вулканически активным районам. Кроме этого, учитывая близость к берегу возможен вклад антропогенных источников.

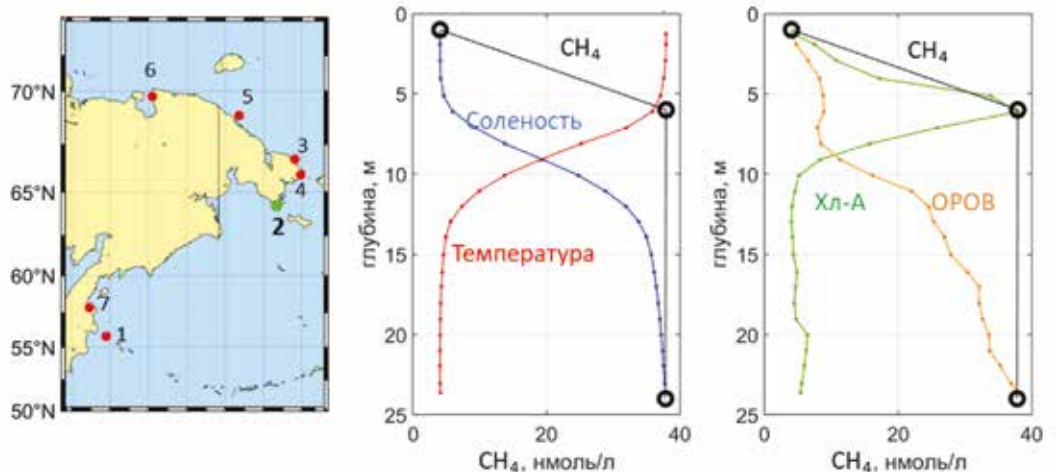
На рис. 3 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солёности, концентрации хл-а и ОРОВ на станции № 2 в водной толще в Анадырском проливе на траверзе м. Чукотский в Беринговом море, выполненной 6 августа 2013 г. Вода характеризовалась двухслойной структурой – верхний квазиоднородный слой пониженной солёности отделялся от придонных вод резким скачком термохалинных параметров. На горизонтах 6 м и 24 м выявлены высокие концентрации метана – 37,8 и 37,9 нмоль/л, соответственно. На горизонтах 6 м концентрации метана и хлорофилла-а были максимальными. Содержание ОРОВ, начиная с горизонта 12 м к поверхности, резко уменьшалось.

На рис. 4 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солёности, хлорофилла и ОРОВ на станции № 4 в водной толще пролива Беринга, 10 августа 2013 г. Вертикальное распределение термохалинных характеристик в

верхнем 30-метровом слое было квазигомогенным в результате интенсивного перемешивания. В приповерхностном слое концентрация метана составила 6,1 нмоль/л, а в придонном 16,1 нмоль/л, где также увеличилось содержание хл-а и ОРОВ. Осадки в Беринговом проливе сложены главным образом гравелитами – крупнообломочными породами с небольшой долей рыхлого материала. Толщина осадочного слоя минимальна, и на настоящее время источников природного газа там не выявлено. При этом придонные значения концентрации хл-а очень высокие, и соответствующее ОРОВ, находящееся около дна, могло быть продуктами жизнедеятельности клеток фитопланктона (как «новое» РОВ, связанное с процессами функционирования клеток, так и РОВ, получаемое в результате отмирания и деградации клеток).

На рис. 5 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солёности, хлорофилла и ОРОВ в водной толще на станции № 3 на шельфе в южной части Чукотского моря, 8 августа 2013 г. На горизонте 10 м наблюдалось резкое скачкообразное изменение термохалинных парамет-

Рис. 3. Станция № 2 на траверзе м. Чукотский в Беринговом море, 6 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солёности, S ‰; концентрация хл-а и ОРОВ.



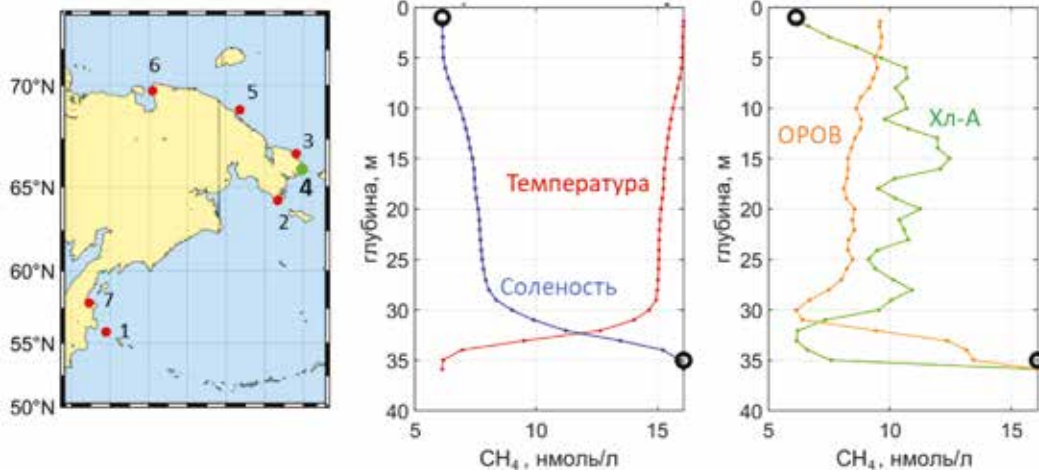


Рис. 4. Станция № 4 около пролива Беринга в Беринговом море, 10 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солёности, S ‰; концентрации хл-а и ОРОВ в водной толще

тров. Концентрации метана были минимальны на дне и около пикноклина с небольшим увеличением в приповерхностном слое, при этом данные значения были выше возможных фоновых значений. Такая обстановка обычно характерна для районов с отсутствием активных газовых источников на дне (сипы, венты и др.).

На рис. 6 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солёности, хл-а и ОРОВ в водной толще на станции № 5, выполненной около пролива Лонга на шельфе Чукотского моря 13 августа 2013 г. На станции вода характеризовалась двухслойной структурой – верхний квазиоднородный слой отделялся от придонных вод плавным изменением термохалинных параметров. Аномальные концентрации метана средней интенсивности 20,1 нмоль/л и 19,1 нмоль/л фиксировались на горизонтах 25 м и 40 м соответственно. Содержание хлорофилла-а было максимальным на горизонте 23 м, а значения содержания ОРОВ, начиная с горизонта 10 м к поверхности, резко уменьшались. Некоторые

исследователи считают, что метан в Чукотском море имеет биогенетический генезис [26, 27].

На рис. 7 приведено распределение концентраций растворенного метана, температуры, солёности, концентрации хл-а и ОРОВ в водной толще на станции № 6 на мелководье Чаунской Губы в Восточно-Сибирском море, 21 августа 2013 г. На горизонтах 6 и 12 м концентрации метана составили 32,3 и 19,1 нмоль/л соответственно.

Общий анализ

В таблице представлен сводный анализ для всех станций по одновременным изменениям концентрации растворенного метана в воде и концентрации окрашенного органического вещества вдоль вертикального профиля в морской толще, а также приведены значения концентраций метана, растворенного в воде.

Профили распределения концентраций метана показали, что в прибрежной зоне наблюдались изменчивые концентрации метана, чаще всего повы-

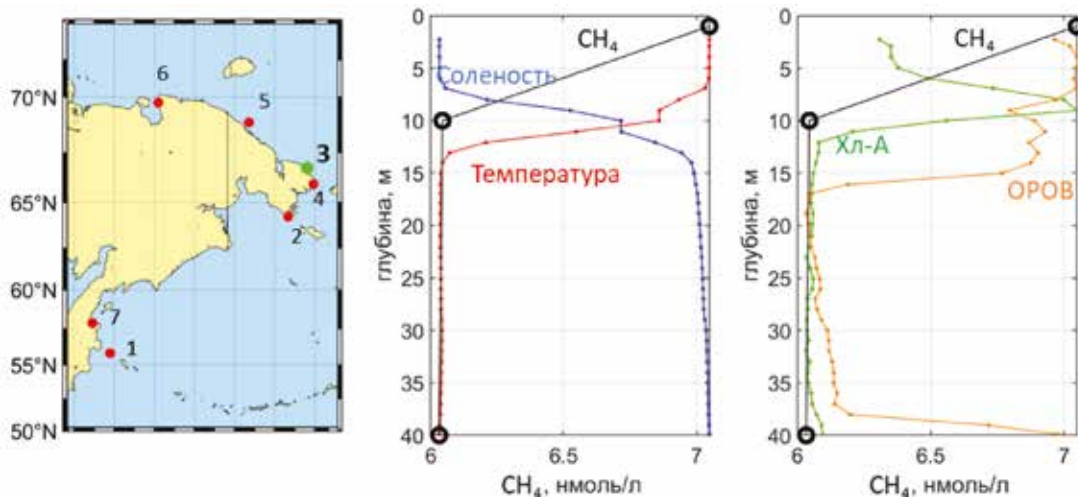


Рис. 5. Станция № 3 на шельфе в южной части Чукотского моря, 8 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солёности, S ‰; концентрации хл-а и ОРОВ в водной толще

Рис. 6. Станция № 5 около пролива Лонга на шельфе Чукотского моря, 13 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солености, S ‰; концентрация хл-а и ОРОВ в водной толще.

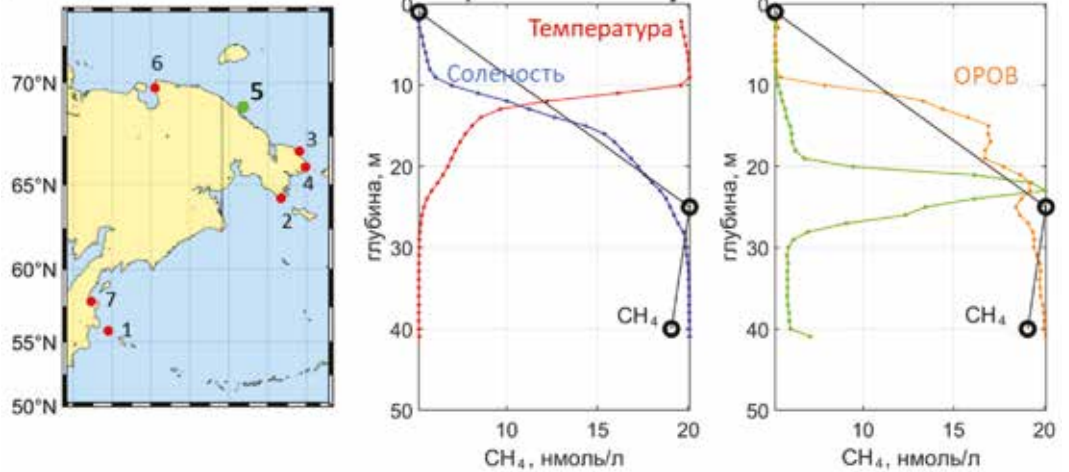
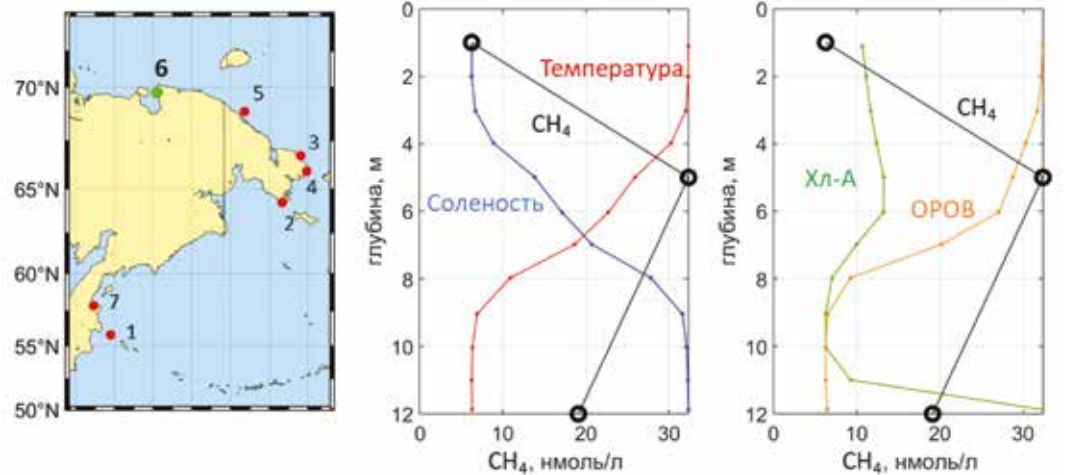


Рис. 7. Станция № 6 на мелководье Чаунской Губы в Восточно-Сибирском море, 21 августа 2013 г.: вертикальный профиль распределения концентраций метана, нмоль/л; относительный ход температуры, °С; солености, S ‰; хлорофилла и растворенного кислорода в водной толще



Анализ изменений концентрации растворенного метана в воде и концентрации окрашенного органического вещества вдоль вертикального профиля в морской толще

Показатель	№ станции						
	1	7	2	4	3	5	6
	Б.	Б.	Б.	Б.	Ч.	Ч.	В.С.
Изменение концентрации ОРОВ на поверхности	-	+	-	_*	+	-	+
Изменение концентрации растворенного метана на поверхности	-	+	-	_*	+	-	-
Изменение концентрации ОРОВ около дна	+*	+	+	+	+	+*	-
Изменение концентрации растворенного метана около дна	+*	+	+*	+*	0	+*	-
Концентрация метана в поверхностном слое	3,1	57,5	4,1	6,1	7,0	5,2	6,3
Концентрация метана в области максимума хл-а (пикноклина)	12,0	10,2	37,9	н/д	6,0	20,1	32,3
Концентрация метана в придонном слое	12,1	17,1	37,8	16,1	6,0	19,1	19,1

Примечание. Б. – Берингово море, Ч. – Чукотское, В.С. – Восточно-Сибирское, «+» – положительное изменение, «-» – отрицательное изменение.

* относительно противоположного горизонта отбора.

шенные в придонном слое и близкие к равновесным с атмосферой концентрации CH₄ в поверхностном слое, так как переход растворенного метана из воды в атмосферу был ограничен стратификацией вод, кроме станций № 3 и № 7, где концентрация растворенного метана в поверхностном слое увеличивалась и наблюдалось повышение содержания ОРОВ.

Из рис. 1–7 и таблицы видно, что в большинстве случаев изменения значений для рассматриваемых параметров происходят синхронно. При этом часто наблюдаются случаи, когда концентрации метана примерно одинаковые в области пикноклина и на дне (соответствующие ячейки отмечены звездочкой, станции № 1, 2, 4, 5). Это говорит о том, что газ накапливается в нижнем слое водной толщи и равномерно в нем распределяется под пикноклином, в то время как повышение содержания ОРОВ обычно наблюдается только около дна (станции № 7, 2, 4, 3), что может свидетельствовать о накоплении дегридирующих молекул растворенных органических веществ на этом горизонте либо о подъеме ОРОВ со дна.

Заключение

В результате проведенных исследований в Беринговом море и восточном секторе российской части Арктики выявлено, что распределение растворенного метана в морской воде носит явно неоднородный характер. В 50% случаев для района работ в период наблюдений характерно незначительное превышение метана в поверхностном слое морских вод. На двух станциях (№ 3 и № 7), где превышение можно считать значительным, одновременно наблюдалось повышение содержания ОРОВ. В нижних горизонтах водной толщи могут наблюдаться аномальные концентрации метана, которые наиболее вероятно указывают на наличие геологических источников природных газов. Последние поступают в водную толщу из морских осадков, как правило, в виде площадных высачиваний и концентрированной разгрузки по системе разломов. Эти же процессы могут влиять на наблю-

даемые повышения концентрации ОРОВ около дна. Сопоставление концентраций метана и максимумов содержания хл-а не выявило явной закономерности, позволяющей выделить идентифицирующий признак, по всей видимости необходимо анализировать дополнительные оптические характеристики, например, такие как флуоресценция полиароматических углеводородов [28] или флуоресценция триптофана, связанная с развитием микробных сообществ [14].

Работа выполнена в рамках госбюджетных тем ТОИ ДВО РАН: «Исследование состояния и изменений природной среды на основе комплексного анализа и моделирования гидрометеорологических, биогеохимических, геологических процессов и ресурсов Дальнего Востока» (рег. номер ААА-А-А19-119122090009-2); «Технологии дистанционного зондирования Земли и наземных измерительных систем в комплексных исследованиях динамических явлений в океане и атмосфере».

ЛИТЕРАТУРА

1. Badr O., Probert S.D., O'Callaghan P.W. Methane: A greenhouse gas in the Earth's atmosphere // *Applied Energy*. 1992. Vol. 41, No. 2. P. 95–113. doi:10.1016/0306-2619(92)90039-e.
2. Касаткин С.А., Обжиров А.И. Флюидоконтролирующее значение разломной зоны носатпу и условия формирования потоков метана и залежей газогидратов (Охотоморский регион) // *Тихоокеанская геология*. 2018. Т. 37, № 1. С. 61–66.
3. Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В., Мазуров А.К., Рубан А.С. Газоносность донных осадков и геохимические признаки нефтегазоносности шельфа Восточно-сибирского моря // *Тихоокеанская геология*. 2017. Т. 36, № 4. С. 77–84.
4. Еськова А.И., Пономарева А.Л., Легкодимов А.А., Калгин В.Ю., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Особенности распределения индикаторных групп микроорганизмов в донных отложениях Южно-Китайского моря // *Изв. Иркут. гос. ун-та. Серия: Науки о Земле*. 2020. Т. 33. С. 33–43.
5. Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В., Шакиров Р.Б. Геотектонические аспекты формирования углегазоносных бассейнов северо-востока России // *Вест. Камчатской региональной организации «Учебно-научный центр»*. Серия: Науки о Земле. 2015. № 3 (27). С. 58–70.
6. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y. et al. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2017. Vol. 203. P. 3–69. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
7. White S.N. Qualitative and quantitative analysis of CO₂ and CH₄ dissolved in water and seawater using laser Raman spectroscopy // *Applied spectroscopy*. 2010. Vol. 64, N 7. P. 819–827.
8. Boulart C., Connelly D.P., Mowlem M.C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels // *Trends in Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 29, N. 2. P. 186–195. doi:10.1016/j.trac.2009.12.001.
9. Космач Д.А., Сергиенко В.И., Дударев О.В., Куриленко А.В., Густафссон О., Семилетов И.П., Шахова Н.Е. Метан в поверхностных водах окраинных морей северной Евразии // *Докл. Академии наук*. 2015. Т. 465, № 4. С. 441.
10. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf // *Nature Geoscience*. 2013. Vol. 7, N 1. P. 64–70. doi:10.1038/ngeo2007.
11. Ehret G., Bousquet P., Pierangelo C., Alpers M., Millet B. et al. MERLIN: A French-German Space Lidar Mission Dedicated to Atmospheric Methane // *Remote Sensing*. 2017. Vol. 9, N 10. 1052. doi: 10.3390/rs9101052.
12. Бондур В.Г., Кузнецова Т.В. Выявление газовых сипов в акваториях арктических морей с использованием данных дистанционного зондирования // *Исследование Земли из космоса*. 2015. № 4. С. 30–43.
13. Салюк П.А., Буланов В.А., Корсков И.В., Буланов А.В., Крикун В.А., Майор А.Ю., Бубновский А.Ю., Букин О.А., Ляхов Д.Г. Возможность дистанционного обнаружения повышенных концентраций метана в морской воде с использованием методов оптической спектроскопии на подводных телеуправляемых аппаратах // *Подводные исследования и робототехника*. 2011. Т. 12, № 2. С. 43–51.
14. Determann S., Lobbes J.M., Reuter R., Rullkötter J. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria // *Marine Chemistry*. 1998. Vol. 62, N 1/2. P. 137–156. doi: 10.1016/s0304-4203(98)00026-7.
15. Букин О.А., Голик С.С., Салюк П.А., Бауло Е.Н., Ластовская И.А. Изменение спектров лазерно-индуцированной флуоресценции морской воды в процессе деградации растворенного органического вещества // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2007. Т. 74, № 1. С. 103–107.
16. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В., Никонов Р.А., Сизов О.С. Технологии дистанционного выявления и мониторинга дегазации земли в Арктике: полуостров Ямал, озеро Нейто // *Арктика: экология и экономика*. 2018. Т. 30, № 2. С. 83–93.
17. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В., Каргина Т.Н., Никонов Р.А., Сизов О.С. Дегазация земли в Арктике: дистанционные и экспедиционные исследования выбросов газа на термокарстовых озерах // *Арктика: экология и экономика*. 2019. Т. 34, № 2. С. 31–47.
18. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost-Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf // *Geosciences*. 2019. Vol. 9, N 6. 251. doi:10.3390/geosciences9060251.
19. Полоник Н.С. Источники метана на Корякском склоне Берингова моря // *Природа*. 2019. № 6. С. 36–43.
20. Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. Газогеохимические аномалии в осадках Восточно-сибирского моря // *Вест. Камчатской региональной организации «Учебно-научный центр»*. Серия: Науки о Земле. 2013. Т. 21, № 1. С. 98–110.

21. Матвеева Т.В., Семёнова А.А., Щур Н.А., Логвина Е.А., Назарова О.В. Перспективы газогидратоносности Чукотского моря // Зап. Горного института. 2017. Т. 226. С. 387–396. doi: 10.25515/PMI.2017.4.387
22. Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В. Геоструктурные закономерности распределения мерзлоты в углегазонасных бассейнах северо-востока России // Криосфера Земли. 2014. Т. 18, № 1. С. 3–11.
23. Грецкая Е.В., Петровская Н.А. Нефтегазоносность Хатырского осадочного бассейна (Берингово море) // Газовая промышленность. 2010. Т. 654, № 14. С. 3844.
24. Wiessenburg D.A., Guinasso N.L. Equilibrium solubility of methane, carbon dioxide, and hydrogen in water and sea water // J ChemEng Data Texas. 1979. Vol. 24, N 4. P. 356–360.
25. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. Solubility of methane in distilled water and seawater // Journal of Chemical&Engineering Data. 1976. Vol. 21, N 1. P. 78–80.
26. Fenwick L., Capelle D., Damm E., Zimmermann S., Williams W.J., Vagle S., Tortell P.D. Methane and nitrous oxide distributions across the North American Arctic Ocean during summer, 2015 // J. of Geophysical Research: Oceans. 2017. Vol. 122. P. 390–412. doi:10.1002/2016JC012493.
27. Li Y., Zhan L., Zhang J., Chen L., Chen J., Zhuang Y. A significant methane source over the Chukchi Sea shelf and its sources // Continental Shelf Research. 2017. Vol. 148. P. 150–158. doi: 10.1016/j.csr.2017.08.019.
28. Салюк П.А., Дорошенко И.М., Букин О.А., Соколова Е.Б., Бауло Е.Н. Изменения свойств флуоресценции морской воды при ее перемешивании с нефтью // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27, № 5. С. 443–448.

Об авторах

СОКОЛОВА Екатерина Борисовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)
Область научных интересов: лазерная спектроскопия
Адрес: г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
E-mail: sokolova.eb@poi.dvo.ru
ORCID ID: 0000-0002-8923-094X

МИШУКОВА Галина Ивановна, кандидат географических наук, старший научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН),
Область научных интересов: газогеохимия
Адрес: г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
E-mail: gmishukova@poi.dvo.ru
ORCID ID: 0000-0003-1820-6069

САЛЮК Павел Анатольевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН),
Адрес: г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
E-mail: psalyuk@poi.dvo.ru
Область научных интересов: оптика океана
ORCID ID: 0000-0002-3224-710X

ШАКИРОВ Ренат Белалович, доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора, заведующий лабораторией
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН),
Область научных интересов: газогеохимия
Адрес: г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
E-mail: ren@poi.dvo.ru
ORCID ID: 0000-0003-1202-0351

Для цитирования:

Соколова Е.Б., Мишуква Г.И., Салюк П.А., Шакиров Р.Б.. СОВМЕСТНЫЙ АНАЛИЗ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ ГИДРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО МЕТАНА В ВОДЕ В БЕРИНГОВОМ МОРЕ И В ВОСТОЧНОМ СЕКТОРЕ АРКТИКИ // Подводные исследования и робототехника. 2021. No. 1(35). P. 60–69. DOI: 10.37102/1992-4429_2021_35_01_06.



JOINT ANALYSIS OF HYDRO-OPTICAL PARAMETERS AND DISSOLVED METHANE IN WATER COLUMN OF THE BERING SEA AND THE EASTERN SECTOR OF THE ARCTIC

E.B. Sokolova, G.I. Mishukova, P.A. Salyuk, R.B. Shakirov

The analysis of simultaneous measurements of the vertical profiles of the concentration of methane dissolved in seawater (CH₄), chlorophyll-a fluorescence, and colored dissolved organic matter (CDOM) in the Far Eastern seas and the Eastern sector of the Russian Arctic in August 2013 is presented. The work aims to search for indirect hydro-optical criteria that can indicate increased methane content in seawater. The task is relevant in connection with the importance of studying the Earth's climate system and developing remote methods for use in geophysical research. Analysis of the available data showed that in many cases, changes in the values of CH₄ and CDOM occur synchronously. At two stations where the CH₄ anomalies in the upper layer can be considered significant, an increase in the CDOM content was simultaneously observed. In the lower horizons of the water column, abnormal methane concentrations were found at individual stations, which most likely indicate the presence of geological sources of natural gases. At the same stations, an increase in the content of CDOM near the bottom was observed. A comparison of methane concentrations and chlorophyll-a maxima did not reveal a clear correlation between these parameters.

Keywords: Fluorescence, chlorophyll-a, colored dissolved organic matter, methane, East Siberian Sea, Chukchi Sea, Bering Sea

References

1. Badr O., Probert S.D., O'Callaghan P.W. Methane: A greenhouse gas in the Earth's atmosphere. 1992. Vol. 41, No. 2. P. 95–113. doi:10.1016/0306-2619(92)90039-e.
2. Kasatkin S.A., Obzhirov A.I. Fluid-Controlling Significance of the Nosappu Fracture Zone and Conditions for the Formation of Methane Fluxes and Gas Hydrates (Sea of Okhotsk Region). Russian Journal of Pacific Geology. 2018. Vol. 37, No. 1. C. 61–66. (In Russian)
3. Gresov A.I., Obzhirov A.I., Yatsuk A.V., Mazurov A.K., Ruban A.S. Gas content of Bottom Sediments and Geochemical Indicators of Oil and Gas on the Shelf of the East Siberian Sea. Russian Journal of Pacific Geology. 2017. Vol. 36, No. 4. P. 77–84. (In Russian)
4. Eskova A.I., Ponomareva A.L., Legkodimov A.A., Kalgin V.Yu., Shakirov R.B., Obzhirov A.I. *Osobennosti raspredeleniya indikatornykh grupp mikroorganizmov v donnykh otlozheniyah Yuzhno-kitajskogo morya. «The Bulletin of Irkutsk State University». Series «Earth Sciences».* 2020. Vol. 33. P. 33–43.
5. Gresov A.I., Obzhirov A.I., Yatsuk A.V., Shakirov R.B. Geotectonic aspects of coal-gas basins formation in North-East of Russia. Bulletin of Kamchatka Regional Association «Educational-Scientific Center». Earth Sciences. 2015. No. 3 (27). P. 58–70.
6. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y. et al. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2017. Vol. 203. P. 3–69. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
7. White S.N. Qualitative and quantitative analysis of CO₂ and CH₄ dissolved in water and seawater using laser Raman spectroscopy. Applied spectroscopy. 2010. Vol. 64, No. 7. P. 819–827.
8. Boulart C., Connelly D.P., Mowlem M.C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels. Trends in Analytical Chemistry. 2010. Vol. 29, No. 2. P. 186–195. doi:10.1016/j.trac.2009.12.001.
9. Kosmach D.A., Sergienko V.I., Dudarev O.V., Kurilenko A.V., Gustafsson O., Semiletov I.P., Shakhova N.E. *Metan v poverhnostnykh vodakh okrainnykh morej severnoj Evrazii. Doklady Akademii nauk.* 2015. Vol. 465, No. 4. P. 441.
10. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. Nature Geoscience. 2013. Vol. 7, No. 1. P. 64–70. doi:10.1038/ngeo2007.
11. Ehret G., Bousquet P., Pierangelo C., Alpers M., Millet B. et al. MERLIN: A French-German Space Lidar Mission Dedicated to Atmospheric Methane. Remote Sensing. 2017. Vol. 9, No. 10. 1052. doi:10.3390/rs9101052.
12. Bondur V.G., Kuznetsova T.V. *Vyyavlenie gazovykh sipov v akvatoriyah arkticheskikh morej s ispol'zovaniem dannykh distancionnogo zondirovaniya. Issledovanie Zemli iz kosmosa.* 2015. No. 4. P. 30–43.
13. Salyuk P.A., Bulanov V.A., Korskov I.V., Bulanov A.V., Krikun V.A., Major A.Yu., Bubnovsky A.Yu., Bukin O.A., Lyakhov D.G. UUV optical spectroscopy methods for underwater methane detection. Underwater investigations and robotics. 2011. Vol. 12, No. 2. P. 43–51.
14. Determann S., Lobbes J.M., Reuter R., Rullkötter J. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. Marine Chemistry. 1998. Vol. 62, No. 1–2. P. 137–156. doi:10.1016/s0304-4203(98)00026-7.

15. Bukin O.A., Golik S.S., Salyuk P.A., Baulo E.N., Lastovskaya I.A. Change in laser-induced fluorescence spectra of sea water during degradation of dissolved organic matter. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007. Vol. 74. No. 1. P. 103–107.
16. Bogoyavlensky V.I., Bogoyavlensky I.V., Nikonov R.A., Sizov O.S. Technologies for Remote Detection and Monitoring of the Earth Degassing in the Arctic: Yamal Peninsula, Neito Lake. *Arctic: Ecology and Economy*. 2018. Vol. 30, No. 2. P. 83–93.
17. Bogoyavlensky V.I., Bogoyavlensky I.V., Kargina T.N., Nikonov R.A., Sizov O.S. Earth degassing in the Arctic: remote and field studies of the thermokarst lakes gas eruption. *Arctic: Ecology and Economy*. 2019. Vol. 34, No. 2. P. 31–47.
18. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost–Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf. *Geosciences*. 2019. Vol. 9, No. 6. 251. Doi:10.3390/geosciences9060251.
19. Polonik N.S. *Istochniki metana na Koryakskom sklone Beringova morya. Priroda*. 2019. No. 6. P. 36–43.
20. Shakirov R.B., Sorochinskaya A.V., Obzhirov A.I. Gasgeochemical anomalies in the sediments of East-Siberian Sea. *Bulletin of Kamchatka Regional Association «Educational-Scientific Center»*. *Earth Sciences*. 2013. Vol. 21, No. 1. P. 98–110.
21. Matveeva T.V., Semenova A.A., Shchur N.A., Logvina E.A., Nazarova O.V. *Perspektivy gazogidratonostnosti Chukotskogo mor. Zapiski Gornogo instituta*. 2017. Vol. 226. P. 387–396. Doi: 10.25515/PMI.2017.4.387.
22. Gresov A.I., Obzhirov A.I., Yatzuk A.V. Geostructural regularities of the distributions of permafrost in gas- and coal-bearing basins in the North-East of Russia. *Earth's Cryosphere*. 2014. Vol. 18. No. 1. P. 3–11.
23. Gretskeya E.V., Petrovskaya N.A. *Neftegazonosnost' Hatyrskogo osadochnogo bassejna (Beringovo more)*. *Gas Industry*. 2010. Vol. 654, No. 14. P. 38–44.
24. Wiessenburg D.A., Guinasso N.L. Equilibrium solubility of methane, carbon dioxide, and hydrogen in water and sea water. *J ChemEng Data Texas*. 1979. Vol. 24, No. 4. P. 356–360.
25. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical&Engineering Data*. 1976. Vol. 21, No. 1. P. 78–80.
26. Fenwick L., Capelle D., Damm E., Zimmermann S., Williams W.J., Vagle S., Tortell P.D. Methane and nitrous oxide distributions across the North American Arctic Ocean during summer, 2015. *J. of Geophysical Research: Oceans*. 2017. Vol. 122. P. 390–412. Doi:10.1002/2016JC012493.
27. Li Y., Zhan L., Zhang J., Chen L., Chen J., Zhuang Y. A significant methane source over the Chukchi Sea shelf and its sources. *Continental Shelf Research*. 2017. Vol. 148. P. 150–158. Doi: 10.1016/j.csr.2017.08.019.
28. Saluk P.A., Doroshenkov I.M., Bukin O.A., Sokolova E.B., Baulo E.N. Change of seawater fluorescence properties when mixing with crude oil. *Optika Atmosfery i Okeana*. 2014. Vol. 27. No. 05. P. 443–448. [in Russian].

About the authors

SOKOLOVA Ekaterina Borisovna, Candidate of physical and mathematical sciences,

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS), Vladivostok, Russia,

Adress:

E-mail: sokolova.eb@poi.dvo.ru

ORCID ID: 0000-0002-8923-094X)

MISHUKOVA Galina Ivanovna, Candidat of geographical sciences, Laboratory of gasgeochemistry,

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS), Vladivostok, Russia

E-mail: gmishukova@poi.dvo.ru

ORCID ID: 0000-0003-1820-6069

SALYUK Pavel Anatolievich, Candidate of physical and mathematical sciences, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS), Vladivostok, Russia,

E-mail: psalyuk@poi.dvo.ru

ORCID ID: 0000-0002-3224-710X

SHAKIROV Renat Bellalovich, Doctor of geological and mineralogical sciences, Laboratory of gasgeochemistry, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS), Vladivostok, Russia

E-mail: ren@poi.dvo.ru

ORCID ID: 0000-0003-1202-0351

Recommended citation:

Sokolova E.B., Mishukova G.I., Salyuk P.A., Shakirov R.B. JOINT ANALYSIS OF HYDRO-OPTICAL PARAMETERS AND DISSOLVED METHANE IN WATER COLUMN OF THE BERING SEA AND THE EASTERN SECTOR OF THE ARCTIC. *Underwater Investigation and Robotics*. 2021. No. 1 (35). P. 60–69. DOI: 10.37102/1992-4429_2021_35_01_06.

