

Распределение потоков метана на границе вода–атмосфера в различных районах Мирового океана

© 2021 Г. И. Мишукова*, А. В. Яцук, Р. Б. Шакиров

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия

*E-mail: gmishukova@poi.dvo.ru

Резюме. Впервые рассчитаны потоки метана на границе вода–атмосфера по экспедиционным данным о концентрациях метана в поверхностном слое воды и придном слое атмосферы на акватории трех океанов: Тихого, Индийского, Атлантического (около 30 000 миль) по ходу движения судна. В результате проведенных исследований в различных акваториях Мирового океана было обнаружено неравномерное пространственное распределение потоков метана от сильного стока до эмиссии аномальной интенсивности. В статье приведены результаты детального изучения глубоководного района открытых вод Индийского океана в северной части Восточно-Индийского хребта. На основе прямых измерений концентраций метана в поверхностном водном слое океана и содержания метана в придном слое атмосферы выявлено как пересыщение, так и недосыщение морской воды относительно его концентраций в атмосфере. Рассмотрено распределение растворенного метана в водной толще Индийского океана.

Ключевые слова: поток метана, распределение, концентрации метана, Индийский океан

Distribution of methane fluxes on the water–atmosphere interface in different regions of the World Ocean

Galina I. Mishukova, Andrey V. Yatsuk, Renat B. Shakirov*

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

*E-mail: gmishukova@poi.dvo.ru

Abstract. For the first time, methane fluxes at the water-atmosphere interface were calculated for the water area of Pacific, Indian, and Atlantic oceans (for the area about 30,000 miles) on the basis of the expeditionary measurements of methane concentrations in the surface layer of water and subsurface layer of the atmosphere along the entire course of the vessel. Methane fluxes at the water-atmosphere interface were calculated for the water areas of the Pacific, Indian and Atlantic oceans. In the result of the studies carried out in various regions of the World Ocean, an uneven spatial distribution of methane fluxes from strong absorption to emission of anomalous intensity was observed. The article presents the results of a detailed study for the deep-water area of the Indian Ocean open waters in the northern part of the Ninetyeast Ridge. Both supersaturation and undersaturation of seawater respectively to its concentrations in the atmosphere have been revealed on the basis of the direct measurements of methane concentrations in the ocean surface water layer. The distribution of dissolved methane in the water column of the Indian Ocean has been considered.

Keywords: methane flux, distribution, methane concentration, Indian Ocean.

Для цитирования: Мишукова Г.И., Яцук А.В., Шакиров Р.Б. Распределение потоков метана на границе вода–атмосфера в различных районах Мирового океана. *Геосистемы переходных зон*, 2021, т. 5, № 3, с. 240–254. (На рус. и англ.).
<https://doi.org/10.30730/gtr.2021.5.3.240-247.247-254>

For citation: Mishukova G.I., Yatsuk A.V., Shakirov R.B. Distribution of methane fluxes on the water–atmosphere interface in different regions of the World Ocean. *Geosistemy perhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2021, vol. 5, no. 3, pp. 240–254. (In Russ. & Engl.).
<https://doi.org/10.30730/gtr.2021.5.3.240-247.247-254>

Благодарности и финансирование

Исследование выполнено в рамках госзадания Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН (тема 0211-2021-0006; регистр. № 121021500055-0).

Acknowledgements and Funding

The study was carried out within the frameworks of state assignment of V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS (theme 0211-2021-0006; registration no. 121021500055-0).

Введение

Океан является одним из источников метана, поступающего в атмосферу. Его поток с поверхности океана был оценен при прямых измерениях концентраций метана в поверхностном водном слое [Ehhalt, 1974], и, по различным оценкам, эффективный вклад его в глобальную эмиссию составляет от 0.005 до 3 % [Conrad, Seiler, 1988; Reeburgh, 2007; Kirschke et al., 2013; Cicerone, Oremland, 1988] или от 5 до 25 млн т/год [Bange et al., 1994; Saunio et al., 2016; Weber et al., 2019]. Однако детальность прямых инструментальных измерений метана на акваториях различна, данных по открытым водам Мирового океана недостаточно. Неопределенность в отношении количества метана, выбрасываемого и потребляемого океанами, в значительной мере объясняется неоднородностью распределения морских источников метана. Источником метана являются современные морские осадки [Reeburgh, 2007; Voetius et al., 2000; Dickens, 2001], скопления субмаринных газогидратов [Kvenvolden, 1988; Kvenvolden, Kastner, 1990; Suess et al., 1999], зоны свободного газа, который располагается ниже зоны стабильности газогидрата [Paull et al., 2003]. «Холодные» очаги подводной дегазации обнаружены вдоль континентальных окраин, где развиты мощные толщи осадков [Long et al., 1998; Mienert, Posewang, 1999; Зубова, 1988; Гинсбург, Соловьев, 1994; Trehu et al., 1999; Callender, Powell, 1999]. Многочисленные подводные участки с локальными выходами природных газов известны в районах современной вулканической и гидротермальной деятельности, районах срединно-океанических хребтов, крупных подводных вулканических провинций в Индийском, Тихом и Атлантическом океанах [Леин, Сагалевич, 2000; Геологическое строение... , 1990; Bohrmann et al., 1998; Sarano et al., 1989; Kopf, 2002]. Предполагается также возможность выбросов значительных количеств метана через толщу вод в атмосферу в результате катастрофических геологических событий [Schubert et al., 1997; Mienert, Posewang, 1999; Max et al., 1999; Горяинов и др., 2000; Fischer et al., 2013].

Изучение распределения потоков метана на границе вода–атмосфера для каждой точки отбора проб морской воды на акваториях северо-западной части Тихого океана за период 1990–2018 гг. показало, что потоки варьируют в широких пределах: от сильного стока -6 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$) до эмиссии ураганных значений -500 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$) [Мишукова

и др., 2007, 2013, 2017; Мишукова, Шакиров, 2017; Shakirov et al., 2019; Шакиров и др., 2019, 2020]. Экспериментально установлено, что высокая изменчивость потока метана определяется пространственным распределением и активностью подводных источников метана, а также связана с сезонными изменениями гидрологических и гидрохимических параметров морской воды и структурой течений в исследуемом регионе [Мишукова и др., 2011; Шакиров, Мишукова, 2019; Mishukova et al., 2019; Мишукова и др., 2015; Обжиров и др., 2016, 2019]. Однако источники выброса метана в водную толщу океана плохо поддаются количественной оценке. Слабо изучены процессы влияния подводных активных геологических источников на распределение метана, величину его потока. Для оценки роли океанов в углеродном цикле в контексте изменения глобального климата необходимы дополнительные экспедиционные данные.

Целью настоящей работы было рассчитать потоки метана на границе вода–атмосфера по пути следования судна и детально рассмотреть их распределение для глубоководного района Индийского океана на основе регулярных измерений концентраций метана и гидрологических параметров (температура, соленость) в поверхностных морских водах, измерений метана в приповерхностном слое атмосферы с постоянной регистрацией метеоданных, а также изучить распределение растворенного метана в водной толще.

Материалы и методы

Работы выполнялись в соответствии с научными темами Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы и Международными программами WESTPAC и GEOTRACERS. Исследования проведены в ходе рейса № 42 НИС «Академик Борис Петров» в период с 5 января по 28 марта 2017 г. в рамках Второй международной Индоокеанской экспедиции 2015–2020 гг. (Second International Indian Ocean Expedition, ИИОЭ-2; направление 6: Уникальные геологические, физические, биогеохимические и экологические особенности Индийского океана).

Методика проведения работ. Отбор проб воды с поверхностного горизонта (глубина забора воды – 4 м) осуществлялся по ходу движения судна (underway) из носовой проточной системы. Периодичность отбора проб

составляла 2 ч. Одновременно с отбором проб воды измерялись гидрологические параметры (температура, соленость) с использованием проточного термосолеографа SBE-45 (USA) и метеопараметры (давление, температура воздуха, скорость и направление ветра) с использованием метеокомплекса Davis Vantage Pro 2 (USA). Обработку и запись метеопараметров вели в режиме реального времени с использованием программного обеспечения WeatherLink. Дискретность записи метеоданных – 30 мин. Фиксировалось время отбора и навигационная привязка к маршруту движения судна. Отбор проб воды на гидрологических станциях и разрезах осуществлялся с различных горизонтов водной толщи с помощью 12-позиционного пробоотборника «Rosette 1016», оснащенного кассетой поливинилхлоридных батометров системы NISKIN (12–14 батометров). Вода из батометров отбиралась в стеклянные емкости объемом 100 мл. Слянки закрывали герметичными резиновыми пробками, используя иглу для удаления избытка воды и воздуха. Концентрацию CH_4 (метана) в воде определяли методом равновесных концентраций (head space). В качестве газовой фазы использовался атмосферный воздух. Образцы воды перед проведением анализа термостатировались и интенсивно перемешивались в течение 2–3 ч с помощью шейкера LOIP LS-110 (Россия), после чего газовую фазу извлекали шприцем для ввода в газовый хроматограф.

Анализ метана проводили на борту судна с помощью газового хроматографа «ЭХО-EW» мод. 2 (ЭХО-EW-ПИД), снабженного пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Условия газохроматографического анализа: ПИД – колонка металлическая, 1 м, заполненная молекулярными ситами 5А, 0.2–0.3 мм, температура колонок в изотермическом режиме 50° , с программированием температуры $50\text{--}175^\circ$, 10 град./мин.; температура детекторов – 190° , газ-носитель – гелий. Для калибровки прибора применяются сертифицированные поверочные газовые смеси производства ООО «ПГС-Сервис». Погрешность измерений составляет 5 %. Чувствительность детектора по метану – $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Расчет концентраций метана, растворенного в морской воде, проводили с использованием расчетных констант растворимости метана [Yamamoto et al., 1976] в модификации [Wiesenburg, Guinasso, 1979].

Потоки метана рассчитывались для каждой точки отбора проб по экспериментальным дан-

ными концентраций растворенного метана в поверхностном слое морской воды, содержания метана в приводном слое атмосферы с учетом влияния на механизм газообмена свойств поверхностного микрослоя (ПМС).

Расчет потоков метана проводили по методологии, описанной в работах [Mischoukov, Mishukova, 1999; Мишукова и др., 2007; Vereshchagina et al., 2013]:

$$F = \Delta C \cdot K, \quad (1)$$

где $\Delta C = C_{\text{изм}} - C_{\text{равн}}^*$ – разность между измеренной и равновесной концентрациями метана; K – коэффициент газообмена на границе вода–воздух.

Степень пересыщения N (%) определялась для каждой пробы по формуле

$$N = (\Delta C / C_{\text{равн}}) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Ввиду сильной изменчивости потоков метана на границе вода–атмосфера предлагается использовать 10 градаций значений потоков: сильный сток от -6 до -1 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$), слабый сток от -1 до -0.01 ; равновесие от -0.01 до 0.01 ; эмиссии: слабой интенсивности $0.01\text{--}1$, умеренной $1\text{--}4$, средней $4\text{--}10$, высокой $10\text{--}20$, очень высокой $20\text{--}30$, аномальной интенсивности $50\text{--}150$, ураганные значения эмиссии $150\text{--}500$ моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$) [Легкодимов и др., 2019].

Результаты и обсуждение

Потоки метана были рассчитаны для 1100 точек отбора морской воды. В результате проведенного исследования было установлено неравномерное пространственное распределение потоков метана от сильного стока до эмиссии аномальной интенсивности. Около 2/3 длины профиля от порта Тяньцзинь до Калининграда занимают зоны эмиссии метана умеренной интенсивности до 4 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$). Эмиссия аномальной интенсивности до 87.3 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$) обнаружена для мелководной области Индийского океана после прохождения Малаккского пролива. Локальные зоны эмиссии средней, высокой, очень высокой интенсивности регистрируются в глубоководных районах Южно-Китайского (28.4 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$)), Красного (23.9), Средиземного (12.4) морей, в открытых водах Индийского (16.9) и Атлантического (10.9 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$)) океанов. Локальные районы поглощения метана из атмосферы обнаружены в Южно-Китайском (-1.5 моль/($\text{км}^2 \cdot \text{сут}$)), Средиземном ($-1,3$),

Северном (–5,1), Балтийском (–1.4) морях, на акватории Индийского океана (–5.2), в восточной части Атлантического океана (–6,7 моль/(км²·сут)).

В данной статье приведены результаты детального изучения распределения содержания метана в поверхностном слое воды и водной толще и его потоков на границе раздела вода–атмосфера для глубоководного района открытых вод Индийского океана: для 3 полигонов и переходов между ними в северной части Восточно-Индийского хребта (ВИХ).

Зонами эмиссии метана в атмосферу характеризуются 92 % станций. Поток метана варьировал от –5.2 до 14.2 моль/(км²·сут). Исследованиями выявлены 3 площадные зоны с повышенной эмиссией метана в атмосферу и установлен один район, характеризующийся поглощением (рис. 1). Концентрации метана в поверхностном слое воды составляли 0.7–6.7 нмоль/л (в среднем 2.5 нмоль/л); в приводном слое атмосферы – от 1.44 до 1.98 ppm (ме-

диана 1.64 ppm). Температура воды менялась незначительно – от 28.6 °С до 29.8 °С (в среднем 29.2 °С), соленость – от 33.2 до 34.3 ‰ (в среднем 33.9 ‰). При этих значениях равновесная концентрация метана в морской воде находилась в пределах 1.6–2.0 нмоль/л (медиана 1.7 нмоль/л). Диапазон значений насыщения поверхностных вод метаном относительно равновесных с атмосферой составлял от –61 % (недосыщение) до 277 %.

На полигоне 1 и северном участке переходной зоны между полигонами 1 и 2 при повышенной эмиссии метана максимальные значения концентраций метана в поверхностных водах варьировали в пределах 1.8–6.7 нмоль/л, поток метана достигал 11.1 моль/(км²·сут), степень пересыщения – 277 % (рис. 1). На втором полигоне и переходной зоне между вторым и третьим полигонами зафиксированы концентрации метана от 0.7 до 4.1 нмоль/л, поток метана от –5.2 до 7.7 моль/(км²·сут), степень пересыщения/недосыщения метаном от –61 до 121 %.

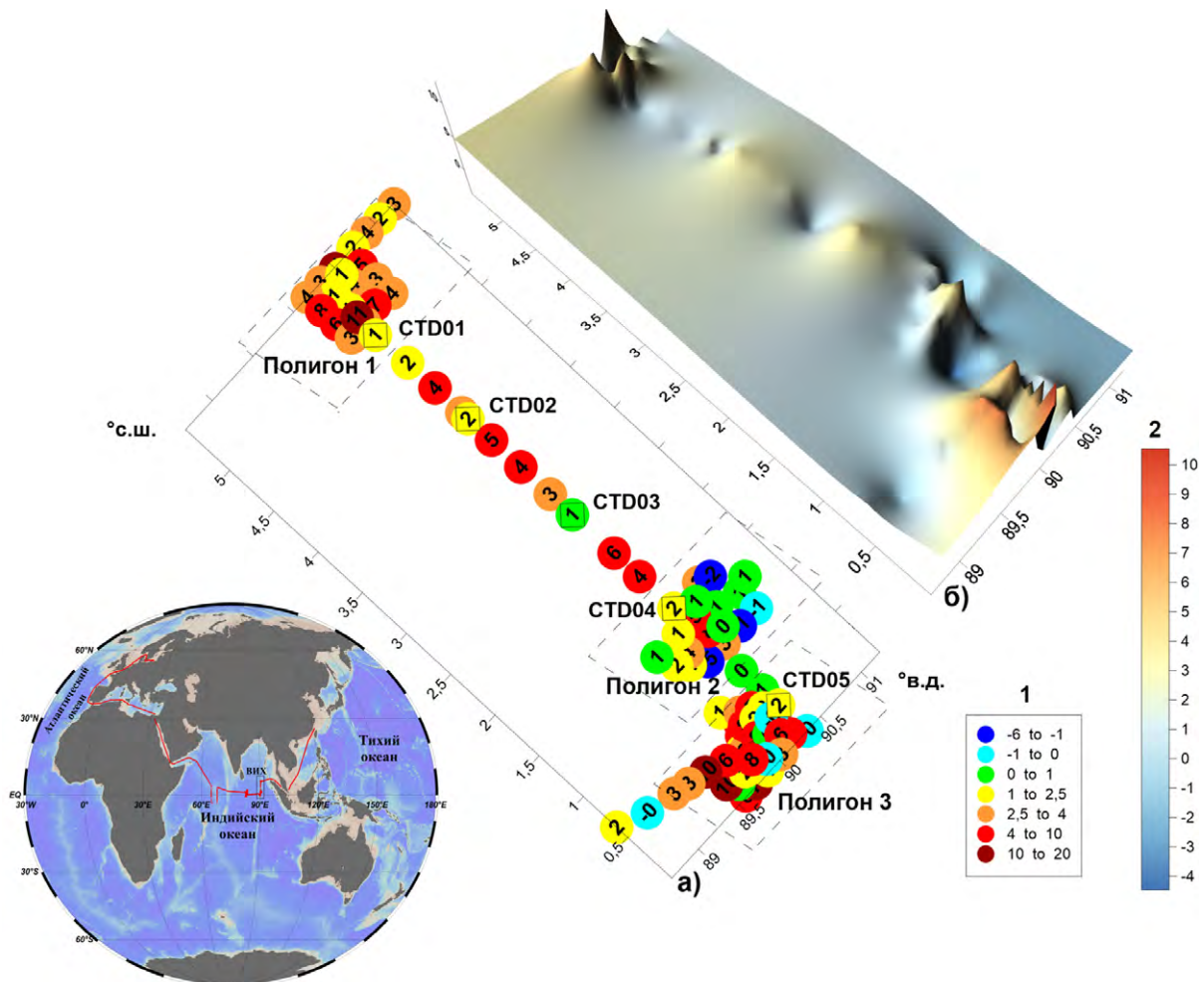


Рис. 1. Распределение потоков метана (моль/(км²·сут)) в районе Восточно-Индийского хребта (90° в.д.) Индийского океана. 1 – шкала потоков для (а); 2 – шкала потоков для (б), величина потоков показана цветом и цифрами. Ромбиками обозначено положение STD станций. На врезке показан маршрут экспедиционного судна и район детального исследования (ВИХ).

В юго-западной части третьего полигона отмечена максимальная величина потока метана 14.2 моль/(км²·сут). На третьем полигоне концентрации метана в воде варьировали от 1.6 до 5.7 нмоль/л и величина недосыщения/пересыщения метаном от –17 до 257 %. В глубоководных районах большей части полигона 2 и юго-восточной части полигона 3 зафиксированы минимальные значения концентраций метана, ниже равновесных, недосыщение и поглощение метана поверхностными водами (рис. 1).

Полученные данные хорошо согласуются с данными по центральной части Бенгальского залива. В качестве аналога доступны данные, полученные в экспедиции SO93 R/V SONNE (январь 1994 г.): рассчитанный поток метана на границе вода–атмосфера для центральной глубоководной части Бенгальского залива Индийского океана (глубины больше 1800 м) изменялся от поглощения –4.2 моль/(км²·сут) до эмиссии 4.7 моль/(км²·сут) [Berner et al., 2003]. Хотя источников влияния на концентрации метана в поверхностном слое для глубоководной акватории Бенгальского залива не установлено, повышенные концентрации метана в этой области и большая изменчивость распределения в водной толще позволили предположить, что источниками метана являются наличие грязевого диапира и газонасыщенные отложения [Berner et al., 2003].

Сравнительный анализ показывает, что северная часть Восточно-Индийского хребта характеризуется как район со стабильной умеренной эмиссией метана в атмосферу.

Распределение метана в водной толще в районе ВИХ показано на рис. 2.

Обычно в морских водах метан неоднородно распределен по глубине. Поверхностные слои открытого океана часто обогащены растворенным метаном и перенасыщены относительно атмосферного равновесия. В среднем пересыщение морской воды относительно воздуха составляет 30 % [Cicerone, Oremland, 1988; Ehhalt, 1974]. Данные, подтверждающие образование метана в водной толще в кислородсодержащих водах, отсутствуют.

Минимальные, но превышающие равновесные концентрации метана (от 2.5 нмоль/л) в поверхностном слое зафиксированы на STD03 и STD05, максимальные (3.5 нмоль/л) – на STD02. В подповерхностном слое, как и на других станциях в открытом океане, повышенные концентрации метана отмечены на горизонтах 50–200 м (рис. 2). Кроме того, экстремумы определены на горизонтах 500 (STD02, STD03, STD05) и 800 м (STD05)

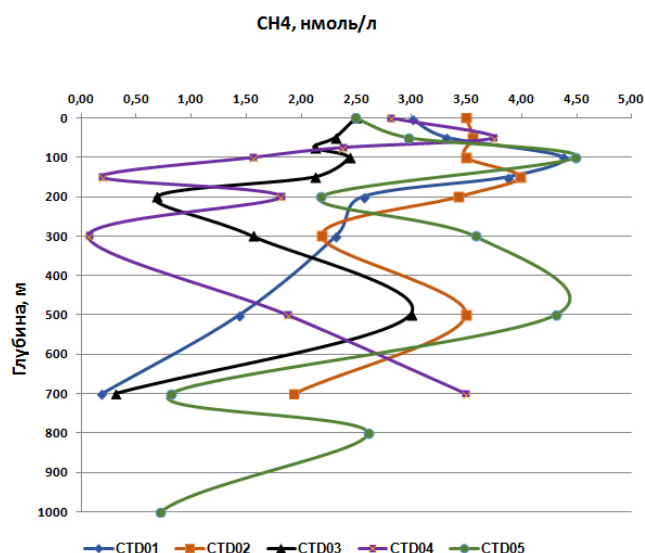


Рис. 2. Распределение метана (нмоль/л) в водной толще на станциях в районе Восточно-Индийского хребта (90° в.д.) Индийского океана.

(глубина зондирования 3100 м). Наиболее резко концентрация метана снижается при переходе от горизонта 500 м к более глубоким слоям. Неравномерное многослойное распределение метана в водной толще может быть как следствием движения водных масс, влияния биохимических процессов, так и индикатором поступления метана из различных глубинных источников. К сожалению, по техническим причинам в экспедиции не удалось провести зондирование водной тощи до самого дна, что, безусловно, дало бы более полную картину происходящих процессов. Полученные результаты могут говорить о возможных дополнительных источниках метана, связанных не только с биохимическими процессами, протекающими в поверхностной воде, но и с подводными источниками, обусловленными современной сейсмотектонической активностью региона. Восточно-Индийский хребет, находящийся в северо-восточной части Индийского океана, характеризуется сложной тектонической структурой и геологической историей, повышенной сейсмичностью и наличием вулканических построек, возможно активных по настоящее время [Левченко и др., 2014, 2018].

Заключение

На основе экспедиционных измерений концентраций метана в поверхностных водах и придном слое атмосферы по всему пути следования судна был выполнен расчет потоков метана на границе вода–атмосфера для акваторий Тихого, Индийского, Атлантического

океанов. В данной статье приведены результаты расчетов для глубоководного района открытых вод Индийского океана в северной части Восточно-Индийского хребта. Установлена изменчивость распределения потоков метана, пересыщения поверхностных вод метаном относительно его равновесных содержаний в атмосфере. При преобладании эмиссии умеренной интенсивности на отдельных участках Восточно-Индийского хребта были обнаружены потоки метана средней интенсивности. Большие участки профилей показывают условия, близкие к равновесию, и даже недосыщение метаном по отношению к атмосфере.

Водная толща исследуемой акватории глубоководной части Индийского океана характеризуется неравномерным многослойным распределением метана по горизонтам с ярко выраженными максимумами концентраций. Отдельные кратковременные повышения концентрации метана в приповерхностном слое морской воды и распределение содержаний метана в водной толще, вероятно, являются следствием движения водных масс, влияния биохимических процессов и поступления метана из локальных глубинных источников, предположительно природного происхождения (активные подводные геологические объекты).

Список литературы

1. *Геологическое строение и гидротермальные образования хребта Хуан-де-Фука* (отв. ред. А.П. Лисицын). 1990. М.: Наука, 199 с.
2. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. 1994. *Субмаринные газовые гидраты*. Л.: ВНИИОкеангеология, 86 с.
3. Горяинов Н.И., Грамберг И.С., Смекалов А.С. и др. 2000. О возможной зависимости глобального роста концентраций метана в тропосфере от числа слабых землетрясений. *Геология и геофизика*, 41(8): 1187–1194.
4. Зубова М.А. 1988. *Гидраты природных газов в недрах Мирового океана*. М.: ВИЭМС, 61 с.
5. Левченко О.В., Сборщиков И.М., Маринова Ю.Г. 2014. Тектоника хребта Девяностого градуса. *Океанология*, 54(2): 252–266.
6. Левченко О.В., Ананьев Р.А., Веклич И.А., Иваненко А.Н., Маринова Ю.Г., Турко Н.Н. 2018. Комплексные исследования подводной горы в основании северного сегмента Восточно-Индийского хребта. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*, 3(39): 90–104. doi:10.31431/1816-5524-2018-3-39-90-104
7. Легкодимов А.А., Мишукова О.В., Швалов Д.А., Максеев Д.С., Шакирова М.В., Бакунина М.С., Еськова Е.И. 2019. К дискуссии об эмиссии метана с акватории Татарского пролива, Японское море (по результатам 55-го рейса НИС «Академик Опарин»). *Вестник ДВО РАН*, 2: 81–87. doi:10.25808/08697698.2019.204.2.009
8. Леин А.Ю., Сагалевиц А.М. 2000. Курильщики поля Рейнбоу – район масштабного абиогенного синтеза метана. *Природа*, 8: 44–53.
9. Мишукова Г.И., Шакиров Р.Б. 2017. Пространственная изменчивость распределения метана в морской среде и его потоков на границе вода–атмосфера в западной части Охотского моря. *Водные ресурсы*, 44(4): 493–503. doi:10.7868/S0321059617040137
10. Мишукова Г.И., Обжиров А.И., Мишуков В.Ф. 2007. *Метан в пресных и морских водах и его потоки на границе вода–атмосфера в Дальневосточном регионе*. Владивосток: Дальнаука, 159 с.
11. Мишукова Г.И., Пестрикова Н.Л., Мишуков В.Ф., Яновская О.С. 2011. Распределение метана и расчет его потоков на границе вода–атмосфера на акватории северо-западной части Японского моря в теплый сезон. *Подводные исследования и робототехника*, 1(11): 68–74.
12. Мишукова Г.И., Пестрикова Н.Л., Верещагина О.Ф., Окулов А.К., Мишуков В.Ф. 2013. Пространственная и временная изменчивость распределения метана и его потоков на границе вода–атмосфера на Прикурильских акваториях в районе Охотского моря и Тихого океана. *Подводные исследования и робототехника*, 1(15): 52–61.
13. Мишукова Г.И., Мишуков В.Ф., Обжиров А.И., Пестрикова Н.Л., Верещагина О.Ф. 2015. Особенности распределения концентрации метана и его потоков на границе раздела вода – атмосфера на акватории Татарского пролива Японского моря. *Метеорология и гидрология*, 6: 89–96.
14. Мишукова Г.И., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. 2017. Потоки метана на границе вода–атмосфера в Охотском море. *Доклады АН*, 475(6): 697–701. doi:10.7868/S0869565217240203
15. Обжиров А.И., Пестрикова Н.Л., Мишукова Г.И., Мишуков В.Ф., Окулов А.К. 2016. Распределение содержания и потоков метана на акваториях Японского, Охотского морей и Прикурильской части Тихого океана. *Метеорология и гидрология*, 3: 71–81.
16. Обжиров А.И., Мишукова Г.И., Шакиров Р.Б., Мишуков В.Ф., Мальцева Е.В., Соколова Н.Л., Окулов А.К., Яцук А.В., Лифанский Е.В. 2019. Межсезонная изменчивость концентраций и потоков метана на границе вода–атмосфера в западной части Охотского моря. *Океанология*, 59(6): 944–951. doi:10.31857/S0030-1574596944-951
17. Шакиров Р.Б., Мишукова О.В. 2019. Пространственное распределение потоков метана на границе вода–атмосфера в Охотском море. *Геосистемы переходных зон*, 3(1): 107–123. doi.org/10.30730/2541-8912.2019.3.1.107-123

18. Шакиров Р.Б., Яцук А.В., Мишукова Г.И., Обжиров А.И., Югай И.Г., Лан Н.Х., Кыонг Д.Х. **2019**. О потоке метана в атмосферу в Южно-Китайском море. *Доклады АН*, 486(1): 103–107. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524861103-107>
19. Шакиров Р.Б., Валитов М.Г., Сырбу Н.С., Яцук А.В., Обжиров А.И., Мишуков В.Ф., Лифанский Е.В., Мишукова О.В., Саломатин А.С. **2020**. Потоки метана на границе вода–атмосфера в южной части Татарского пролива Японского моря: особенности распределения и изменчивости. *Геология и геофизика*, 61(9): 1215–1230. doi:10.15372/GiG2019184
20. Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andrae M.O. **1994**. Methane in the Baltic and the North Seas and reassessment of marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4): 465–480. <https://doi.org/10.1029/94gb02181>
21. Berner U., Poggenburg J., Faber E., Quadfasel D., Frische A. **2003**. Methane in ocean waters of the Bay of Bengal: its sources and exchange with the atmosphere. *Deep Sea Research. Pt II: Topical Studies in Oceanography*, 50(5): 925–950. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(02\)00613-6](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(02)00613-6)
22. Boetius A., Ferdelman T., Lochte K. **2000**. Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research. Pt II: Topical Studies in Oceanography*, 47(14): 2835–2875. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(00\)00051-5](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(00)00051-5)
23. Bohrmann G., Chin C., Petersen S. et al. **1998**. Hydrothermal activity at Hook Ridge in the Central Bransfield Basin, Antarctica. *Geo-Marine Letters*, 18: 277–284. <https://doi.org/10.1007/s003670050080>
24. Callender W.R., Powell E.N. **1999**. Why did ancient chemosynthetic seep and vent assemblages occur in shallower water than they today? *International J. of Earth Sciences*, 88: 377–391. <https://doi.org/10.1007/s005310050273>
25. Cicerone R.J., Oremland R. **1988**. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4): 299–327. <https://doi.org/10.1029/gb002i004p00299>
26. Conrad R., Seiler W. **1988**. Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean). *Deep Sea Research. Pt A. Oceanographic Research Papers*, 35: 1903–1917. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90116-1](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90116-1)
27. Dickens G.R. **2001**. Modeling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: significance for the latest Paleocene thermal maximum. In: C.K. Paull., W.P. Dillon (eds). *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Dynamics*, p. 19–38. (American Geophysical Union. Geophys. Monograph Series; 124). <https://doi.org/10.1029/GM124p0019>
28. Ehhalt D.H. **1974**. The atmospheric cycle of methane. *Tellus*, 26(84): 58–70. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v26i1-2.9737>
29. Fischer D., Mogollón J., Strasser M. et al. **2013**. Subduction zone earthquake as potential trigger of submarine hydrocarbon seepage. *Nature Geoscience*, 6: 647–651. <https://doi.org/10.1038/ngeo1886>
30. Kirschke S., Bousquet Ph. ... Zeng G. **2013**. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6: 813–823. <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>
31. Kopf A.J. **2002**. Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics*, 40(2): 1005. <https://doi.org/10.1029/2000rg000093>
32. Kvenvolden K.A. **1988**. Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chemical Geology*, 71: 41–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0)
33. Kvenvolden K.A., Kastner M. **1990**. Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin. In: Suess E., von Huene R. et al. (eds). *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific results*, 112: 517–526. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.112.147.1990>
34. Long D., Lammers S., Linke P. **1998**. Possible hydrate mounds within large sea-floor craters in the Barents Sea. *Geological Society, London, Spec. Publ.*, 137: 223–237. doi:10.1144/GSL.SP.1998.137.01.18
35. Max M.D., Dillon W.P., Nishimura C., Hurdle B.G. **1999**. Sea floor methane blow-out and global firestorm at the K+T boundary. *Geo-Marine Letters*, 18: 285–291. <https://doi.org/10.1007/s003670050081>
36. Mienert J., Posewang J. **1999**. Evidence of shallow- and deep-water gas hydrate destabilizations in North Atlantic polar continental margin sediments. *Geo-Marine Letters*, 19: 143–149. <https://doi.org/10.1007/s003670050101>
37. Mischoukov V., Mishukova G. **1999**. White caps and bubble mechanisms of gas exchange between ocean and atmosphere. In: Y. Nojiri (ed.). *Proceedings of the 2nd International Symp. "CO₂ in the Oceans"*. Environ. Agency of Japan, 517–520.
38. Mishukova O., Shakirov R., Yatsuk A. **2019**. Methane fluxes on the water-atmosphere interface in the north-west of the Sea of Japan during spring–summer–autumn (2010–2018). In: *Marine Science and Technology for Sustainable Development: Abstracts of the 26th Intern. Conf. of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019), July 16–19, 2019, Vladivostok, Russia*. Vladivostok: POI FEB RAS, p. 84.
39. Paull C.K., Brewer P.G., Ussler W., Peltzer E.T., Rehder G., Clague D. **2003**. An experiment demonstrating that marine slumping is a mechanism to transfer methane from seafloor gas-hydrate deposits into the upper ocean and atmosphere. *Geo-Marine Letters*, 22: 198–203. <https://doi.org/10.1007/s00367-002-0113-y>
40. Reeburgh W.S. **2007**. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107: 486–513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>

41. Sarano F., Murphy R.C., Houghton B.F., Hedenquist J.W. **1989**. Preliminary observations of submarine geothermal activity in the vicinity of the White Island Volcano, Taupo volcanic zone, New Zealand. *J. of the Royal Society of New Zealand*, 19 (4): 449–459. <https://doi.org/10.1080/03036758.1989.10421847>
42. Saunio M., Bousquet Ph., Poulter B., Peregón A., Ciais Ph., Canadell J.G., Dlugokencky E.J., Etiope G., Bastviken D., Houweling S. et al. **2016**. The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8: 697–751. doi:10.5194/essd-8-697-2016
43. Schubert C.J., Nurnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriewis M. **1997**. ^{13}C isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves? *Geo-Marine Letters*, 17: 169–174. <https://doi.org/10.1007/s003670050023>
44. Shakirov R.B., Valitov M.G., Obzhairov A.I., Mishukov V.F., Yatsuk A.V., Syrбу N.S., Mishukova O.V. **2019**. Methane anomalies, its flux on the sea-atmosphere interface and their relations to the geological structure of the South-Tatar sedimentary basin (Tatar Strait, the Sea of Japan). *Marine Geophysical Research*, 40: 581–600. <https://doi.org/10.1007/s11001-019-09389-3>
45. Suess E., Torres M.E., Bohrmann G., Collier R.W., Greinert J., Linke P., Rehder G., Trehu A., Wallmann K., Winckler G., Zuleger E. **1999**. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 170 (1-2): 1–15. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(99)00092-8)
46. Trehu A.M., Torres M.E., Moore G.F., Suess E., Bohrmann G. **1999**. Temporal and spatial evolution of a gas hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin. *Geology*, 27(10): 939–942. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0939:taseoa>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0939:taseoa>2.3.co;2)
47. Vereshchagina O.F., Korovitskaya E.V., Mishukova G.I. **2013**. Methane in water columns and sediment of north wester Sea of Japan. *Deep Sea Research. Pt II: Topical studies in Oceanography*, 86–87: 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.08.017>
48. Weber Th., Wiseman N.A., Kock A. **2019**. Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters. *Nature Communications*, 10: 4584. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>
49. Wiesenburg D.A., Guinasso N.L. **1979**. Equilibrium solubility of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and seawater. *J. of Chemical & Engineering Data*, 24(4): 356–360. <https://doi.org/10.1021/je60083a006>
50. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. **1976**. Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. of Chemical & Engineering Data*, 21(1): 78–80. <https://doi.org/10.1021/je60068a029>

TRANSLATION

УДК 551.465

<https://doi.org/10.30730/gtrz.2021.5.3.240-247.247-254>

Distribution of methane fluxes at the water–atmosphere interface in different regions of the World Ocean

Galina I. Mishukova*, Andrey V. Yatsuk, Renat B. Shakirov

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

*E-mail: gmishukova@poi.dvo.ru

Abstract. For the first time, methane fluxes at the water-atmosphere interface were calculated for the water area of Pacific, Indian, and Atlantic oceans (for the area about 30,000 miles) on the basis of the expeditionary measurements of methane concentrations in the surface layer of water and subsurface layer of the atmosphere along the entire course of the vessel. Methane fluxes at the water-atmosphere interface were calculated for the water areas of the Pacific, Indian and Atlantic oceans. In the result of the studies carried out in various regions of the World Ocean, an uneven spatial distribution of methane fluxes from strong absorption to emission of anomalous intensity was observed. The article presents the results of a detailed study for the deep-water area of the Indian Ocean open waters in the northern part of the Ninetyeast Ridge. Both supersaturation and undersaturation of seawater respectively to its concentrations in the atmosphere have been revealed on the basis of the direct measurements of methane concentrations in the ocean surface water layer. The distribution of dissolved methane in the water column of the Indian Ocean has been considered.

Keywords: methane flux, distribution, methane concentration, Indian Ocean

Translation of the article published in the present issue of the Journal: Г.И. Мишукова, А.В. Яцук, Р.Б. Шакиров. Распределение потоков метана на границе вода–атмосфера в различных районах Мирового океана. *Translation by G.S. Kachesova.*

For citation: Mishukova G.I., Yatsuk A.V., Shakirov R.B. Distribution of methane fluxes on the water–atmosphere interface in different regions of the World Ocean. *Geosistemy perekhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 2021, vol. 5, no. 3, pp. 240–254. (In Russ. & Engl.). <https://doi.org/10.30730/gtr.2021.5.3.240-247.247-254>

Introduction

The ocean is one of the sources of methane emitted into the atmosphere. Its flux from the ocean surface was estimated by means of the direct measurements of methane concentrations in the surface water layer [Ehhalt, 1974], and, according to various estimates, its effective contribution to global emission is from 0.005 to 3 % [Conrad, Seiler, 1988; Reeburgh, 2007; Kirschke et al., 2013; Cicerone, Oremland, 1988] or from 5 to 25 million tons/year [Bange et al., 1994; Saunio et al., 2016; Weber et al., 2019]. However, the detail of direct instrumental measurements of methane in water areas is different; data on the open waters of the World Ocean are insufficient. Uncertainty about the amount of methane emitted and consumed by the oceans is largely attributed to the heterogeneity of the distribution of marine methane sources. The source of methane are modern marine sediments [Reeburgh, 2007; Boetius et al., 2000; Dickens, 2001], accumulations of submarine gas hydrates [Kvenvolden, 1988; Kvenvolden, Kastner, 1990; Suess et al., 1999], and the free gas zone, which is beneath the gas hydrate stability zone [Paull et al., 2003]. “Cold” foci of underwater degassing were found along the continental margins, where thick sediments layers are developed [Long et al., 1998; Mienert, Posewang 1999; Zubova, 1988; Ginsburg, Soloviev, 1994; Trehu et al., 1999; Callender, Powell, 1999]. Numerous underwater areas with local seepages of natural gases are known in the regions of modern volcanic and hydrothermal activity, areas of mid-ocean ridges, large underwater volcanic provinces in the Indian, Pacific and Atlantic oceans [Lein, Sagalevich, 2000; Geological structure... , 1990; Bohrmann et al., 1998; Sarano et al., 1989; Kopf, 2002]. It is also assumed that significant amounts of methane may be released through the water column into the atmosphere as a result of catastrophic geological events [Schubert et al., 1997; Mienert, Posewang, 1999; Max et al., 1999; Goryainov et al., 2000; Fischer et al., 2013].

Study of the distribution of methane fluxes at the water – atmosphere interface for each point of seawater sampling in the waters of the northwestern Pacific Ocean for the period of 1990–2018 showed the fluxes to vary widely: from a strong absorption $-6 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ to the emission of hurricane values $-500 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ [Mishukova et al., 2007, 2013, 2017; Mishukova, Shakirov,

2017; Shakirov et al., 2019a, 2019b, 2020]. It has been experimentally established that the high variability of the methane flux is determined by the spatial distribution and activity of underwater methane sources and is also associated with seasonal changes in the hydrological and hydrochemical parameters of seawater and the structure of currents in the studied region [Mishukova et al., 2011; Shakirov, Mishukova, 2019; Mishukova et al., 2019; Mishukova et al., 2015; Obzhirov et al., 2016, 2019]. However, the sources of methane emissions into the oceanic water column are difficult to quantify. The processes of the underwater active geological sources effect on the distribution of methane and the magnitude of its flux are poorly studied. Additional expeditionary data are needed to assess the role of the oceans in the carbon cycle in terms of global climate change.

This work aimed to calculate methane fluxes at the water-atmosphere interface along the vessel’s course and to consider in detail their distribution for the deep-water region of the Indian Ocean based on the regular measurements of methane concentrations and hydrological parameters (temperature, salinity) in the surface seawaters, measurements of methane in the subsurface layer of the atmosphere with continuous registration of meteorological data, as well as to study the distribution of dissolved methane in the water column.

Materials and methods

The works were performed in accordance with the scientific themes of the Program of basic researches of the state academies of sciences for 2013–2020 and WESTPAC and GEOTRACERS International programs. The studies were carried out during the cruise no. 42 of the “Akademik Boris Petrov” research vessel from January 5 to March 28, 2017, within the framework of the Second International Indian Ocean Expedition of 2015–2020 (IIOE-2; theme 6: Unique geological, physical, biogeochemical and ecological features of the Indian Ocean).

The methodology of works. Water sampling from the surface horizon (water uptake depth is 4 m) was carried out along the vessel’s movement (Underway) from the nose flow-through system. The sampling periodicity was two hours. The hydrological parameters (temperature, salinity) were measured using the SBE-45 flow-through thermosalinograph (USA) and meteorological

parameters (pressure, air temperature, wind speed and direction) were measured using the Davis Vantage Pro 2 meteorological complex (USA) simultaneously with water sampling. The processing and recording of meteorological parameters were carried out in real time using the Weather-Link software. Discreteness of recording the meteorological data was 30 min. The sampling time and navigation tie to the vessel's course were recorded. Water sampling at hydrological stations and sections was performed from various horizons of the water column using the "Rosette 1016" 12-position sampler equipped with a cassette of polyvinyl chloride bathometers of the NISKIN system (12–14 bathometers). Water from the bathometers was taken into 100 ml glass containers. The sample bottles were sealed with hermetic rubber corks, removing the excess of water and air by means of a needle. The concentration of CH₄ (methane) in water was determined by the head space method. Atmospheric air was used as the gas phase. Before the analysis, the water samples were thermostated and vigorously stirred for 2–3 h using the LOIP LS-110 shaker (Russia), after which the gas phase was extracted with a syringe to port it into a gas chromatograph.

Methane analysis was carried out on board the vessel using the "EKHO-EW" mod. 2 (ECHO-EW-FID) gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID). Gas chromatographic analysis conditions are the following: FID: metal column, 1 m, filled with molecular sieves 5A, 0.2–0.3 mm, column temperature in the isothermal mode is 50 °C, with temperature programming 50–175 °C, 10 deg/min; the temperature of the detectors is 190 °C, the carrier gas is helium. Certified calibration gas mixtures manufactured by PGS-Service LLC are used to calibrate the device. The measurement error is 5 %. The detector's sensitivity to methane is $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Methane fluxes were calculated for each sampling point based on experimental data on the concentration of dissolved methane in the surface layer of seawater and methane content in the subsurface layer of the atmosphere, taking into account the effect of the properties of the surface microlayer (SML) on the gas exchange mechanism.

The calculation was performed according to the methodology described in the works [Mishchoukov, Mishukova, 1999; Mishulova et al., 2007; Vereschagina et al., 2013]:

$$F = \Delta C \cdot K, \quad (1)$$

where $\Delta C = C_{\text{meas}} - C_{\text{eq}}^*$ – the difference between measured and equilibrium concentrations

of methane; K – gas exchange coefficient at the water-atmosphere interface.

Supersaturation degree N (%) was determined for each sample using the formula

$$N = (\Delta C / C_{\text{eq}}) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Because of the strong variability of methane fluxes at the water–atmosphere interface, it is proposed to use 10 gradations of the flux values: strong absorption from –6 to –1 mol/(km²·day), weak absorption from –1 to –0.01; balance from –0.01 to 0.01; emissions: low intensity from 0.01 to 1, moderate – from 1 to 4, medium – from 4 to 10, high – from 10 to 20, very high – from 20 to 30, anomalous intensity – from 50 to 150, hurricane emission values 150–500 mol/(km²·day) [Legkodimov et al., 2019].

Results and discussion

Methane fluxes were calculated for 1100 seawater sampling points. An uneven spatial distribution of methane fluxes from strong absorption to emission of anomalous intensity was established as a result of the study. About 2/3 of the profile length from the Port of Tianjin to Kaliningrad is occupied by methane emission zones of moderate intensity up to 4 mol/(km²·day). Emission of anomalous intensity up to 87.3 mol/(km²·day) was found for the shallow area of the Indian Ocean after passing the Strait of Malacca. Local emission zones of medium, high, and very high intensity are recorded in the deep-water regions of the South China (28.4 mol/(km²·day)), Red (23.9), and Mediterranean (12.4) seas, as well in the open waters of the Indian (16.9) and Atlantic (10.9 mol/(km²·day)) oceans. Local areas of methane absorption from the atmosphere were found in the South China (–1.5 mol/(km²·day)), Mediterranean (–1.3), North (–5.1), and Baltic (–1.4) seas, in the Indian Ocean (–5.2) and in the eastern part of the Atlantic Ocean (–6.7 mol/(km²·day)).

The article presents the results of a detailed study of methane distribution in the surface water layer and water column, and its fluxes at the water-atmosphere interface for the deep-water area of the open waters of the Indian Ocean: for three polygons and transitions between them in the north part of the Ninetyeast Ridge (NER).

92 % of stations are characterized by the zones of methane emission into the atmosphere. The methane flux varied from –5.2 to 14.2 mol/(km²·day). The studies revealed three areal zones with increased methane emission into the atmosphere and one area characterized by its

absorption (Fig. 1). Methane concentrations in the surface water layer varied from 0.7 to 6.7 nmol/L (on average 2.5 nmol/L); the methane content in the subsurface layer of the atmosphere was from 1.44 to 1.98 ppm (the median is 1.64 ppm). Water temperature varied insignificantly from 28.6 °C to 29.8 °C (29.2 °C on average), salinity was from 33.2 to 34.3 ‰ (33.9 ‰ on average). At these values, the equilibrium concentration of methane in seawater varied within the range of 1.6–2.0 nmol/L (the median is 1.7 nmol/L). The range of values of methane saturation of surface waters relative to those in equilibrium with the atmosphere ranged from –61 % (undersaturation) to 277 %.

At the first polygon and the northern area of a transition zone between the polygons 1 and 2 with increased methane emission, the maximum values of methane concentrations in the surface waters varied within the range of 1.8–6.7 nmol/L, CH₄ flux reached for 11.1 mol/(km²·day), supersaturation degree was 277 % (Fig. 1). The concentrations of methane from 0.7 до 4.1 nmol/L,

methane flux from –5.2 to 7.7 mol/(km²·day), supersaturation/undersaturation degree by methane from –61 to 121 % were recorded at the second polygon and transition zone between the polygons 2 and 3. A maximum methane flux of 14.2 mol/(km²·day) is noted in the southwestern part of the third polygon. Methane concentrations in the third polygon in water varied from 1.6 to 5.7 nmol/L and the value of methane undersaturation/supersaturation varied from –17 to 257 %. Minimum methane concentrations below the values, undersaturation and methane absorption by the surface waters were recorded in the deep-water areas of the most part of the polygon 2 and southwestern part of the polygon 3 (Fig. 1).

The data obtained give good agreement with the data on the central part of the Bay of Bengal. The data obtained during the SO93 R/V SONNE expedition (January, 2014) are available as an analog: the evaluated methane flux at the water-atmosphere interface for the central deep-water part of the Bay of Bengal of the In-

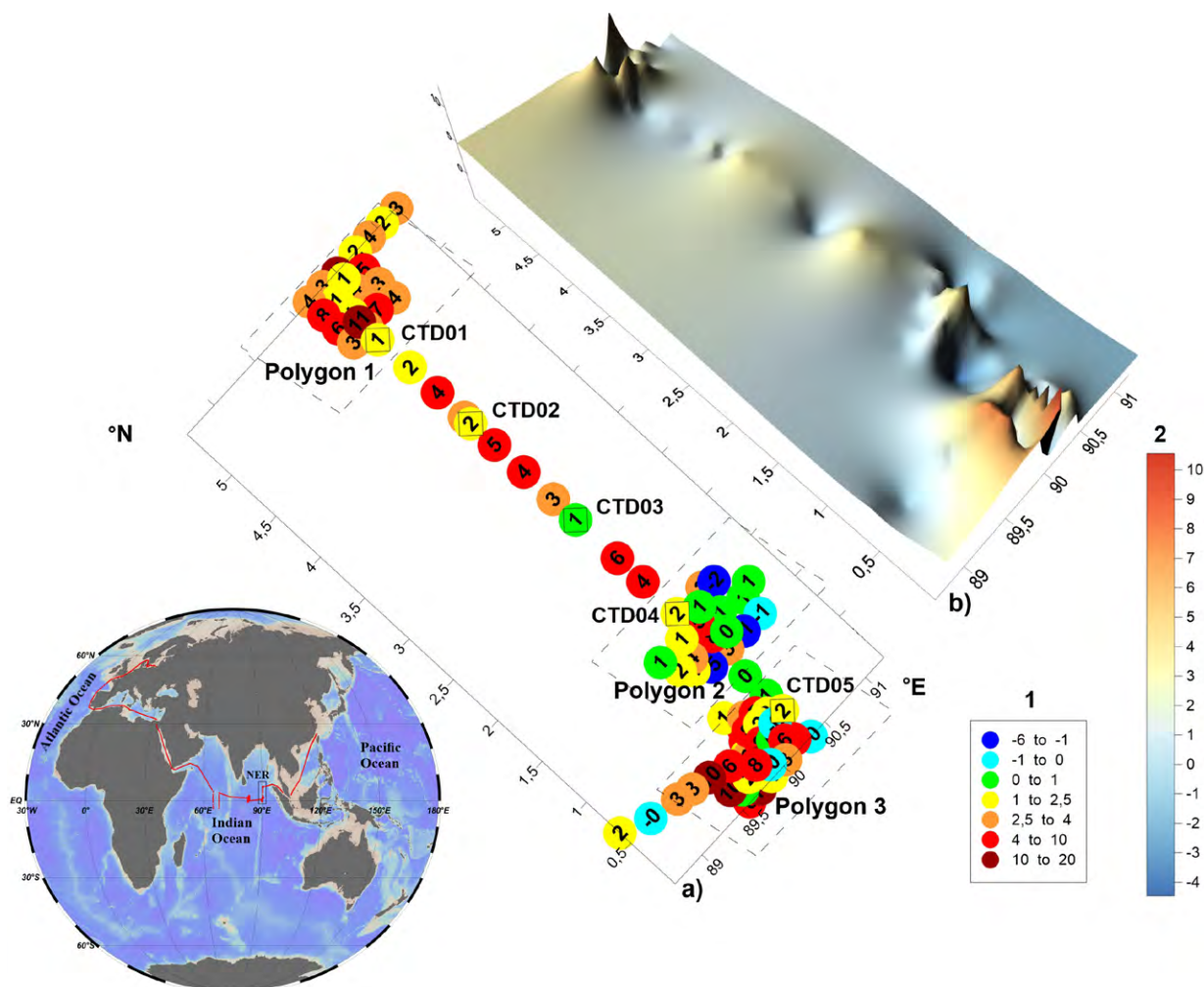


Fig. 1. Methane flux distribution (mol/(km²·day)) in the vicinity of the Ninetyeast Ridge (90° E), the Indian Ocean. 1 – flux scale for (a); 2 – flux scale for (b), the flux values are highlighted with colors and numbers. Diamonds indicate the positions of CTD stations. The inset shows the route of the expedition vessel and the area of a detailed study (NER).

dian Ocean (depths greater than 1800 m) varied from absorption of $-4.2 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ to emission of $4.2 \text{ mol}/(\text{km}^2 \cdot \text{day})$ [Berner et al., 2003]. Although the sources of influence on the methane concentration in the surface layer for the deep-water area of the Bay of Bengal have not been found, the increased methane concentrations in this area and the large variability of the distribution in the water column allowed to suggest that the presence of a mud diapir and gas-saturated sediments are the sources of methane [Berner et al., 2003].

Comparative analysis shows the northern part of the Ninetyeast Ridge to be characterized as an area of moderate methane emission into the atmosphere.

Methane distribution in the water column in the vicinity of NER is shown in Fig. 2.

Normally, methane in sea waters is non-uniformly distributed over depth. The surface layers of the open ocean are often enriched in dissolved methane and supersaturated relative to atmosphere equilibrium. The supersaturation of sea water relative to air is 30 % on average [Cicerone, Oremland, 1988; Ehhalt, 1974]. There is no data confirming its formation in the water column in oxygen containing waters.

The minimum, but exceeding the equilibrium concentrations of methane (from 2.5 nmol/L) in the surface layer were recorded at the CTD03 and CTD05, and maximum ones (3.5 nmol/L) – at the CTD02. Increased methane concentrations are noted in the subsurface layer, as well as at the other stations in the open ocean, at the horizons of 50–200 m (Fig. 2). In addition, the extrema were determined at the horizons of 500 m (CTD02, CTD03, CTD 05) and 800 m (CTD05) (probing depth is 3100 m). The concentration

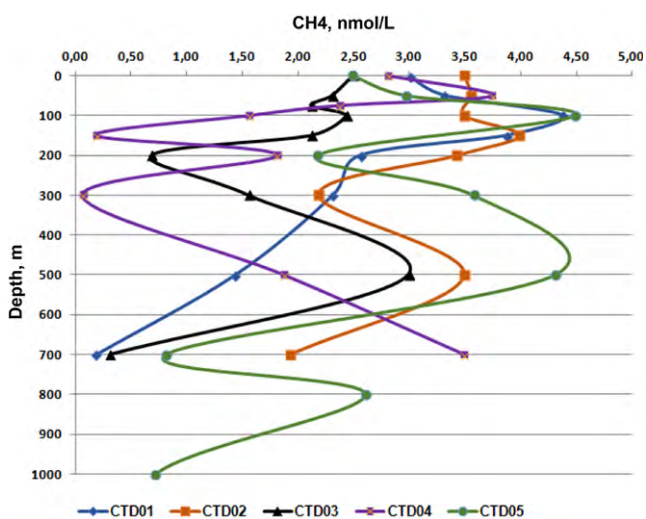


Fig. 2. Methane distribution (nmol/L) in the water column at stations of the Ninetyeast Ridge, 90° E, the Indian Ocean.

of methane decreases most sharply when moving from the horizon of 500 m to deeper layers. Uneven multilayer methane distribution in the water column may be both the result of water masses motion, biochemical processes influence and the indicator of methane influx from the various deep sources. Unfortunately, the water column could not be probed down to the very bottom, which, of course, would have given a more complete pattern of the processes taking place. The results obtained may indicate the possible additional methane sources associated not only with the biochemical processes, occurring in the surface water, but also with the underwater sources resulting from the modern seismotectonic activity of the region. The Ninetyeast Ridge in the northeastern part of the Indian Ocean is characterized by complex tectonic structure and geologic history, as well by increased seismicity and presence of volcanic edifices, which are possibly active to the present [Levchenko et al., 2014, 2018].

Conclusion

Methane fluxes at the water-atmosphere interface were calculated for the water areas of the Pacific, Indian and Atlantic oceans on the basis of the expeditionary measurements of methane concentrations in the surface waters and subsurface layer of the atmosphere along the entire course of the vessel. The article presents the calculation results for the deep-water area of the Indian Ocean open waters in the northern part of the Ninetyeast Ridge. The variability of methane fluxes distribution, the surface waters methane supersaturation relative to its equilibrium contents in the atmosphere has been established. The methane fluxes of medium intensity were found with the predominance of the emission of moderate intensity in some areas of the Ninetyeast Ridge. Large areas of the sections show the conditions close to the equilibrium and even methane undersaturation relative to the atmosphere.

The water column of the studied water area of the deep-water part of the Indian Ocean is characterized with uneven multilayer methane distribution over the horizons with strongly pronounced concentration maximums. Separate short-term concentration increases in the near-surface layer of seawater and distribution of methane content in the water column are probably a consequence of the water masses motion, biochemical processes influence and methane influx from the local deep sources, which are presumably of natural origin (active underwater geological objects).

References

1. Bange H.W., Bartell U.H., Rapsomanikis S., Andrae M.O. **1994**. Methane in the Baltic and the North Seas and reassessment of marine emissions of methane. *Global Biogeochem. Cycles*, 8(4): 465–480. <https://doi.org/10.1029/94gb02181>
2. Berner U., Poggenburg J., Faber E., Quadfasel D., Frische A. **2003**. Methane in ocean waters of the Bay of Bengal: its sources and exchange with the atmosphere. *Deep Sea Research. Pt II: Topical Studies in Oceanography*, 50(5): 925–950. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(02\)00613-6](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(02)00613-6)
3. Boetius A., Ferdelman T., Lochte K. **2000**. Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research. Pt II: Topical Studies in Oceanography*, 47(14): 2835–2875. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(00\)00051-5](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(00)00051-5)
4. Bohrmann G., Chin C., Petersen S. et al. **1998**. Hydrothermal activity at Hook Ridge in the Central Bransfield Basin, Antarctica. *Geo-Marine Letters*, 18: 277–284. <https://doi.org/10.1007/s003670050080>
5. Callender W.R., Powell E.N. **1999**. Why did ancient chemosynthetic seep and vent assemblages occurs in shallower water than they today? *International J. of Earth Sciences*, 88: 377–391. <https://doi.org/10.1007/s005310050273>
6. Cicerone R.J., Oremland R. **1988**. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4): 299–327. <https://doi.org/10.1029/gb002i004p00299>
7. Conrad R., Seiler W. **1988**. Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean). *Deep Sea Research. Pt A. Oceanographic Research Papers*, 35: 1903–1917. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90116-1](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90116-1)
8. Dickens G.R. **2001**. Modeling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: significance for the latest Paleocene thermal maximum. In: C.K. Paull., W.P. Dillon (eds). *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Dynamics*, 19–38. (American Geophysical Union. Geophysical Monograph Series; 124). <https://doi.org/10.1029/GM124p0019>
9. Ehhalt D.H. **1974**. The atmospheric cycle of methane. *Tellus*, 26(84): 58–70. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v26i1-2.9737>
10. Fischer D., Mogollón J., Strasser M. et al. **2013**. Subduction zone earthquake as potential trigger of submarine hydrocarbon seepage. *Nature Geoscience*, 6: 647–651. <https://doi.org/10.1038/ngeo1886>
11. *Geologicheskoe stroenie i gidrotermal'nye obrazovaniya khrebt Khuan-de-Fuka [Geological structure and hydrothermal deposits of the Juan de Fuca Ridge]* (ed. A.P. Lisitsyn). **1990**. Moscow: Nauka, 199 p. (In Russ.).
12. Ginsburg G.D., Solov'ev V.A. **1994**. *Submarinnye gazovye gidraty [Submarine gas hydrates]*. Leningrad: VNIIOkeangeologiya, 86 p. (In Russ.).
13. Goryainov N.I., Gramberg I.S., Smekalov A.S. et al. **2000**. [On a possible dependence of global growth of methane concentration in the troposphere on the number of week earthquakes]. *Geologiya i geofizika*, 41(8): 1187–1194. (In Russ.).
14. Kirschke S., Bousquet Ph. ... Zeng G. **2013**. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6: 813–823. <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>
15. Kopf A.J. **2002**. Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics*, 40(2): 1005. <https://doi.org/10.1029/2000rg000093>
16. Kvenvolden K.A. **1988**. Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chemical Geology*, 71: 41–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0)
17. Kvenvolden K.A., Kastner M. **1990**. Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin. In: Suess E., von Huene R. et al. (eds). *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific results*, 112: 517–526. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.112.147.1990>
18. Legkodimov A.A., Mishukova O.V., Shvalov D.A., Makseev D.S., Shakirova M.V., Bakunina M.S., Es'kova E.I. **2019**. Discussion on methane emission from the water area of the tatar strait, the Sea of Japan (basing on the 55-th Cruise of RV “Akademik Oparin”). *Vestnik DVO RAN = Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2: 81–87. (In Russ.). doi:10.25808/08697698.2019.204.2.009
19. Lein A.Yu., Sagalevich A.M. **2000**. [Smokers of the Rainbow field – the area of large-scale abiogenic methane synthesis]. *Priroda*, 8: 44–53. (In Russ.).
20. Levchenko O.V., Sborshchikov I.M., Marinova Yu.G. **2014**. Tectonics of the Ninety-East Ridge. *Oceanology*, 54(2): 231–244. <https://doi.org/10.1134/s0001437014020143>
21. Levchenko O.V., Ananiev R.A., Veklich I.A., Ivanenko A.N., Marinova Yu.G., Turko N.N. **2018**. Complex investigation of the seamount at the bottom of the northern part of the Ninety East Ridge. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle = Bull. of Kamchatka Regional Association «Educational-Scientific Center»*. *Earth Sciences*, 3(39): 90–104. (In Russ.). <https://doi.org/10.31431/1816-5524-2018-3-39-90-104>
22. Long D., Lammers S., Linke P. **1998**. Possible hydrate mounds within large sea-floor craters in the Barents Sea. *Geological Society, London, Spec. Publ.*, 137: 223–237. doi:10.1144/GSL.SP.1998.137.01.18
23. Max M.D., Dillon W.P., Nishimura C., Hurdle B.G. **1999**. Sea floor methane blow-out and global firestorm at the K+T boundary. *Geo-Marine Letters*, 18: 285–291. <https://doi.org/10.1007/s003670050081>

24. Mienert J., Posewang J. **1999**. Evidence of shallow- and deep-water gas hydrate destabilizations in North Atlantic polar continental margin sediments. *Geo-Marine Letters*, 19: 143–149. <https://doi.org/10.1007/s003670050101>
25. Mishukov V., Mishukova G. **1999**. White caps and bubble mechanisms of gas exchange between ocean and atmosphere. In: Y. Nojiri (ed.). *Proceedings of the 2nd International Symp. "CO₂ in the Oceans"*. Environ. Agency of Japan, 517–520.
26. Mishukova G.I., Shakirov R.B. **2017**. Spatial variations of methane distribution in marine environment and its fluxes at the water–atmosphere interface in the western Sea of Okhotsk. *Water Resources*, 44(4): 662–672. <https://doi.org/10.1134/s0097807817040133>
27. Mishukova G.I., Obzhirov A.I., Mishukov V.F. **2007**. [Methane contents in fresh and sea waters and its fluxes on border of water-atmosphere at Far Eastern Region of Asia]. Vladivostok: Dal'nauka, 159 p. (In Russ.).
28. Mishukova G.I., Pestrikova N.L., Mishukov V.F., Yanovskaya O.S. **2011**. Distribution of methane and calculation of its fluxes on the boundary of the seawater–atmosphere in the northwestern part of the Sea of Japan in warm season. *Podvodnye issledovaniya i robototekhnika = Underwater Investigations and Robotics*, 1(11): 68–74. (In Russ.).
29. Mishukova G.I., Pestrikova N.L., Vereschagina O.F., Okulov A.K., Mishukov V.F. **2013**. Space and temporal change of methane distribution and its fluxes on the border of water-atmosphere in the seawater area nearby Kurile Islands in the Sea of Okhotsk and in the Pacific Ocean. *Podvodnye issledovaniya i robototekhnika = Underwater Investigations and Robotics*, 1(15): 52–61. (In Russ.).
30. Mishukova G.I., Mishukov V.F., Obzhirov A.I., Pestrikova N.L., Vereshchagina O.F. **2015**. Peculiarities of the distribution of methane concentration and methane fluxes at the water–air interface in the Tatar Strait of the Sea of Japan. *Russian Meteorology and Hydrology*, 40(6): 427–433. doi:10.3103/S1068373915060096
31. Mishukova G.I., Shakirov R.B., Obzhirov A.I. **2017**. Methane fluxes on the water–atmosphere boundary in the Sea of Okhotsk. *Doklady Earth Sciences*, 475(2): 963–967. <https://doi.org/10.1134/s1028334x17080256>
32. Mishukova O., Shakirov R., Yatsuk A. **2019**. Methane fluxes on the water-atmosphere interface in the north-west of the Sea of Japan during spring–summer–autumn (2010–2018). In: *Marine Science and Technology for Sustainable Development: Abstracts of the 26th Intern. Conf. of Pacific Congress on Marine Science and Technology (PACON-2019), July 16–19, 2019, Vladivostok, Russia*. Vladivostok: POI FEB RAS, p. 84.
33. Obzhirov A.I., Pestrikova N.L., Mishukova G.I., Mishukov V.F., Okulov A.K. **2016**. Distribution of methane content and methane fluxes in the Sea of Japan, Sea of Okhotsk, and Near-Kuril Pacific. *Russian Meteorology and Hydrology*, 41(3): 205–212. doi:10.3103/S1068373916030067
34. Obzhirov A.I., Mishukova G.I., Shakirov R.B., Mishukov V.F., Maltseva E.V., Sokolova N.L., Okulov A.K., Yatsuk A.V., Lifanskiy E.V. **2020(2019)**. Interseasonal variability in methane concentrations and fluxes at the water–atmosphere boundary in the western Sea of Okhotsk. *Oceanology*, 59(6): 853–859. <https://doi.org/10.31857/s0030-1574596944-951>
35. Paull C.K., Brewer P.G., Ussler W., Peltzer E.T., Rehder G., Clague D. **2003**. An experiment demonstrating that marine slumping is a mechanism to transfer methane from seafloor gas-hydrate deposits into the upper ocean and atmosphere. *Geo-Marine Letters*, 22: 198–203. <https://doi.org/10.1007/s00367-002-0113-y>
36. Reeburgh W.S. **2007**. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107: 486–513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
37. Sarano F., Murphy R.C., Houghton B.F., Hedenquist J.W. **1989**. Preliminary observations of submarine geothermal activity in the vicinity of the White Island Volcano, Taupo volcanic zone, New Zealand. *J. of the Royal Society of New Zealand*, 19 (4): 449–459. <https://doi.org/10.1080/03036758.1989.10421847>
38. Saunio M., Bousquet Ph., Poulter B., Peregón A., Ciais Ph., Canadell J.G., Dlugokencky E.J., Etiope G., Bastviken D., Houweling S. et al. **2016**. The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8: 697–751. doi:10.5194/essd-8-697-2016
39. Schubert C.J., Nurnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriews M. **1997**. ¹³C isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves? *Geo-Marine Letters*, 17: 169–174. <https://doi.org/10.1007/s003670050023>
40. Shakirov R.B., Mishukova O.V. **2019**. The spatial distribution of the methane fluxes on the water–atmosphere boundary in the Sea of Okhotsk. *Geosistemy perekhodnykh zon = Geosystems of Transition Zones*, 3(1): 107–123. (In Russ.). doi:10.30730/2541-8912.2019.3.1.107-123
41. Shakirov R.B., Yatsuk A.V., Mishukova G.I., Obzhirov A.I., Yugai I.G., Legkodimov A.A., Shakirova M.V., Cuong D.H., Lan N.H. **2019a**. Methane flux into the atmosphere in the South China Sea. *Doklady Earth Sciences*, 486(1): 533–536. <https://doi.org/10.1134/s1028334x19050064>
42. Shakirov R.B., Valitov M.G., Obzhirov A.I., Mishukov V.F., Yatsuk A.V., Syrbu N.S., Mishukova O.V. **2019b**. Methane anomalies, its flux on the sea-atmosphere interface and their relations to the geological structure of the South-Tatar sedimentary basin (Tatar Strait, the Sea of Japan). *Marine Geophysical Research*, 40: 581–600. <https://doi.org/10.1007/s11001-019-09389-3>

43. Shakirov R.B., Valitov M.G., Syrбу N.S., Yatsuk A.V., Obzhіrov A.I., Mishukov V.F., Lifanskii E.V., Mishukova O.V., Salomatin A.S. **2020**. Methane fluxes at the water-atmosphere interface in the southern Tatar Strait of the Sea of Japan: distribution and variation. *Russian Geology and Geophysics*, 61(9): 994–1006. <https://doi.org/10.15372/rgg2019184>
44. Suess E., Torres M.E., Bohrmann G., Collier R.W., Greinert J., Linke P., Rehder G., Trehu A., Wallmann K., Winckler G., Zuleger E. **1999**. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 170 (1-2): 1–15. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(99)00092-8)
45. Trehu A.M., Torres M.E., Moore G.F., Suess E., Bohrmann G. **1999**. Temporal and spatial evolution of a gas hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon continental margin. *Geology*, 27(10): 939–942. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0939:taseoa>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0939:taseoa>2.3.co;2)
46. Vereshchagina O.F., Korovitskaya E.V., Mishukova G.I. **2013**. Methane in water columns and sediment of north wester Sea of Japan. *Deep Sea Research. Pt II: Topical studies in Oceanography*, 86–87: 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.08.017>
47. Weber Th., Wiseman N.A., Kock A. **2019**. Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters. *Nature Communications*, 10: 4584. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7>
48. Wiesenburg D.A., Guinasso N.L. **1979**. Equilibrium solubility of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and seawater. *J. of Chemical & Engineering Data*, 24(4): 356–360. <https://doi.org/10.1021/je60083a006>
49. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. **1976**. Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. of Chemical & Engineering Data*, 21(1): 78–80. <https://doi.org/10.1021/je60068a029>
50. Zubova M.A. **1988**. *Gidraty prirodnikh gazov v nedrakh Mirovogo okeana* [Natural gas hydrates in the World Ocean subsoil]. Moscow: VIEMS, 61 p. (In Russ.).

Об авторах

МИШУКОВА Галина Ивановна (<https://orcid.org/0000-0003-1820-6069>), кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории газогеохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН), Владивосток, gmishukova@poi.dvo.ru

ЯЦУК Андрей Вадимович (<https://orcid.org/0000-0003-3975-5438>), кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории газогеохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, yatsuk@poi.dvo.ru

ШАКИРОВ Ренат Белалович (<https://orcid.org/0000-0003-1202-0351>), доктор геолого-минералогических наук, заместитель директора, заведующий лабораторией газогеохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, ren@poi.dvo.ru

About the Authors

MISHUKOVA Galina Ivanovna (<https://orcid.org/0000-0003-1820-6069>), Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science (POI FEB RAS), Vladivostok, Russia, gmishukova@poi.dvo.ru

YATSUK Andrey Vadimovich (<https://orcid.org/0000-0003-3975-5438>), Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science, Vladivostok, yatsuk@poi.dvo.ru

SHAKIROV Renat Belalovich (<https://orcid.org/0000-0003-1202-0351>), Doctor of Geology and Mineralogy, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science, Vladivostok, ren@poi.dvo.ru