

ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ МЕТАНА В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ ГАЗОВОГО СОСТАВА НИЖНЕЙ АТМОСФЕРЫ

В.П. Кудрявцев

В работе излагаются результаты расчётов изменения газового состава атмосферы при выбросах значительных масс метана из локальных арктических источников. Численное моделирование с использованием фотохимической модели нижней и средней атмосфер показало, что увеличение эмиссии метана из арктических источников может привести к заметному изменению газового состава нижней атмосферы. Выполненные модельные расчеты и анализ физико-химических связей показали, что изменения концентраций метана, воды, гидроксила и озона в условиях повышения эмиссии метана приводят к возникновению положительной обратной связи с потеплением в районе выбросов. Вклад парникового эффекта от работы указанных положительных обратных связей может оказаться сравнимым или даже превзойти антропогенный вклад в арктической зоне.

Введение

В последние годы ведутся серьезные исследования влияния климатических изменений на потоки парниковых газов в атмосферу Земли из естественных резервуаров гидра и литосферы. При этом, исследуются дополнительные климатические изменения, связанные с увеличением этих потоков [Карнаухов, 2001; Монин и др., 2000; Сергиенко и др., 2012; Kvenvolden et al., 2001] и парниковым эффектом.

Как известно, к парниковым газам относятся водяной пар, углекислый газ, метан, закись азота и озон. Но наиболее значимой представляется положительная

обратная связь между потеплением и повышением содержания метана в атмосфере. Метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра на длине волны 7,66 мкм. Он занимает второе место после углекислого газа по эффективности поглощения теплового излучения. Вклад метана в общий парниковый эффект составляет около 0,8°C [Монин, Шишков, 2000]. Но благодаря его способности поглощать инфракрасное излучение, больше чем у углекислого газа (в 21 раз на единицу массы), а также быстрому росту содержания в атмосфере, примерно на 150% с начала индустриальной эпохи, его влияние заметно возрастает. По степени влияния на радиационный баланс атмосферы метан является третьим по значимости (после паров воды и двуокиси углерода) парниковым газом. По оценкам Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) к 2007 году радиационный форсинг от повышения его концентрации составил 0,5 Вт/м², то есть треть от радиационного форсинга углекислого газа (1,5 Вт/м²) [IPCC-2007].

Традиционно роль атмосферного метана рассматривают в связи с проблемой глобального потепления [Монин, Шишков, 2000]. В гораздо меньшей степени исследуется его роль в формировании газового состава атмосферы Земли [Смышляев и др., 2015]. Метан, поступающий в атмосферу из различных источников, расположенных как в литосфере, так и в гидросфере, оказывает существенное влияние на формирование газового состава атмосферы Земли. Он является химически активной составляющей атмосферы, участвуя в химических превращениях, в значительной степени определяя локальную продукцию озона в тропосфере и заметно влияя на содержание водяного пара в тропосфере и стратосфере [Jacob, 1999], тем самым осуществляя положительные обратные связи.

Проведенные в работах [Адушкин, Кудрявцев, 2010; 2013] расчёты и анализ закономерностей поведения концентрации и массы метана в полусферах Земли показали, что мощность выделения метана с поверхности литосферы и океана в атмосферу должна составлять более ~1000 Тг/год. Это соответствует средней скорости эмиссии метана в атмосферу Земли около 5,3 мг/м²день. В последние годы появилось много данных, свидетельствующих о неравномерности выделения и недооценке масштабов потоков метана в атмосферу с территорий арктических и субарктических регионов. Роль Мирового океана и, в частности, Северного Ледовитого океана недооценена. Путем анализа литературных данных наземных, морских и спутниковых измерений в работе [Адушкин, Кудрявцев, 2015] были выявлены особенности генерации метана в атмосфере в различных регионах Арктики и субарктики, обладающих различным потенциалом метаногенеза. В частности, зафиксировано значительное увеличение потока метана в тундре в момент начала промерзания грунта (сентябрь) [Mastepanov et al., 2008]. При промерзании грунта до глубин 5–15 см наблюдалось увеличение потока метана в атмосферу до 20 мг/м²день. Но время действия этого источника не более одного месяца, что меньше или равно времени его вертикального перемешивания в тропосфере Земли (порядка 1,5 месяца).

Крупнейшим резервуаром метана, потенциально доступного к вовлечению в современные геохимические процессы, являются метановые газогидраты. По современным оценкам под дном Северного Ледовитого океана находится от 455 до 2500 Пг углерода (1 Пг = 1015 г) в виде гидратов метана [AMAP Assessment, 2015]. Диссоциация даже небольшой доли газогидратов метана в условиях со-

временного потепления Арктики способна существенно повысить его концентрацию в атмосфере.

Метановые газогидраты нестабильны: при повышении температуры и понижении давления [Dickens et al., 1994] происходит их разрушение. В атмосфере содержится около 5000 Мт метана. Поэтому вовлечение в круговорот даже незначительной доли метана, аккумулированного в метановых газогидратах, может привести, к значительному возмущению газового состава атмосферы и ее радиационного режима.

Установлено, что в арктическом регионе (севернее 66°N) потоки метана из газовых гидратов составляют около 50% от суммарного потока, а севернее 75°N поток метана из газовых гидратов является его единственным источником [Yamamoto и др., 2009]. Для территории Российской Федерации поток метана из арктических газовых гидратов составляет порядка 15–20%. Известно, что в настоящее время в арктических морях, например, Баренцевом, где субаквальная мерзлота уже деградировала, происходит катастрофический выброс метана в атмосферу. Проведенные на шельфе Тихоокеанского сектора Арктики биогеохимические исследования [Сергиенко и др., 2012; Шахова и др., 2009; Shakhova et al., 2014] говорят о возможной эмиссии метана из мощного глубинного источника на арктическом шельфе. Экспедиционные работы на шельфе Тихоокеанского сектора Арктики выявили шлейфы высокого содержания растворенного метана, что может быть связано с деградацией субаквальной мерзлоты, а также с разрушением газогидратов [Шахова и др., 2009; Shakhova et al., 2014; 2015]. При проведении экспедиционных работ в приповерхностном слое атмосферы в этих районах были зафиксированы значительные увеличения потоков метана и протяженные аномалии концентрации метана в воздухе (до 4–8 ppmv). В море Лаптевых были зарегистрированы многочисленные метановые пузыри, аккумулированные подо льдом. В районе полыней это ведет к его разгрузке в атмосферу, а во время разрушения ледового покрова возможен залповый выброс в атмосферу значительных масс метана. В октябре 2013 г. [Shakhova et al., 2015] в дельте р. Лены наблюдали залповые выбросы метана в атмосферу до $24000 \text{ мг/м}^2\text{день}$. Эмиссия метана в форме огромных факелов была обнаружена в морях Охотском [Obzhirov et al., 2004] и Восточно-Сибирском [Shakhova et al., 2010]. Все это говорит о локальности и неравномерности распределения источников метана в арктических и субарктических регионах.

В последний год появился целый ряд работ [Юрганов и др., 2016а; 2016б], в которых используя спутниковые данные измерений потоков метана, проведена оценка его эмиссии из некоторых локальных арктических районов. Согласно данным [Юрганов и др., 2016а] среднее значение скорости эмиссии метана от поверхности моря в прибрежных районах Шпицбергена равно $124 \text{ мг/м}^2\text{день}$. В районе Норвегии – $98 \text{ мг/м}^2\text{день}$, а в прибрежных водах Новой Земли – $91 \text{ мг/м}^2\text{день}$, то есть более чем в 20 раз превышает средне-глобальную скорость эмиссии метана в атмосферу ($5,3 \text{ мг/м}^2\text{день}$).

Таким образом, даже в наше время потоки метана из газовых гидратов вносят существенный вклад в его продукцию в Арктике и субарктике. Их увеличение в будущем при более теплом климате может существенным образом повлиять на региональный состав атмосферы. В настоящей работе оценивается влияние вы-

бросов значительных масс метана из локальных арктических и субарктических источников на изменения газового состава атмосферы.

Механизмы, определяющие изменения химического состава атмосферы при выбросах метана

В результате полного окисления метана образуется диоксид углерода и вода [Брасье, Соломон, 1987]. Схематически это может быть представлено как сжигание метана:

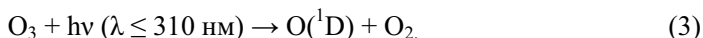


Однако эта реакция – итог единичного цикла окисления и полностью не описывает механизм химической кинетики удаления метана из атмосферы. Подробная кинетическая схема процессов удаления метана из тропосферы до образования конечных продуктов представлена в работе [Ravishankara, 1988]. Одно из наиболее реакционно способных соединений в химических процессах, играющее в атмосферной химии ключевую роль, является радикал гидроксила OH. Концентрация радикала OH изменяется в тропосфере в диапазоне от $0,5 \times 10^6$ до $1,5 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$ [Румянцев, Ролдугин, 2003].

В естественных условиях метан, взаимодействуя с гидроксильным радикалом, образует воду:



Гидроксильный радикал образуется в атмосфере в основном в результате фотодиссоциации озона и последующей реакции атома кислорода в возбужденном электронном состоянии $\text{O}(^1\text{D})$ с молекулой воды. Под действием ультрафиолетового излучения света молекулы тропосферного озона разрушаются с образованием молекулы кислорода и очень реакционно активного атома кислорода в возбужденном электронном состоянии $\text{O}(^1\text{D})$



Эти атомы кислорода, в свою очередь, взаимодействуя с молекулой воды и метана, образуют три радикала OH:



Образование радикалов OH в тропосфере происходит также при фотодиссоциации пероксида водорода (H_2O_2) и азотосодержащих соединений:

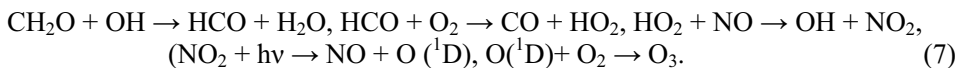


Как промежуточные продукты в цепи реакций окисления метана в атмосфере также участвуют нестабильные валентно ненасыщенные реакционно активные радикалы – CH_3 , CH_3O_2 и HO_2 [Брасье, Соломон, 1987]. Особенностью этой стадии окисления метана является образование радикала OH, что приводит к компенсации потери OH (по реакции (2)) и возникновению цепного процесса окисления метана гидроксильными радикалами.

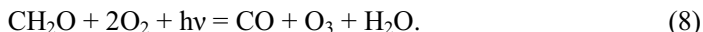
Таким образом, в результате этого цикла окисление одной молекулы метана в тропосфере приводит к образованию по одной молекуле формальдегида (CH_2O) и воды и двух молекул озона



Образующиеся молекулы формальдегида в реакциях с радикалом OH приводят к образованию CO, гидроксила и озона:



Итоговое уравнение этого цикла:



На этом этапе образуется по одной молекуле воды, озона и CO. Активность данного цикла пропорциональна концентрации в атмосфере окислов азота. В итоге в результате этих процессов один радикал OH в тропосфере способен окислить не одну, а несколько молекул метана, образовав соответственно не две, а более молекул озона, число которых равно удвоенной длине цепи.

Моделирование изменений газового состава атмосферы

Для исследования влияния локальных выбросов метана в Арктике на региональные изменения газового состава нижней атмосферы были проведены численные эксперименты. На данном этапе нас интересовала принципиальная возможность и степень изменения химического состава нижней атмосферы, поэтому нами рассматривались не конкретные выбросы метана, наблюдаемые в природе, а лишь некоторые имитации выбросов при проведении ряда численных экспериментов, позволивших оценить меру влияния многократно увеличенных концентраций метана в атмосфере. Мы ограничились возмущением концентраций метана в атмосфере на широте 70° . При этом величина источника метана в Арктике была задана равной $0,5 \text{ Мт}$ в год. Источник был распределен равномерно по широте 70°N на площади $S = 1 \times 10^4 \text{ км}^2$. Это соответствует потоку метана $\approx 130 \text{ мг/м}^2$ день, что более чем в 20 раз превышает средний глобальный поток метана в атмосферу Земли ($5,3 \text{ мг/м}^2$ день). После перемешивания в столбе площадью $S = 1 \times 10^5 \text{ км}^2$ за время вертикального перемешивания (порядка 1,5 месяца) в тропосфере Земли будет сформирована концентрация метана $\delta \approx 5,4 \text{ ppmv}$ (при средней концентрации в Арктике $1,8 \text{ ppmv}$).

Для численной оценки изменения газового состава атмосферы при выбросах метана была реализована одна из модификаций одномерной фотохимической модели атмосферы [Журавлева, Кудрявцев, 1994]. Основу используемой фотохимической модели составляет система уравнений непрерывности для 28 малых газовых составляющих атмосферы. Реализация модели позволяет получить высотнo-временные распределения профилей плотностей следующих составляющих атмосферы: *кислородных* – $\text{O} (^3\text{P})$, $\text{O} (^1\text{D})$, $\text{O} (^1\text{S})$, $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$, O_3 ; *азотных* – $\text{N} (^4\text{S})$, $\text{N} (^2\text{D})$, NO , NO_2 , N_2O , HNO_3 ; *водородных* – H_2O , H_2 , H , OH , HO_2 , H_2O_2 ; и *углеродных* – CH_4 , CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , CH_2O , CHO , CO , CO_2 .

Включенные в кинетическую схему компоненты и химические процессы полностью описывают указанные выше циклы окисления метана. При численном моделировании рассчитывались относительные отклонения концентраций ($\delta(h) = \Delta[\text{N}]/[\text{N}]_p \times 100\%$) от их невозмущенных значений в условиях увеличения концентрации метана до $\delta \approx 5,4 \text{ ppmv}$ в летнее время года. Результаты расчётов высотных профилей относительных отклонений концентраций воды, гидроксила

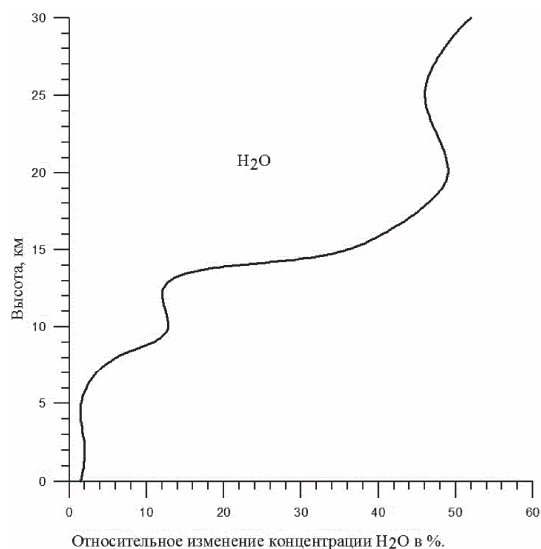


Рис. 1. Относительное отклонение концентраций воды от невозмущенных значений ($\Delta N/N_p$) в %

и озона в указанных условиях в атмосфере северного полушария на широте $\varphi = 70^\circ$ представлены на рисунках 1–3.

Обсуждение результатов работы

Расчеты высотного профиля относительных отклонений концентраций водяного пара представлены на рис. 1. В настоящее время водяной пар является главным парниковым газом в атмосфере, его вклад в парниковый эффект земной атмосферы составляет сейчас примерно $20,6^\circ\text{C}$ [Монин, Шишков, 2000]. Однако следует отметить, что несмотря на весьма значительный рост содержания водяного пара в атмосфере в рассмотренных нами условиях, последствия указанного возрастания содержания водяного пара в атмосфере, и соответственно, дополнительное потепление атмосферы должны быть незначительны, так как линии поглощения водяного пара уже насыщены. В тоже время расчеты показали, что окисление значительных масс метана на высотах выше тропосферы может оказаться важным источником водяного пара.

Нарушение фотохимического равновесия в рассмотренных нами условиях приводит к образованию воды и, как следствие, увеличению концентраций компонент водородной группы (H, OH, HO₂ и так далее). Наиболее важной из них является гидроксил (OH). Результаты расчета высотных распределений относительных отклонений ($\delta(h)$) концентрации гидроксила от невозмущенных значений в тропосфере и стратосфере изображены на рис. 2.

Увеличение содержания метана приводит к уменьшению в тропосфере содержания гидроксила в соответствии с реакцией (2), для которого метан является одним из основных разрушителей. Но в тропосфере происходит и образование радикалов OH при фотодиссоциации пероксида водорода (H₂O₂), что приводит к

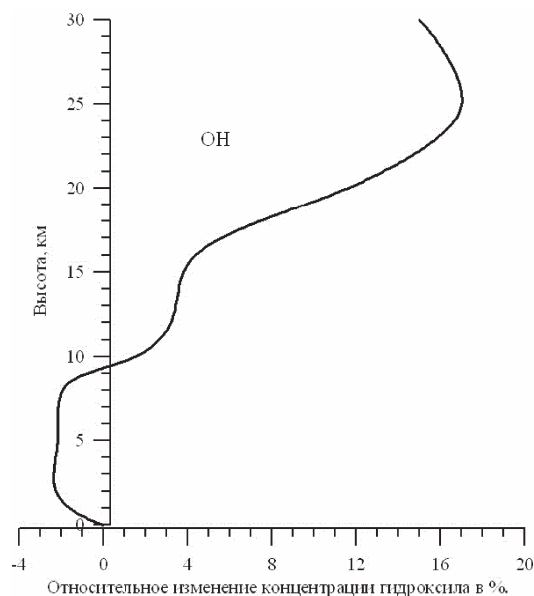
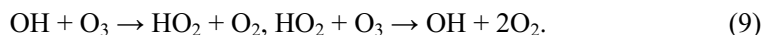


Рис. 2. Относительное отклонение концентраций гидроксила от невозмущенных значений ($\Delta N/N_p$) в %

компенсации потерь OH и возникновению цепного процесса окисления метана гидроксильными радикалами. Однако даже незначительное уменьшение концентрации гидроксила приводит к тому, что в тропосфере химическое разрушение метана сокращается, и его концентрация может увеличиваться еще больше. Таким образом, возникает положительная обратная связь между уменьшением содержания гидроксила и увеличением содержания метана в районе выбросов.

На стратосферных высотах при выбросах метана значительно возрастает концентрация воды, а вследствие больших концентраций озона на этих высотах и, соответственно концентраций $\text{O}(^1\text{D})$, происходит ускорение процесса $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$, что приводит к заметному увеличению содержания гидроксила.

Как было показано выше в результате циклов окисления молекул метана (6), (7) и (8) в тропосфере происходит образование озона. Рассчитанное относительное отклонение концентрации озона ($\Delta[\text{N}]/[\text{N}]_p \times 100\%$) от невозмущенных значений в условиях увеличения потоков метана приведено на рис. 3. Видно, что в тропосфере концентрации озона в рассматриваемых условиях может возрастать на 15% относительно своего невозмущенного значения. На стратосферных высотах в условиях выбросов значительных масс метана, образования воды и водородных радикалов OH и HO_2 озон может разрушаться в каталитических циклах, основными из которых является водородный цикл. В частности, водородные радикалы OH , HO_2 могут выступать катализаторами в следующем цикле:



Но в стратосфере сток озона определяется в основном его фотодиссоциацией, и лишь незначительная доля может разрушаться в каталитических циклах. Вклад фотодиссоциации и химических процессов в разрушение озона зависит от кон-

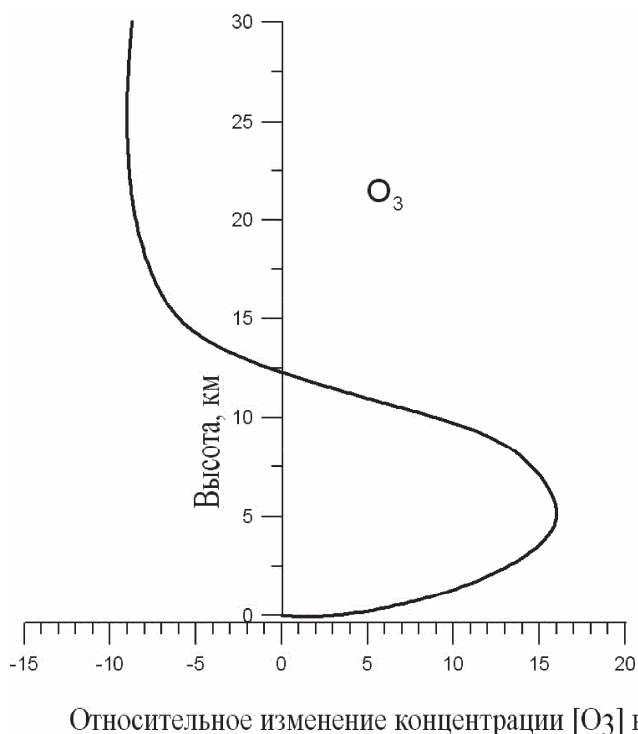


Рис. 3. Относительное отклонение концентраций озона от невозмущенных значений ($\Delta N/N_p$) в %

центраций водородных радикалов OH , HO_2 , величины и длительности потока солнечного излучения. При этом относительная роль указанных процессов изменяется в зависимости от высоты, широты и зенитного угла солнца. Сток озона на высоте 20 км и широте 70° при зенитном угле солнца 79° (весна, 12^h дня.) в результате фотодиссоциации (J_{O_3}) и химических процессов (L), рассчитанные с помощью фотохимической модели равны $J_{O_3} = 8,8 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $L = 3,5 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ [Адушкин, Кудрявцев, Журавлёва, 2004]. Таким образом, из представленных величин следует, что химические процессы разрушения озона на стратосферных высотах практически не работают ($L/J_{O_3} < 100$). Основное влияние на сток озона оказывает фотодиссоциация. И только, когда скорость стока озона за счет химических процессов приближается к скорости его фотодиссоциации (высокие широты, зимнее время), заметным становится эффект уменьшения озона в результате каталитических циклов с водородными радикалами OH , HO_2 [Адушкин, Кудрявцев, Журавлёва, 2004]. Отметим, что расчеты были проведены на широте 70° , при больших зенитных углах солнца, по этой причине на высотах более 12 км наблюдается уменьшение концентрации озона на 9%. Максимальные концентрации озона в стратосфере приходятся на высоту порядка 25 км. Поэтому, несмотря на возрастание концентрации озона в тропосфере в условиях выброса метана, общее содержание озона в атмосфере уменьшается на 7%. То есть, в рассмотренных условиях, в атмосфере возможно образования не глубокой озоновой аномалии. Влия-

ние метана на образование озона в нижней атмосфере также подвержено воздействию химических и физических обратных связей.

Выводы

В настоящее время в многочисленных исследованиях показано, что современное изменение температуры Земли может привести к высвобождению части накопленного почвенного углерода и увеличению эмиссии метана за счет таяния многолетних мерзлых грунтов и, как следствие, увеличению его концентрации в атмосфере. В последние три десятилетия температура в Арктике существенно возросла. В Сибири и на Чукотке в период 1976–2012 гг. температура росла со скоростью 0,8–1,2 °C за десять лет [Доклад об особенностях климата, 2013], то есть за указанный период среднегодовая температура в Сибири повысилась на 3–4 градуса. При прогнозируемом потеплении в ближайшем будущем в несколько градусов может вскрыться такой резервуар захороненного метана, как метановые газогидраты [Сергиенко и др., 2012], а также зоны вечной мерзлоты и северные болота, которые начнут интенсивно выделять метан [Walter et al., 2007]. Следовательно, будут осуществляться положительные обратные связи, обусловленные действием увеличенного содержания метана.

При прогнозировании температурных изменений в Арктике в районе выбросов метана из газовых гидратов и зон вечной мерзлоты необходимо учитывать физико-химические обратные связи, возникающие в результате влияния метана на содержание водяного пара, так как за счет химической реакции (1) в верхней тропосфере и стратосфере метан является важным источником водяного пара [Мелешко и др., 2002]. С одной стороны, водяной пар является парниковым газом и его увеличение из-за дополнительных выбросов метана усиливает первичный эффект, то есть вклад собственно метана в усиление парникового эффекта. А с другой – изменение радиационного баланса атмосферы в результате увеличения содержания метана и водяного пара влияет на температуру атмосферы и региональные особенности атмосферной циркуляции, приводя к изменению содержания не только метана и водяного пара, но и других химически связанных с ними газов.

Анализ обратных связей между химическими и термодинамическими последствиями локального увеличения содержания метана в приземном слое арктической атмосферы показал, что в зоне выбросов важным фактором становится изменение газового состава тропосферы. При этом действенными становятся химические обратные связи, обусловленные уменьшением содержания гидроксила под действием увеличенного содержания метана. Гидроксил является основным разрушителем метана в тропосфере, в результате чего концентрация метана еще больше увеличивается, и, таким образом, возникает положительная обратная связь между содержаниями метана и гидроксила.

С другой стороны, уменьшение содержания гидроксила частично компенсирует увеличение концентрации озона в цепочке окисления метана, инициируемой его реакцией с гидроксилом. Таким образом, возникает отрицательная обратная связь, и содержание озона не растет так же быстро, как концентрация метана. Кроме отрицательной обратной связи на образование озона в районе выбросов метана влияет и содержание азотных компонент, в частности, окислов азота. При

их недостаточном количестве даже при увеличении выбросов метана продукция озона не увеличивается.

Химическая положительная обратная связь между увеличением содержания метана и уменьшением содержания гидроксила в регионе выбросов метана может привести не только к еще большему увеличению содержания метана, но и к увеличению содержания других газов, для которых реакция с гидроксилом является основным стоком. Среди таких газов наибольшее значение имеют окись углерода и не метановые углеводороды.

Таким образом, выполненные модельные расчеты и анализ физико-химических связей показали, что в условиях выбросов повышенных концентраций метана эффект от работы, указанных выше положительных обратных связей, может заметно превысить антропогенный вклад от выбросов метана и других парниковых газов в изменение температурного режима региона. При этом антропогенный вклад можно рассматриваться, как своеобразный спусковой крючок, который запускает значительно более мощные процессы.

Литература

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П. Глобальный поток метана в атмосферу и его сезонные вариации // Известия РАН. Физика Земли. 2010. Т. 46. № 4. С. 350–357.

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П. Оценка глобального потока метана в атмосферу и его сезонных вариаций // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2013. Т. 49. № 2. С. 144–152.

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П. Источники метана в арктической зоне // Динамические процессы в геосферах. Вып. 7: сб. научн. тр. ИДГ РАН. М.: ГЕОС, 2015. С. 112–120.

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П., Лосева Т.В. Эмиссия метана в арктическом регионе и ее влияние на региональное потепление // Динамические процессы в геосферах: сб. научн. тр. ИДГ РАН. М.: ГЕОС, 2010. С. 220–229.

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П., Журавлева Л.А. Влияние дегазации земли на ее озоновый слой // Динамика взаимодействующих геосфер: сб. научн. тр. ИДГ РАН. М.: ГЕОС, 2004. С. 191–201.

AMAP Assessment 2015: Methane as an Arctic climate forcer: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). 2015. Oslo, Norway. 139 p. ISBN 978-82-7971-091-2.

Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 415 с.

Доклад об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2012 год / Под ред. А.И. Бедрицкого и др. М.: Росгидромет, 2013. 83 с.

Журавлева Л.А., Кудрявцев В.П. Нестационарная фотохимическая модель малых составляющих средней атмосферы // Динамические процессы в верхних геосферах: сб. научн. тр. ИДГ РАН. М.: ИДГ РАН, 1994. С. 191.

Карнаухов А.В. Роль биосферы в формировании климата Земли. Парниковая катастрофа" // Биофизика. 2001. Т. 46, Вып. 6. С. 1138–1149.

Монин А.С., Шишков Ю.А. Климат как проблема физики // УФН. 2000. Т. 170, № 4.

Мелешко В.П., Катцов В.М., Спорышев П.В., Ваулин С.В., Говоркова В.А. Изучение возможных изменений климата с помощью моделей общей циркуляции атмосферы и океана // Изменения климата и их последствия. СПб.: Наука, 2002.

Румянцев С.А., Ролдугин В.К. Взаимодействие малых газовых составляющих атмосферы с антропогенными загрязнителями воздуха в высокоширотном индустриальном районе // Экологическая химия. 2003. № 12 (2). С. 69–78.

Смышляев С.П., Мареев Е.А., Галин В.Я., Блаkitная П.А. Моделирование влияния выбросов метана из арктических газовых гидратов на региональные изменения состава нижней атмосферы. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 4. С. 472–483.

Сергиенко В.И., Дударев О.В., Дмитриевский Н.Н., Шахова Н.Е., Никольский Н.Н., Никифоров С.Л., Саломатин А.С., Салюк Р.А., Карнаух В.В., Черных Д.Б., Тумской В.Е., Чувилин Е.М.,

Буханов Б.А. Деградация подводной мерзлоты и разрушение гидратов шельфа морей восточной Арктики как возможная причина “метановой катастрофы”: Некоторые результаты комплексных исследований 2011 года // Докл. РАН. 2012. № 3. С. 330–335.

Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. Вклад восточно-сибирского шельфа в современный цикл метана // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 6. С. 507–518.

Шахова Н.Е., Семилетов И.П., Бельчева Н.А. Великие сибирские реки как источники метана на Арктическом шельфе // ДАН. 2007. № 5. Т. 414. С. 683–686.

Юрганов Л.Н., Лейфер А. Оценка эмиссии метана от некоторых арктических и приарктических районов по данным орбитального интерферометра IASI // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2016а. Т. 13. № 3. С. 173–183.

Юрганов Л.Н., Лейфер А., Лунд Майр К. Сезонная и межгодовая изменчивость атмосферного метана над морями Северного Ледовитого океана по спутниковым данным // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2016б. Т. 13. № 2. С. 107–119.

Dickens G.R., Quinby Hunt M.S. Methane hydrate stability in seawater // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. № 19. P. 2115–2118.

Jacob J.D. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton: Princeton University Press, 1999. 264 p.

IPCC 2007. Climate Change 2007 // The Physical Science Basis. Cambridge Univ. Press, Cambridge UK and New York, USA.

Obzhirov A., Shakirov R., Salyuk A. et al. Relations between methane venting, geological structure and seismotectonics in the Okhotsk Sea // Geo-Mar. Lett. 2004. V. 24. P. 135–139.

Kvenvolden K.A., Reeburgh W.S., Lorenson T.L. Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates // A Global Assessment of Geologically-Sourced Methane Seepage, September 16–19, 2001. Vancouver, BC, Canada.

Makogon Y.F., Holditch S.A., Makogon T.Y. Natural gas-hydrates – A potential energy source for the 21st Century // Journ. of Petroleum Science and Engineering. 2007. V. 56. P. 14–31.

Mastepanov M., Sigsgaard C., Dlugokencky E.J. et al. Large tundra methane burst during onset of freezing // Nature. 2008. V. 456. P. 628–630.

Ravishankara A.R. Kinetics of radical reactions in the atmospheric oxidation of CH₄ // Ann. Rev. Phys. Chem. 1988. V. 39. P. 367–394.

Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Kosmach D. Anomalies of methane in the atmosphere over the East Siberian shelf: Is there any sign of methane leakage from shallow shelf hydrates? EGU General Assembly 2008 // Geophys. Res. Abstracts. 2008. No. 10. EGU2008-A-01526.

Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf // Science. 2010. Vol. 327. P. 1246–1250.

Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskey V., Gustafsson O. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf // Nature Geoscience. 2014. Vol. 7. P. 64–70.

Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Pantelev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // Transactions of the Royal Society A. 2015. Vol. 373.

Walter K.M., Edwards M.E., Grosse G., Zimov S.A., Chapin F.S. Thermokarst lakes as a source of atmospheric CH₄ during the last deglaciation // Sci. 2007. № 5850. P. 633–636.

Walter K.M., Chanton J.P., Chapin F.S. III et al. Methane production and bubble emissions from arctic lakes: Isotopic implications for source pathways and ages // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. G00A08. P. 1–16.

Yamamoto A., Yamanaka Y., Tajika E. Modeling of methane bubbles released from large seafloor area: Condition required for methane emission to the atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 284. P. 590–598.