

УДК 551.510.5, 551.521.3

ВАРИАЦИИ ПРИЗЕМНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ CO_2 И CH_4 В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ

© 2023 г. К. Н. Вишератин^{а, *}, Е. Л. Баранова^а, Г. И. Бугрим^а, В. Н. Иванов^а,
Е. И. Краснопева^а, Д. Г. Сахибгареев^а, В. П. Устинов^а, А. В. Шилкин^{а, б}

^аФГБУ «НПО «Тайфун», ул. Победы, 4, Обнинск, 249038 Россия

^бИнститут физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Пыжевский пер., 3, Москва, 119017 Россия

*e-mail: kvisher@rpatyphoon.ru

**e-mail: kvisher@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Представлены результаты измерений методом ИК-спектроскопии приземных концентраций и общего содержания углекислого газа и метана в атмосфере центральной части ЕТР на ст. Обнинск. Приведено описание комплекса аппаратуры МР-32/МГС для мониторинга газового состава атмосферы. Проанализированы межгодовые и сезонные вариации и тренды приземных концентраций CO_2 и CH_4 за 1998–2021 гг. и общего содержания за 2015–2021 гг. По результатам кросс-корреляционного вейвлетного анализа фаза годовых вариаций средних по высоте концентраций CH_4 опережает фазу приземных вариаций на 2–3 месяца, а вариации средних по высоте концентраций CO_2 отстают по фазе от годовых вариаций приземных значений на 1–2 месяца. Минимальные приземные концентрации метана в мае–августе совпадают со средними концентрациями в толще атмосферы, а для углекислого газа в этот же период они ниже на 20–30 ppb. В зимние месяцы минимальные приземные концентрации метана и углекислого газа выше средних по высоте на 70–150 ppb и на 6–15 ppb соответственно. Результаты измерений сопоставлены со спутниковыми данными GOSAT и данными наземных Европейских станций.

Ключевые слова: углекислый газ, метан, приземные концентрации, средние по высоте концентрации, вейвлетный анализ, сезонные вариации, тренды

DOI: 10.31857/S0002351523020086, EDN: НРХСУМ

1. ВВЕДЕНИЕ

Углекислый газ (CO_2) и метан (CH_4) являются основными атмосферными газами, влияющими на изменение климата. Рост глобальной концентрации углекислого газа и метана в 1750–2019 гг. составил 47–49% и 156–162% соответственно, при этом вклад в усиление парникового эффекта за счет CO_2 и CH_4 оценивается в 60–80% [Кондратьев, Крапивин, 2004; IPCC, 2021; WMO, 2021]. Сжигание ископаемого топлива (уголь, природный газ и нефть) является основным (более 70%) источником углекислого газа. Другие источники — сжигание деревьев и других биологических материалов, дыхание животных и человека, а также результат определенных химических реакций (например, при производстве цемента) [IPCC, 2021]. Двуокись углерода удаляется из атмосферы в основном при поглощении растениями в рамках биологического цикла углерода.

Помимо нагрева тропосферы, увеличение содержания CO_2 приводит к радиационному охлаждению стратосферы [Кондратьев, Крапивин, 2004]. Метан является вторым по важности антропогенным парниковым газом после двуокиси углерода. По оценкам, приведенным в [IPCC, 2021; WMO, 2021], антропогенные источники метана (примерно 62%) связаны с животноводством и другими методами ведения сельского хозяйства и распадом органических отходов на свалках бытовых отходов. Около 30% выделяется при добыче и транспортировке угля, природного газа и нефти. Заболоченные земли являются основным (более 80%) естественным источником метана. Метан имеет значительно более короткое время жизни, чем CO_2 и, следовательно, стабилизация или сокращение выбросов CH_4 в течение нескольких десятилетий приводит к стабилизации или уменьшению его концентрации в атмосфере. Метан

также важен для химии тропосферы и стратосферы, реакции CH_4 с гидроксильным радикалом OH являются основным стоком метана [Кондратьев, Крапивин, 2004]. Следует заметить, что по последним оценкам NOAA в 2020–2021 гг. был зафиксирован рекордный глобальный рост CO_2 и CH_4 [NOAA, 2021].

Одной из актуальных задач современности является развитие сети регулярных наблюдений за содержанием парниковых газов. В настоящее время мониторинг приземных концентраций CO_2 и CH_4 осуществляется на сети фоновых и региональных станций. На ряде станций проводится периодический забор проб воздуха во флаги и дальнейший анализ на стационарных установках с использованием прецизионных калибровочных смесей. Наряду с методом забора проб используются также методы непрерывных измерений различными газоанализаторами. Данные измерений проходят предварительную фильтрацию и помещаются в открытый доступ с задержкой 1–2 года [Dlugokencky et al., 2021; WDCGG, 2021; ESRL, 2021]. Важную информацию о вариациях общего содержания и средней по высоте концентрации парниковых газов позволяют получить интегральные методы, основанные на регистрации солнечного излучения. Систематические измерения общего содержания ряда атмосферных газов приборами высокого спектрального разрешения (в основном Bruker IFS-125 HR) в настоящее время проводятся на станциях NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) и TCCON (Total Carbon Column Observation Network) [Ostler et al., 2014, Buschmann et al., 2016]. В последние годы для наблюдений за общим содержанием CO_2 и CH_4 на сети станций COCCON (Collaborative Carbon Column Observing Network) начали применяться портативные Фурье-спектрометры Bruker EM27/SUN [Frey et al., 2019]. В России спектроскопические измерения общего содержания ряда атмосферных газов были начаты в 1960–1980 гг. в Главной геофизической обсерватории (ГГО) [Шашков и др., 1985], Санкт-Петербургском государственном университете [Мироненков и др., 1996], Институте физики атмосферы (Москва) [Дианов–Клоков, Юрганов, 1982], Институте оптики атмосферы (Томск) [Кабанов и Сакерин, 1995].

Полевые спектрометрический комплекс и его модификации [Арефьев и др., 1978; Арефьев и др., 1995] с 1980 г. применялись в Институте экспериментальной метеорологии (Обнинск) для измерений общего содержания атмосферных газов в Киргизии (ст. Иссык-Куль), Антарктиде (ст. Новолазаревская) и др. местах [Арефьев и др., 2010]. В 1998 г. на станции Обнинск были начаты регулярные измерения концентрации диоксида углерода и

метана в приземном воздухе [Baranov et al., 2000]. С 2015 г. в НПО “Тайфун” введен в эксплуатацию газоаналитический комплекс МР-32/МГС, и начаты регулярные измерения метана, углекислого газа, закиси азота (N_2O) и окиси углерода (CO) в пробах приземного воздуха, а также общее содержание в столбе атмосферы перечисленных компонентов, включая дополнительно водяной пар (H_2O) и озон (O_3) [Visheratin et al., 2021].

В настоящей статье представлено описание комплекса аппаратуры для мониторинга газового состава атмосферы МР-32/МГС, а также результаты измерений приземных концентраций диоксида углерода и метана в 1998–2021 гг. Более подробно, с использованием кросс-корреляционного вейвлетного анализа и других методов, рассмотрены сезонная и долговременная изменчивость и взаимосвязь между приземными и средними в толще атмосферы концентрациями углекислого газа и метана в период с 2015 по 2021 гг.

2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Спектрометрический комплекс МР-32/МГС

Общий вид комплекса аппаратуры МР-32/МГС показан на рис. 1. Комплекс предназначен для мониторинга вариаций малых газовых составляющих (МГС) атмосферы и используется в двух режимах:

- режим регистрации спектров пропускания пробами воздуха в оптической многоходовой кювете;
- режим регистрации спектров поглощения солнечного излучения атмосферой.

Для перехода от режима измерений концентраций газов в приземном слое к измерениям общего содержания газов в столбе атмосферы изменяется положение подвижных зеркал (8), расположенных внутри Фурье-спектрометра ФСМ 2203 (разработка ООО “Инфраспек”, [Infraspek, 2021]). Спектральный диапазон канала регистрации прошедшего через кювету излучения $1700\text{--}5000\text{ см}^{-1}$, канала регистрации солнечного излучения $800\text{--}7700\text{ см}^{-1}$, максимальная разность хода в интерферометре 41 мм, аподизация Нортон–Бир слабая. Спектральная ширина инструментального контура на уровне 50% высоты $0.12\text{--}0.15\text{ см}^{-1}$, предел допустимой погрешности измерений интенсивности солнечного излучения и излучения искусственного источника (глобар) не более 3.0%.

Многоходовая оптическая кювета (КГ40) [Infraspek, 2021] обеспечивает получение поглощающих слоев газа толщиной до 40 м. Технологическая система осуществляет вакуумирование и заполнение кюветы воздухом от пробоотборника,

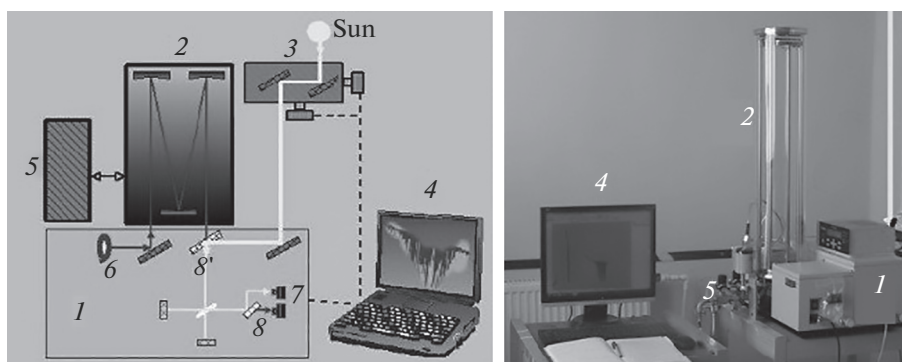


Рис. 1. Блок-схема комплекса МР-32/МГС и его общий вид. 1 – спектрометр ФСМ 2203, 2 – кювета КГ40, 3 – солнцеследящая система ССС-КГМА-С, 4 – управляющий компьютер, 5 – система откачки и заполнения кюветы, 6 – глобар, 7 – приемники излучения, 8 – перемещаемые зеркала.

расположенного на высоте 8 м от земной поверхности. В случае измерений общего содержания, солнцеследящая система ССС-КГМА-С, расположенная на крыше здания, сканирует положение Солнца и направляет во входную апертуру спектрометра поток солнечного излучения диаметром 80 мм. Скорость пространственного сканирования по азимуту и углу места в режиме слежения от 0.25 до 2.5 угловых минут/с. Абсолютная погрешность точного наведения на Солнце и последующего слежения за Солнцем не более 2 угловых минут. Одно измерение занимает 2.5 минуты, в течение которых записывается одна спектрограмма солнечного излучения.

2.2. Методика определения приземных концентраций

Методика измерений приземных концентраций углекислого газа и метана в период с 1998 по 2014 гг. приведена в работах [Baranov et al., 2000; Арефьев и др., 2004; Kashin, 2013]. Концентрации CH_4 и CO_2 в пробах воздуха определялись по ИК-спектрам поглощения, полученным с помощью Фурье-спектрометров Perkin-Elmer 1720 или Bruker IFS-113V. Разработанная и изготовленная в НПО “Тайфун” кювета обеспечивала поглощающий слой 30 м при базовой длине 1 м. Для определения концентраций CO_2 использовался спектральный интервал 2220–2280, для CH_4 – интервал 2940–3110 cm^{-1} . При систематической погрешности менее 2% случайная погрешность составляла 30 ppb для CH_4 и 2 ppm для CO_2 .

Методика измерений приземных концентраций углекислого газа и метана комплексом МР-32/МГС в основном аналогична использованной ранее [Baranov et al., 2000; Арефьев и др., 2004; Kashin, 2013]. Пропускание рассчитывается как отношение спектра интенсивности излучения, прошедшего через кювету с поглощающим

слоем 40 м, к усредненному спектру интенсивности излучения, прошедшего через вакуумированную кювету до и после забора пробы. Остаточное давление в вакуумированной кювете составляет менее 0.5 мб. Одновременно регистрируется температура внутри и вне кюветы. Один цикл измерения составляет около 20 минут.

Разработанные ранее программы адаптированы применительно к спектральному разрешению и шагу спектрограммы ФСМ 2203, уточнены параметры аппаратной функции, сделаны оценки реального спектрального разрешения и качества интерферограмм. Рабочие спектральные интервалы выбраны на основе анализа полос поглощения CO_2 и CH_4 . Основные критерии – степень перекрытия линий поглощения определяемых и мешающих газов при максимально возможных вариациях концентраций измеряемых газов и длине оптического пути 40 м. Для измерений CO_2 выбраны микроокна 2217.3–2234.5 и 2242.2–2249.1 cm^{-1} , а для измерений CH_4 использовались микроокна 2946.93–2949.28; 2956.81–2959.52; 2967.48–2970.07; 3014.37–3020.15; 3037.69–3039.38; 3054.44–3058.84; 3075.59–3078.79; 3085.00–3087.83; 3103.62–3105.49 cm^{-1} . Концентрация основного мешающего газа (H_2O) определяется в интервалах 2965–2967 и 3024–3028 cm^{-1} и используется в качестве первого приближения при расчете концентраций CO_2 и CH_4 . Стандартное отклонение измеренного спектра от рассчитанного по параметрам спектральных линий HITRAN 2012 [Rothman, 2013] минимизировалось попеременным варьированием концентраций CO_2 , CH_4 и водяного пара. Величины их концентраций, полученные при наилучшем согласии экспериментального и расчетного спектров, принимались за результат измерения.

Для оценки систематических погрешностей проведен ряд калибровочных измерений концентраций газов в многоходовой кювете. Для этого использовались баллоны со стандартными смеша-

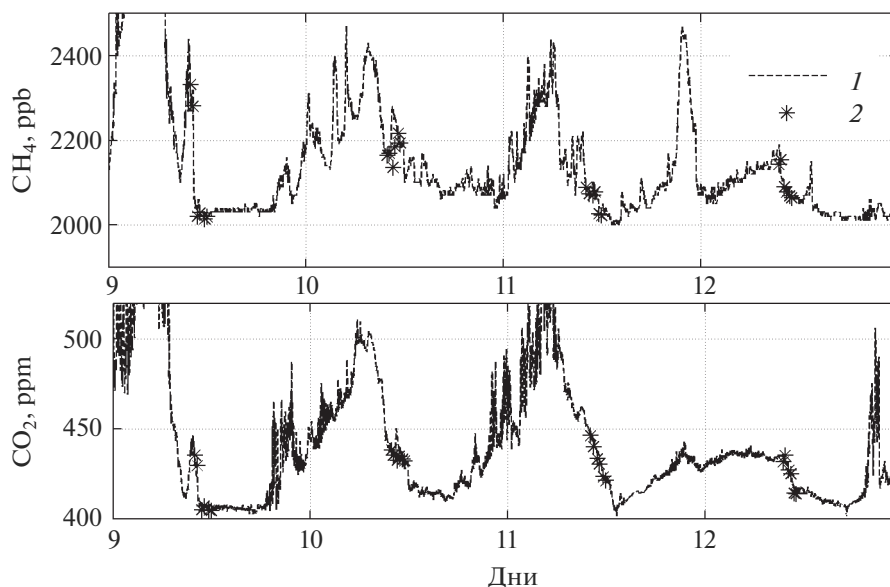


Рис. 2. Вариации приземных концентраций углекислого газа и метана 9–12 августа 2021 г. 1 – Picarro G2311-f, 2 – MP-32/MGC.

ми ФГУП ВНИИМ им. Менделеева с погрешностью отношения смеси CO_2 3–4%, CH_4 4–5%. В конце 2018 г. была проведена поверка этих баллонов в Лаборатории мониторинга малых газовых компонент атмосферы ГГО им А.И. Воейкова, что позволило снизить погрешность калибровочных смесей до 0.02%. В 2021 г. были проведены совместные измерения CO_2 и CH_4 в приземном слое атмосферы приборами MP-32/MGC и Picarro G2311-f. Принцип действия Picarro G2311-f основан на методе CRDS (cavity ring-down spectroscopy) с использованием полупроводникового ИК лазера и газовой кюветы с эффективной длиной пути лучей более километра [Chen et al., 2010]. Результаты сопоставления в качестве примера приведены на рис. 2 для периода с 9 по 12 августа 2021 г. Расхождение между совпадающими по времени измерениями MP-32/MGC и Picarro G2311-f менее 40 ppb для CH_4 и менее 2 ppm для CO_2 .

По результатам измерений калибровочных смесей систематическая погрешность определения CH_4 составляет менее 2%, а CO_2 менее 1%. Основной вклад в систематическую погрешность вносит температурный дрейф. Случайная погрешность оценивалась при повторных анализах одной и той же калибровочной смеси и равна 1.5 и 0.5% для CH_4 и CO_2 соответственно.

2.3. Методика определения средних по высоте концентраций

Предварительный анализ спектров солнечного излучения показал, что узкие спектральные

интервалы в средней инфракрасной области, используемые на станциях NDACC [Ostler et al., 2014; Buschmann et al., 2016], не вполне подходят для определения общего содержания газов прибором MP-32/MGC. Это связано с тем, что спектральное разрешение спектрометра ФСМ 2203 значительно ниже, чем у приборов Bruker IFS-125. Поэтому поглощение в центрах линий оказывается меньшим, а из-за большей полуширины линий происходит перекрытие с соседними спектральными линиями. По мере накопления данных измерений MP-32/MGC в 2016–2018 гг. были проведены сравнительные расчеты общего содержания CH_4 и CO_2 в различных спектральных интервалах. При выборе узких спектральных интервалов (микроокон) общей проблемой является перекрытие линий поглощения определяемых и мешающих газов, а также влияние на структуру спектров водяного пара, содержание которого существенно меняется с сезоном. В настоящей работе приведены результаты вычислений средних по высоте концентраций CH_4 и CO_2 для широких спектральных интервалов 5897–6145 и 6173–6390 cm^{-1} , используемых на станциях TCCON [Ostler et al., 2014; Buschmann et al., 2016] и COCCON [Frey et al., 2019]. Эти интервалы являются рабочими также для Фурье-спектрометра TANSO-FTS, входящего в состав GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite) на борту японского спутника “Ibuki” [GOSAT, 2021].

Вместе с развитием дистанционных методов определения вертикальных профилей и общего содержания атмосферных газов получили развитие

методы решения обратных задач, реализованные в таких программах как SFIT, GFIT, PROFIT9 [Тимофеев, 2016]. Для расчетов общего содержания газов нами использовался свободно распространяемый пакет программ SFIT4 V0.9.4.4 [SFIT4]. В качестве атласа спектральных линий был использован атлас HITRAN-2012 [Rothman et al., 2013], априорные среднеширотные профили температуры, давления и профилей газов заимствовались из [WACCAM, 2013]. В используемой версии SFIT4 при решении обратной задачи для определения общего содержания углекислого газа или метана восстанавливался вертикальный профиль этих газов (48 слоев, 0.02–120 км) и в дальнейшем проводилось суммирование. Итеративная процедура приближения экспериментальных и расчетных значений основана на алгоритме Левенберга–Марквардта. Переход от общего содержания газа в столбе атмосферы ($osGAZ$, молекул/см²) к его средней по высоте мольной концентрации ($xGAZ$, ppm, ppb), осуществлялась с учетом общего содержания водяного пара, т.е. данные измерений пересчитывались для “сухого” воздуха. Средняя по высоте мольная концентрация газа $xGAZ$ определяется делением общего содержания газа $osGAZ$ на общее содержание сухого воздуха $P_{св}$ [Buschmann et al., 2016]:

$$xGAZ = osGAZ / P_{св}. \quad (1)$$

Величина $P_{св}$ находится конвертированием приземного давления P в общее содержание столба воздуха при известной величине общего содержания водяного пара:

$$P_{св} = P / (m_{air}g) - (m_{H_2O} / m_{air}) osH_2O, \quad (2)$$

где P – приземное давление в Па,

m_{air} – молекулярная масса сухого воздуха (28.96×10^{-3} На кг/молекула),

m_{H_2O} – молекулярная масса водяного пара (18×10^{-3} На кг/молекула),

osH_2O – общее содержание в столбе атмосферы водяного пара (молекул/см²),

Na – число Авогадро (6.022×10^{23} молекул/моль),

g – ускорение силы тяжести в месте измерений.

Для вычислений общего содержания водяного пара был выбран интервал 4680–4710 см⁻¹, содержащий одиночную линию H₂O с волновым числом 4699 см⁻¹. В расчетах osH_2O учитывалось поглощение в “крыльях” линий N₂O и CH₄, а положение центра линии поглощения водяного пара использовалось также для предварительной оценки возможного смещения шкалы волновых линий спектрометра. При определении общего содержания CO₂ в анализ включались мешающие

газы CH₄ и H₂O, а при вычислениях CH₄ мешающими газами являлись CO₂ и H₂O. Для примера, на рис. 3а приведен дневной ход CO₂, CH₄ и H₂O для дневных безоблачных условий в течение 7 июля 2021 г., а на рис. 3б показаны измеренные солнечные спектры и разность между измеренными и рассчитанными спектрами в полдень. На рис. 3а для всех газов заметен тренд, исключение которого дает значения стандартных отклонений 1.1 ppm, 3.9 ppb и 0.03 г/см² для xCO_2 , xCH_4 и osH_2O соответственно. Полученные оценки характеризуют случайную погрешность среднедневных величин. Аналогичные оценки для других сезонов из-за погодных условий основаны на более коротких сериях измерений и в среднем дают величины погрешности среднедневных значений для углекислого газа 0.7% (~3 ppm) и метана 1.6% (~30 ppb).

В результате работы программы SFIT для каждого измерения вычисляются отношение сигнал/шум (SNR) и число степеней свободы (DOF). Для спектров, представленных на рис. 3б, значения SNR и DOF для CO₂ и CH₄ примерно соответствуют средним значениям в летний период. Отношение сигнал/шум испытывает значительную изменчивость и растет в зимнее время, что связано с ростом оптического пути при больших зенитных углах. Величины $(1/SNR)^2$ обычно используются для оценки случайной погрешности (измерительного шума) единичного измерения [Takeda et al., 2021]. Для значений SNR из рис. 3б расчет случайной ошибки единичного измерения дает величины 1.1% для CO₂ и 1.9% для CH₄. Систематические ошибки, связанные с неточностями спектроскопических параметров, составляют для CO₂ 2.9% (~12 ppm) и для CH₄ 6.6% (~125 ppb). Для расчетов систематических ошибок были взяты максимальные значения погрешностей интенсивностей и полуширин линий из [Rothman et al., 2013].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Концентрации CH₄ и CO₂ в приземном слое в 1998–2021 гг.

Для расположенной в центре ЕТР ст. “Обнинск” общей тенденцией является рост парниковых газов в приземном слое с сезонными минимумами в летний период и максимумами – в зимний [Арефьев и др. 2014; Арефьев и др. 2015]. В течение суток максимумы концентрации метана и углекислого газа наблюдаются обычно в утренние часы. Эффект накопления усиливается в те дни, когда в ночное время суток при отсутствии конвективных потоков воздуха возникает инверсионный температурный слой, что приводит к повышенным концентрациям метана и углекис-

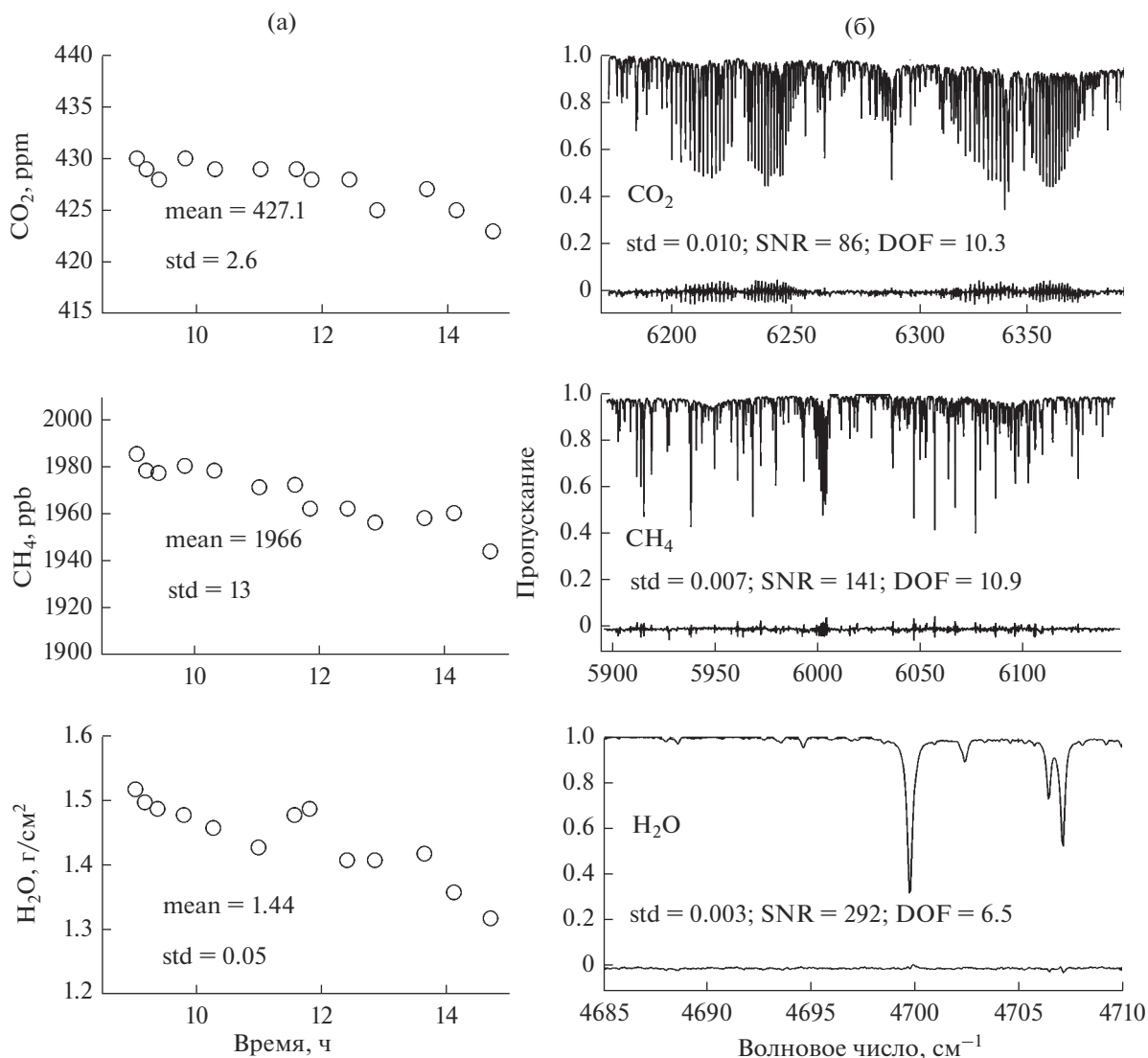


Рис. 3. Результаты измерений 7 июля 2021 г. средних по высоте концентраций $x\text{CO}_2$, $x\text{CH}_4$ и общего содержания osH_2O . (а) – внутрисуточный ход, приведены средние за день (mean) значения и их стандартное отклонение (std), (б) – атмосферные солнечные спектры и разность между измеренными и рассчитанными спектрами. Приведены также стандартные отклонения разности измеренных и рассчитанных спектров, отношение сигнал/шум (SNR) и число степеней свободы (DOF).

лого газа и суточному ходу с минимумом в дневное время (см. в качестве примера рис. 2). В период наблюдений иногда регистрировались аномально высокие концентрации CH_4 , обычно им сопутствовали также повышенные концентрации CO_2 и других измеряемых компонентов (CO , N_2O), что указывает на перенос загрязненных масс воздуха от удаленных источников. Например, в 2021 г. значительные концентрации метана (2500–4000 ppb), углекислого газа (470–500 ppm) и окиси углерода (более 500 ppb) отмечались 15–19 января. Расчеты обратных траекторий с помощью модели [HYSPLIT, 2021] показали, что воздушные массы в этот период пришли преимуще-

ственно с северо-восточного направления, возможно, из района Москвы.

Динамика многолетней изменчивости средних годовых концентраций CO_2 и CH_4 и усредненный за 1998–2021 гг. сезонный ход приведены на рис. 4 с оценкой стандартных отклонений результатов измерений. Небольшой отрицательный тренд CH_4 , наблюдавшийся в 1998–2007 гг., в дальнейшем сменился положительным трендом (рис. 4а). Рост концентрации метана после 2007 г., хотя и имеет региональные особенности [Ракитин и др. 2017; Rakitin, et al., 2020], но носит глобальный характер [WMO, 2021]. Причины, приведшие к изменению тренда метана, в ряде работ

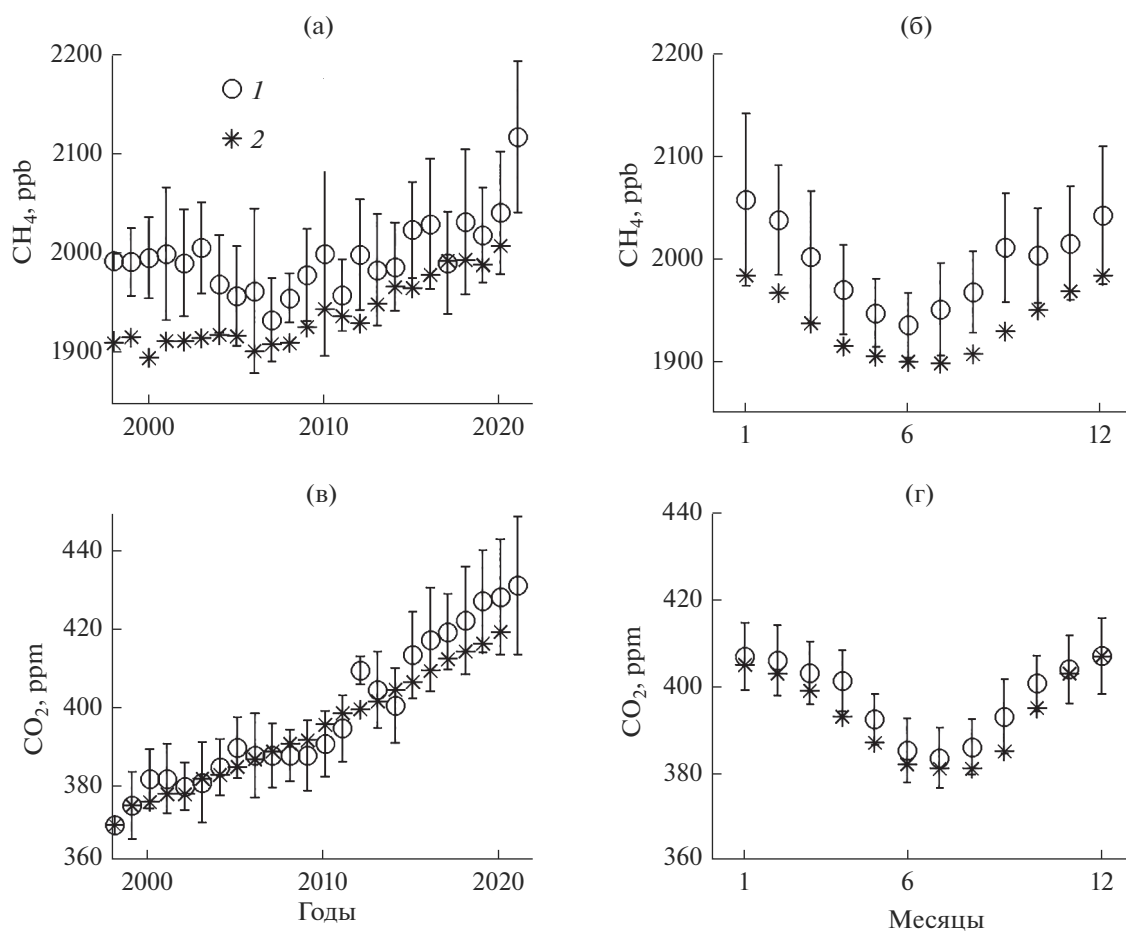


Рис. 4. Вариации средних годовых значений CH_4 (а), CO_2 (в) в приземном слое атмосферы и средний сезонный ход (б, г). 1 – Обнинск, 2 – Хегихатсал.

объясняются влиянием глобального потепления на рост эмиссии метана на Арктическом континентальном шельфе, см. например, [Dlugokencky et al., 2011]. Некоторые авторы связывают начавшийся в 2007 г. рост метана с увеличением темпов добычи сланцевого газа в Северной Америке (с 2005 по 2015 гг. производство сланцевого газа выросло в 14 раз, подробнее см. [Howarth, 2019]).

Концентрация углекислого газа за время наблюдений также значительно возросла (рис. 4в). Увеличение концентрации CO_2 на ст. Обнинск в процентном отношении (0.65% в год) в полтора раза превосходит наблюдавшийся с 2007 г. рост CH_4 (0.42% в год). Для примера, на рис. 4 представлены также данные станции мониторинга парниковых газов Венгерской метеорологической службы HUN [ESRL, 2021]. Станция расположена в западной части Среднедунайской низменности вблизи селения Хегихатсал (46.57° N, 16.38° E) [Haszpra et al., 2019]. Выбор этой станции для сопоставления обусловлен тем, что Альпы на западе и Карпаты на востоке определяют

для этой станции преимущественно северное и южное направление ветров при небольшом влиянии местных сельскохозяйственных источников. Также, как и для ст. Обнинск, максимальные значения концентрации метана и углекислого газа на станции Хегихатсал приходятся на зимние месяцы, а минимальные на летние (рис. 4б, 4г). Амплитуда сезонного хода метана на станции Хегихатсал сравнима с амплитудой вариаций на ст. Обнинск, хотя абсолютные значения ниже в среднем на 70 ppb. Для углекислого газа сезонные вариации на станциях Обнинск и Хегихатсал практически совпадают, а тренды, амплитуда колебаний и среднее значение концентрации CO_2 на этих станциях показывают достаточно хорошее согласие (табл. 1).

В табл. 1 дополнительно приведены тренды метана для периода роста с 2007 г. Для сравнения, глобально усредненные тренды в период с 2007 по 2020 гг., рассчитанные по данным [ESRL, 2021], составляют 7.4 ± 2.1 ppb/год и 2.0 ± 0.4 ppm/год для метана и углекислого газа соответственно.

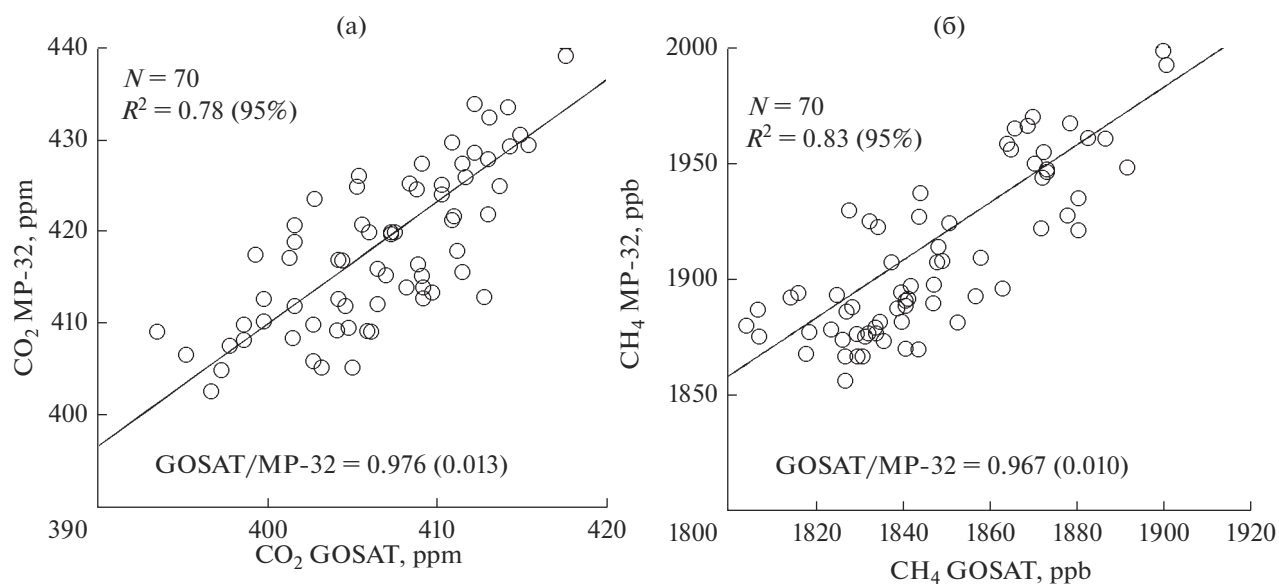


Рис. 5. Сопоставление наземных измерений $x\text{CO}_2$ (а) и $x\text{CH}_4$ (б) на ст. Обнинск (55.11N, 36.60E) прибором MP-32/МГС и данных GOSAT, усредненных для ячейки $5^\circ \times 5^\circ$. На рисунке приведено число совпадающих измерений (N), коэффициент корреляции (R^2), отношение средних значений GOSAT/MP-32 и стандартное отклонение (в скобках) для 95% доверительного интервала.

3.2. Средние по высоте концентрации метана и углекислого газа в 2015–2021 гг.

3.2.1. Сопоставление со спутниковыми данными GOSAT

GOSAT (Greenhouse Gases Observing Satellite) является первым спутником, предназначенным для наблюдения за парниковыми газами из космоса. С 2009 г. GOSAT проводит глобальные наблюдения за CO_2 , CH_4 и H_2O с пространственным разрешением $\sim 10 \text{ км}^2$, временем пересечения экватора около 13:00 по местному времени и 3-дневным циклом повторения. Фурье-спектрометр TANSO-FTS на борту GOSAT измеряет коротковолновое инфракрасное излучение (SWIR), отраженное от поверхности Земли в полосах поглощения кислорода (12950–13200 см^{-1}), углекислого газа (6180–6380 см^{-1}) и метана (5900–6150 см^{-1}) со спектральным разрешением 0.2 см^{-1} . Точность

единичного измерения менее 3.5 ppm для $x\text{CO}_2$ и 15 ppb для $x\text{CH}_4$ [Yoshida et al., 2011; Kivimäki et al., 2019].

Первичные данные GOSAT (версия V02.xx) содержатся в [GOSAT, 2021]. Для формирования временных рядов $x\text{CO}_2$ и $x\text{CH}_4$ над наземными пунктами наблюдений обычно проводят пространственное усреднение данных GOSAT для ячеек $6^\circ \times 6^\circ$ и более [Kivimäki et al., 2019, Oshchepkov et al., 2013, Gavrilov et al., 2014]. Нами были проанализированы 3 варианта усреднения для ячеек $3^\circ \times 3^\circ$, $5^\circ \times 5^\circ$, $10^\circ \times 10^\circ$. При размерах ячеек меньших $5^\circ \times 5^\circ$ число совпадающих значений в интервале ± 1 час относительно времени пролета спутника становится малым, и из сравнения могут выпадать целые сезоны. Сопоставление с данными GOSAT для области $5^\circ \times 5^\circ$, приведено на рис. 5.

Таблица 1. Коэффициенты линейного тренда, амплитуды колебаний и средние значения (в скобках) приземных концентраций метана и углекислого газа

Станция/годы	Тренд CH_4		Тренд CO_2	Амплитуда (Среднее)	
	ppb/год		ppm/год	CH_4 , ppb	CO_2 , ppm
	1998–2020	2007–2020	1998–2020	1998–2020	1998–2020
Обнинск	2.8 ± 1.1	8.3 ± 2.6	2.6 ± 0.6	49 (1997)	11 (397)
Хегихатсал	4.6 ± 1.0	7.5 ± 2.1	2.2 ± 0.5	43 (1940)	13 (393)

Таблица 2. Коэффициенты линейного тренда, амплитуды колебаний и средние значения (в скобках) концентраций xCH_4 и xCO_2 за период 2016–2020 гг.

Станция	Тренд xCH_4	Тренд xCO_2	Амплитуда (Среднее)	
	ppb/год	ppm/год	xCH_4 , ppb	xCO_2 , ppm
Обнинск 55.11N 36.60E	12.5 ± 1.9	2.3 ± 0.5	11.5 (1843)	5.6 (409)
Карлсруэ 49.10N 8.44E	10.2 ± 1.5	2.2 ± 0.3	8.8 (1842)	3.3 (408)
Бремен 53.10N 8.85E	10.7 ± 1.6	2.4 ± 0.4	8.0 (1845)	2.5 (408)
Орлеан 47.97N 2.11E	9.8 ± 1.5	2.2 ± 0.4	10.8 (1838)	3.2 (407)
Париж 48.85N 2.36E	10.0 ± 1.5	2.0 ± 0.4	8.9 (1843)	3.5 (408)
GOSAT (Обнинск, $5^\circ \times 5^\circ$).	10.5 ± 1.4	2.3 ± 0.3	8.0 (1846)	3.6 (406)

Сравнение данных наземных и спутниковых измерений xCH_4 и xCO_2 показало, что результаты измерений на ст. Обнинск систематически завышены. Отношения средних значений GOSAT/MP-32 для ячеек $5^\circ \times 5^\circ$ и $10^\circ \times 10^\circ$ в пределах погрешности совпадают и в среднем составляют 0.98 ± 0.01 и 0.97 ± 0.01 для xCO_2 и xCH_4 соответственно. Для компенсации систематического расхождения и привязки данных MP-32/МГС к шкале GOSAT, нами были введены поправочные коэффициенты, равные 0.98 для углекислого газа и 0.97 для метана. Следует отметить, что введение систематических поправок не сказывается на величинах трендов и амплитуде годового хода, также как и на результатах спектрального или кросс-корреляционного анализа.

3.2.2. Сопоставление с данными измерений на станциях TCCON

Среднемесячные значения xCH_4 и xCO_2 , полученные с помощью прибора MP-32/МГС в 2015–2021 гг., были сопоставлены со среднемесячными данными станций TCCON. Для сравнения были использованы данные европейских станций Карлсруэ, Бремен, Орлеан и Париж, расположенных ниже 200 м над уровнем моря [TCCON, 2021]. Поскольку не для всех станций имеются данные за 2021 г., параметры сопоставляемых рядов – линейный тренд, амплитуда вариаций и среднее значение приведены в табл. 2 за одинаковый период с января 2016 по декабрь 2020 г.

Из табл. 2 следует, что результаты измерений на ст. Обнинск за анализируемый период доста-

точно хорошо согласуются с наземными наблюдениями на станциях TCCON и дополнительно приведенными в табл. 2 данными GOSAT. Коэффициенты корреляции между измерениями на ст. Обнинск и станциях TCCON превышают 0.84 для метана и 0.73 для углекислого газа при значимости, превышающей уровень 2σ .

Среднемесячные временные ряды xCH_4 и xCO_2 за 2015–2021 гг. по данным ст. Обнинск и GOSAT, а также по данным ст. Карлсруэ, для которой результаты измерений за 2021 г. были опубликованы в [Hase et al., 2017], приведены на рис. 6а, 6в, а средний сезонный ход за время наблюдений – на рис. 6б, 6г. Экстремумы сезонного хода xCH_4 и xCO_2 по данным ст. Обнинск, GOSAT и ст. Карлсруэ совпадают, при этом амплитуда сезонных вариаций на ст. Обнинск немного выше. В 2021 г. концентрации углекислого газа и метана на ст. Обнинск выше данных GOSAT и ст. Карлсруэ, особенно это заметно для метана в октябре–ноябре 2021 г. В осенне-зимний период измерения немногочисленны и зачастую проводятся при больших зенитных углах Солнца. В частности, в октябре 2021 г. повышенные значения углекислого газа и метана были, вероятно, обусловлены резкой сменой погодных условий. Если с 6 по 8 октября давление составляло 764–765 мм рт. ст., влажность 40–50%, то 11 октября, при сохранении ясной погоды, давление упало до 740 мм рт. ст., влажность повысилась до 97%, а температура понизилась на 10°C . Вероятно, реальные профили метеопараметров в этот период существенно отличались от априорных, что могло привести к завышенным расчетным значениям xCH_4 и xCO_2 . На данном этапе иссле-

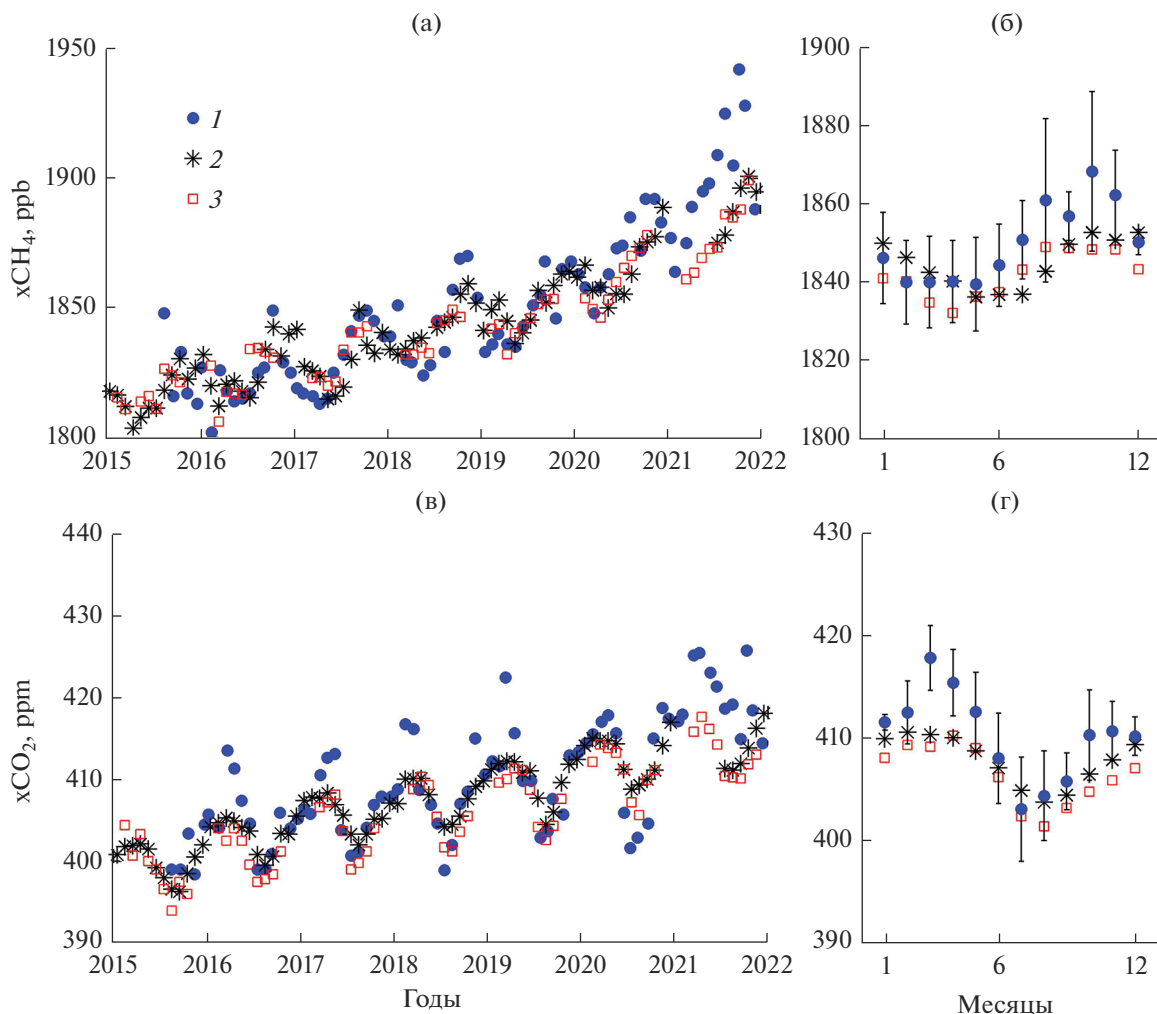


Рис. 6. Вариации среднемесячных значений $x\text{CH}_4$ (а), $x\text{CO}_2$ (в) в толще атмосферы и средний сезонный ход (б, г) за 2015–2021 гг. 1 – Обнинск, 2 – Карлсруэ, 3 – GOSAT (Обнинск, усреднение $5^\circ \times 5^\circ$).

дований результаты измерений в 2021 г. являются предварительными, более детальный анализ будет темой дальнейших работ.

3.3. Корреляционные связи и фазовые соотношения между приземными и средними в толще концентрациями

Измерения концентраций метана и углекислого газа в приземном слое и в толще атмосферы на ст. Обнинск проводятся практически одновременно. Это позволяет оценить взаимосвязи между приземными и средними в толще концентрациями и провести сравнительный анализ сезонной и долговременной изменчивости, а также сделать оценки возможного влияния местных источников или переноса из других регионов. Для сокращения мы в дальнейшем будем использовать обозначения $g\text{CH}_4$ и $g\text{CO}_2$ для приземных, а

$x\text{CH}_4$ и $x\text{CO}_2$ для средних по высоте молярных концентраций.

Рассмотрим динамику корреляционных связей и фазовые соотношения $g\text{CH}_4$ и $g\text{CO}_2$, $x\text{CH}_4$ и $x\text{CO}_2$ более подробно с помощью кросс-корреляционного вейвлетного анализа [Grinsted et al., 2004]. Для этого предварительно все ряды были стандартизованы и удален линейный тренд. Кросс-корреляционный вейвлетный анализ между $g\text{CH}_4$ и $g\text{CO}_2$, $x\text{CH}_4$ и $x\text{CO}_2$ (вейвлетограммы не приводятся) показал, что для приземных концентраций годовые вариации метана и углекислого газа происходят в фазе, а для средних по высоте концентраций почти в противофазе, со сдвигом фазы 4–5 мес. Этот сдвиг фаз нашел отражение и в корреляционных связях между $g\text{CH}_4$ и $x\text{CH}_4$, $g\text{CO}_2$ и $x\text{CO}_2$ (рис. 7). Значимые (доверительный интервал более 95%) корреляции характерны только для годовой гармоник. Высокий уровень значи-

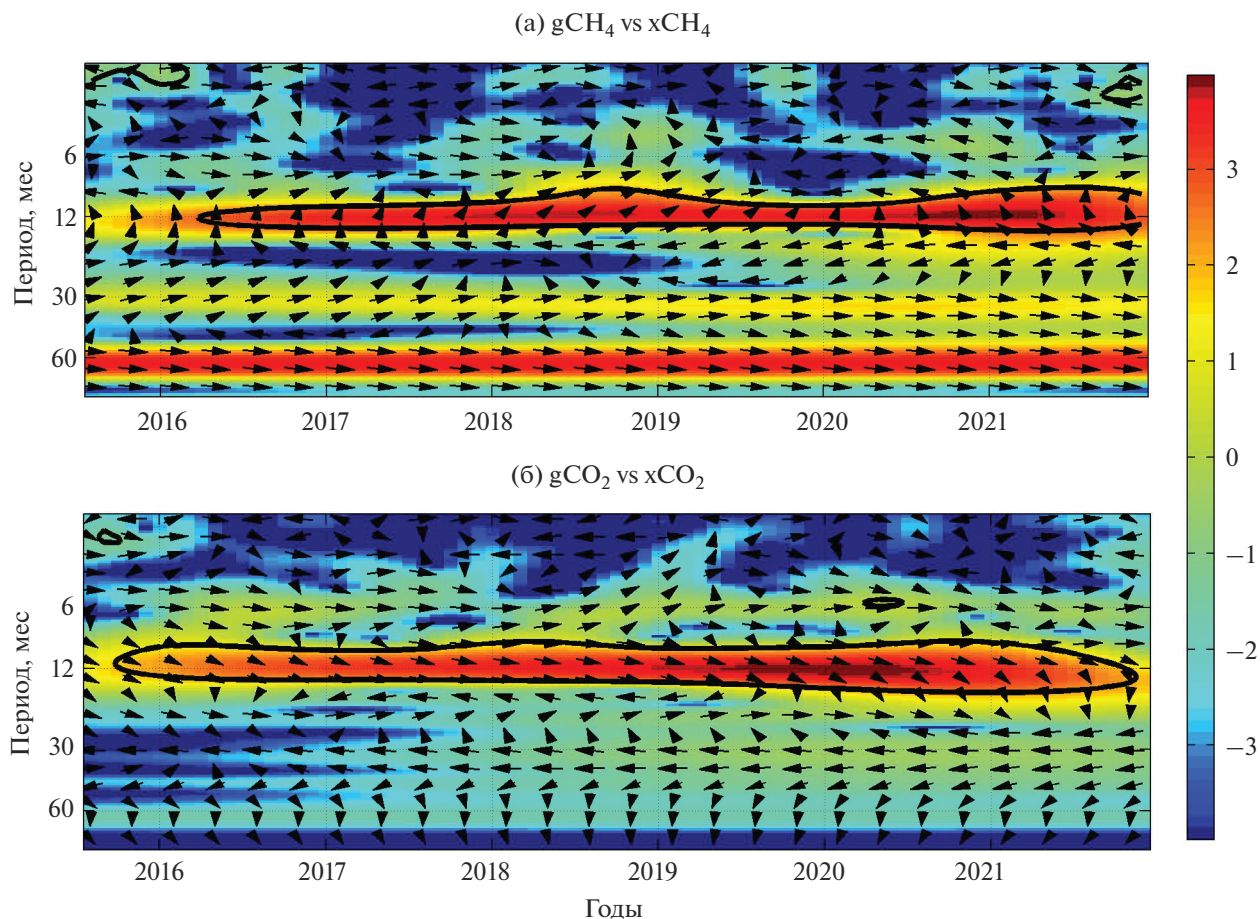


Рис. 7. Кросс-корреляционная вейвлетограмма среднемесячных значений $g\text{CH}_4$ и $x\text{CH}_4$ (а), $g\text{CO}_2$ и $x\text{CO}_2$ (б) за 2015–2021 гг., ст. Обнинск. Цветовая шкала в отн. ед. Значения больше 2.5 отн. ед. соответствуют доверительному интервалу 65%, более 3 отн. ед. — доверительному интервалу 95% (выделен жирной линией). Направления стрелок вправо соответствуют синхронности колебаний.

мости связан с тем, что по данным спектрального анализа (в статье не приводятся) амплитуда годовой гармоника более чем в два раза превосходит амплитуды других колебаний.

Фаза годовых вариаций $x\text{CH}_4$ опережает фазу годовых вариаций $g\text{CH}_4$ на 2–3 месяца (стрелки на рис. 7а направлены вверх или вправо и вверх). Аналогичный анализ, за более короткий интервал с 2017 по 2020 гг., проведенный для приземных [Kubistin et al., 2021] и средних по высоте [Hase et al., 2017] концентраций на ст. Карлсруэ, также показал небольшое опережение фазы годовых вариаций $x\text{CH}_4$ относительно $g\text{CH}_4$ в период 2017–2018 гг. Следует отметить, что для периодов колебаний больше 28 мес. вариации метана в приземном слое и в тропосфере происходят в основном в одной фазе (при “отбеливании” рядов, т.е. исключении сезонного хода, корреляции рядов $x\text{CH}_4$ и $g\text{CH}_4$ с периодами более 28 мес. становятся значимыми). Это, возможно, указывает на ведущую роль наземных источников метана во внутриго-

довых и годовых вариациях и сравнительно быстрое, в течение 2–3 лет, затухание короткопериодных приземных пульсаций в тропосфере. При этом фазовые соотношения между приземными и средними по высоте концентрациями метана для годовых вариаций и колебаний с периодами более 2.5 лет стабильны для всего анализируемого периода.

В случае углекислого газа годовые вариации $x\text{CO}_2$ отстают по фазе на 1–2 месяца от годовых вариаций $g\text{CO}_2$ (стрелки на рис. 7б направлены вправо и вниз). Аналогичные результаты получены при кросс-корреляционном вейвлетном анализе данных ст. Карлсруэ. Возможно, стабильные фазовые соотношения имеются также в области квазидвухлетних колебаний, для которых, судя по рис. 7б, вариации $g\text{CO}_2$ и $x\text{CO}_2$ противофазны. В целом, представляется заслуживающим внимания анализ фазовых соотношений приземных и средних по высоте концентраций CH_4 и CO_2 на основе более длительных измерений.

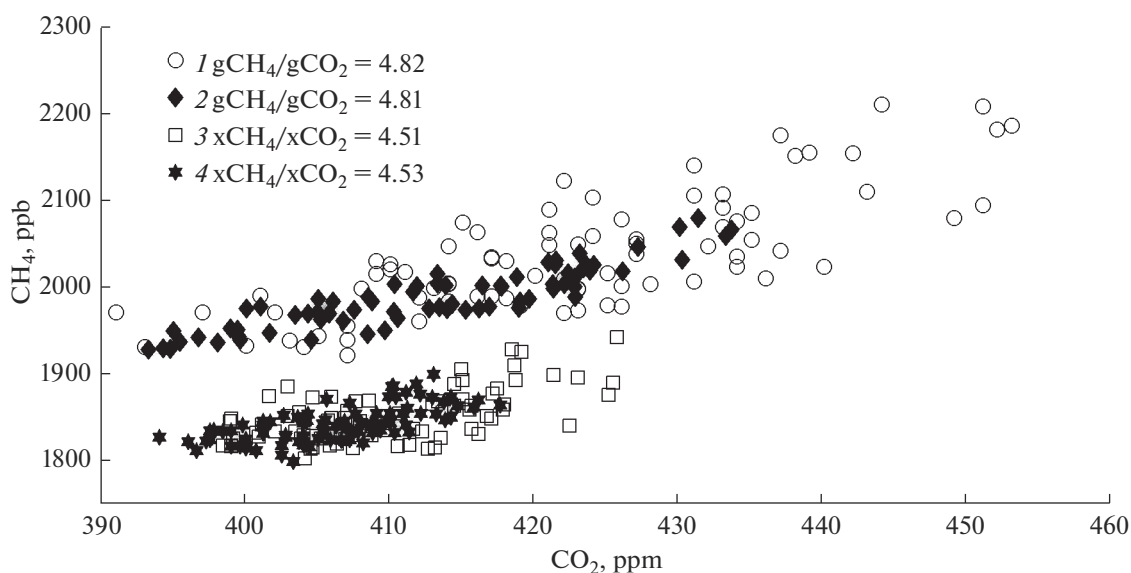


Рис. 8. Регрессия среднемесячных значений CH_4 на CO_2 . 1 – Обнинск, приземные концентрации, 2 – Хегихатсал, приземные концентрации, 3 – Обнинск, средние по высоте концентрации, 4 – GOSAT (Обнинск, усреднение $5^\circ \times 5^\circ$), средние по высоте концентрации. На рисунке приведены также числовые значения коэффициентов регрессии (доверительная вероятность более 95%).

3.4. Отношение концентраций CH_4/CO_2 в приземном слое и в толще атмосферы

Одним из методов оценки антропогенных эмиссий метана и углекислого газа и их взаимосвязи является анализ изменчивости отношения CH_4/CO_2 (например [Tohjima et al., 2014; Wong et al., 2015; Ghasemifard et al., 2019] и цитируемая литература). При этом исходят из предположения, что источники и стоки наблюдаемых в данном месте вариаций CO_2 и CH_4 могут быть достаточно удалены, а соотношение CH_4/CO_2 используется для фильтрации наблюдаемых данных, на которые, возможно, влияют также местные источники – стоки. Корреляция внутри и межгодовых вариаций gCH_4 и gCO_2 отмечалась ранее в ряде работ, например в [Yoshida et al., 2011] показано, что для различных сезонов коэффициенты регрессии CH_4/CO_2 для Европейского региона варьируют от 4.7 до 15.6.

Регрессии среднемесячных значений $\text{gCH}_4/\text{gCO}_2$ и средних по высоте отношений концентраций $\text{xCH}_4/\text{xCO}_2$ представлены на рис. 8. По данным ст. Обнинск наблюдается более широкий диапазон вариаций $\text{gCH}_4/\text{gCO}_2$ сравнительно с данными ст. Хегихатсал, Венгрия. При этом обращает на себя внимание совпадение коэффициентов регрессии. Это, вероятно, связано с тем, что большое время жизни метана и углекислого газа приводит к эффективному перемешиванию в пограничном слое атмосферы и наблюдаемые на ст. Хегихатсал и Обнинск вариации приземных кон-

центраций возможно обусловлены эмиссией удаленного общего источника.

Коэффициенты регрессии для средних по высоте концентраций на ст. Обнинск и по данным GOSAT меньше на 6%. Причины различия могут быть связаны как с относительным ростом тропосферного углекислого газа, так и, что более вероятно, с относительным уменьшением тропосферного метана, и требуют дальнейшего изучения. Учитывая выводы работы [Howarth, 2019] о масштабной интенсификации добычи сланцевого газа в США и Канаде, как о возможной причине роста концентрации метана в период после 2007 г., представляет интерес анализ более обширного материала, охватывающего средние широты всего Северного полушария, с включением в анализ пространственно-временных вариаций отношений CO_2/CO , $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$, CH_4/CO и $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$.

3.5. Сезонные вариации в толще атмосферы и вблизи земной поверхности

Средние сезонные разности концентраций в приземном слое и в толще атмосферы за период с 2015 по 2021 г. на ст. Обнинск приведены на рис. 9. Наибольшие превышения приземных концентраций gCH_4 и gCO_2 над концентрациями в толще атмосферы наблюдаются в зимний период. В летний период для углекислого газа концентрации примерно совпадают, а для метана характерной чертой сезонного хода является

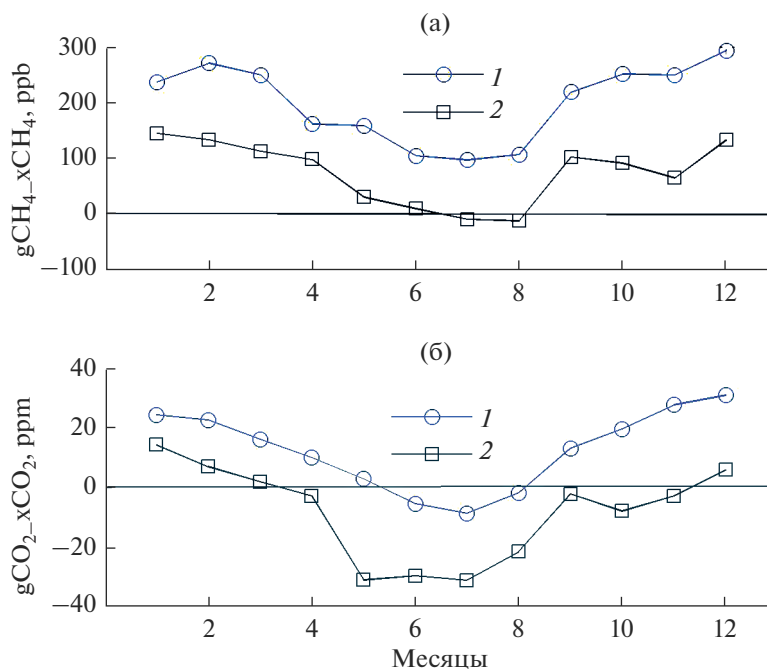


Рис. 9. Сезонный ход разности среднемесячных значений $gCH_4 - xCH_4$ (а) и $gCO_2 - xCO_2$ (б). 1 – усредненные с 2015 по 2021 гг. среднемесячные значения, 2 – среднемесячные значения для минимальных величин.

постоянное превышение приземных концентраций над средними концентрациями в толще атмосферы. Ранее, при анализе данных ст. Обнинск, для определения фоновой составляющей приземных концентраций использовался метод фильтрации данных с выделением минимальных внутрисуточных величин [Арефьев и др., 2014; Арефьев и др., 2015]. Аналогичный подход был использован в [Макарова и др., 2015] при анализе вариаций метана на станции Петергоф (СПбГУ). На рис. 9 квадратами показаны сезонные разности концентраций, полученные для минимальных величин. Обращает на себя внимание почти параллельный сдвиг разности $gCH_4 - xCH_4$ и $gCO_2 - xCO_2$ при переходе от средних к минимальным приземным концентрациям. Для метана минимальные приземные и средние по высоте концентрации в мае–августе совпадают в пределах 30 ppb, а в остальные месяцы превышение приземных концентраций сохраняется и составляет 70–150 ppb. Качественно это может означать, что для ст. Обнинск в холодное время года возрастает вклад местных источников метана, а в летнее время местные источники метана незначительны и регистрируются концентрации метана, определяемые средним переносом. Учитывая, что для ст. Обнинск основные направления ветров западные и юго-западные (до 40%) и южные (до 15%) [https://world-weather.ru], то воздушные массы в течение года в основном приходят из центральной и южной Европы.

В случае углекислого газа сезонный ход средних и минимальных значений разности $gCO_2 - xCO_2$ качественно такой же, как и для метана, однако, количественные показатели различаются. Превышение минимальных приземных концентраций над концентрациями в толще атмосферы (6–15 ppm) сохраняется только для декабря, января и февраля, а с мая по август xCO_2 больше gCO_2 на 20–30 ppm. Этот результат согласуется с анализом сезонных вариаций CO_2 в работе [Olsen, Randsen, 2004], где было показано, что для средних широт Северного полушария характерно падение амплитуды сезонных колебаний CO_2 с высотой, причем летом средние по высоте концентрации превышают приземные, а зимой и весной, в период роста эмиссии за счет сжигания топлива, xCO_2 ниже приземных концентраций.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений в приземном слое в период 1998–2021 гг. показали значительный рост концентраций углекислого газа и метана. Небольшой отрицательный тренд CH_4 , наблюдавшийся в 1998–2007 гг., в дальнейшем сменился положительным трендом. За период наблюдений концентрация метана выросла на 124 ppb, а углекислого газа на 62 ppm. Скорость роста концентрации CO_2 на ст. Обнинск в процентном отношении (0.65% в год) в полтора раза превосходит

наблюдавшийся с 2007 г. рост CH_4 (0.42% в год). Тренды, амплитуда колебаний и сезонный ход приземной концентрации метана и углекислого газа на ст. Обнинск хорошо согласуются с данными ст. Хегихатсал, Венгрия.

Сопоставление средних по высоте концентраций метана xCH_4 и углекислого газа xCO_2 со спутниковыми данными GOSAT показало, что для наземных наблюдений в холодное время года наблюдается небольшое систематическое превышение. Для привязки к данным GOSAT были введены поправочные коэффициенты, равные 0.97 для метана и 0.98 для углекислого газа. Тренды и средние значения по данным ст. Обнинск за сопоставимый период с 2016 по 2020 гг. достаточно хорошо согласуются с наземными наблюдениями на европейских станциях Бремен, Карлсруэ, Орлеан и Париж, при этом для ст. Обнинск несколько выше амплитуда годовых вариаций. Коэффициенты корреляции между измерениями на ст. Обнинск и на станциях TCCON превышают 0.84 и 0.73 для метана и углекислого газа соответственно.

Практически одновременные измерения прибором MP-32/МГС концентраций в приземном слое (gCH_4 и gCO_2) и в толще атмосферы (xCH_4 и xCO_2) позволили провести сравнительный анализ сезонной и долговременной изменчивости и оценить взаимосвязи между приземными и средними в толще концентрациями метана и углекислого газа. По результатам кросс-корреляционного вейвлетного анализа фаза годовых вариаций средних по высоте концентраций xCH_4 опережает фазу годовых вариаций приземных значений gCH_4 на 2–3 месяца, а вариации xCO_2 отстают по фазе от годовых вариаций gCO_2 на 1–2 месяца. Годовые вариации gCH_4 и gCO_2 проходят синхронно, а вариации xCH_4 и xCO_2 примерно в противофазе.

Для сезонного хода среднедневных приземных концентраций метана и углекислого газа характерно их превышение над средними концентрациями в толще атмосферы. В то же время, минимальные приземные концентрации углекислого газа в мае–августе ниже средних концентраций в толще атмосферы на 20–30 ppb, а превышение (6–15 ppb) сохраняется только для декабря, января и февраля. В период с мая по август минимальные приземные концентрации метана совпадают со средними концентрациями в толще атмосферы, в остальные месяцы их превышение составляет 70–150 ppb. Качественно это может означать, что для ст. Обнинск в летнее время местные источники метана и углекислого газа незначительны и регистрируются концентрации, определяемые адвективным переносом при преобладании западных и юго-западных ветров. В холодное

время года, вероятно, возрастает вклад местных источников за счет роста эмиссии при сжигании топлива.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Макарову М.В. и анонимного рецензента за внимательный анализ рукописи, способствовавший улучшению структуры и содержания работы. Авторы признательны за доступ к данным измерений в приземном слое и в толще атмосферы коллективам ученых KIT, Karlsruhe (German Meteorological Service), HUN, Хегихатсал (Венгерская метеорологическая служба), TCCON (<https://tcccon-wiki.caltech.edu/Main/DataUsePolicy>), GOSAT (National Institute for Environmental Studies, Japan), разработчикам модели HYSPLIT (NOAA's Air Resources Laboratory).

Авторы благодарят Арефьева В.Н. за внимание к работе. Один из авторов (ВКН) признателен Макаровой М.В. (СПбГУ) за консультации по использованию и адаптации пакета SFIT4. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-17-00210. Результаты измерений метана и углекислого газа на ст. Обнинск доступны на сайте ФГБУ “НПО “Тайфун” в разделе “Климатические наблюдения” (<https://www.rpatyphoon.ru/activities/climate-monitoring/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев В.Н., Дианов–Клоков В.И., Малков И.П. Полевой спектральный комплекс для исследований содержания в атмосфере загрязняющих газов // Труды ИЭМ. М.: Гидрометеиздат, 1978. Вып. 8(81). С. 73–78.
- Арефьев В.Н., Вишератин К.Н., Кашин Ф.В., Устинов В.П. Аппаратура для измерений спектроскопическим методом интегрального содержания газов в атмосфере // Труды ИЭМ. 1995. Вып. 25(160). С. 119–125.
- Арефьев В.Н., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л., Бугрим Г.И., Каменогородский Н.Е., Кашин Ф.В. Изменчивость содержания метана в приземном слое и в толще атмосферы // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2004. Т. 40. № 3. С. 403–409.
- Арефьев В.Н., Кашин Ф.В., Акименко Р.М., Баранов Ю.И., Бугрим Г.И., Вишератин К.Н., Кальсин А.В., Каменогородский Н.Е., Сизов Н.И., Устинов В.П., Упэнэк Л.Б. Исследования в области атмосферной спектроскопии // “Проблемы гидрологии и мониторинга окружающей среды”. Сб. науч. тр., Обнинск, 2010. С. 85–104.
- Арефьев В.Н., Каменогородский Н.Е., Кашин Ф.В., Шилкин А.В. Фоновая составляющая концентрации двуокиси углерода в приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 6. С. 655–662.
- Арефьев В.Н., Акименко Р.М., Кашин Ф.В., Упэнэк Л.Б. Фоновая составляющая концентрации метана в

- приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 6. С. 1–9.
- Дианов–Клоков В.И., Юрганов Л.Н. Измерения интегрального содержания примесей CO, CH₄ и N₂O в атмосфере // Изв. АН СССР. ФАО. 1982. Т. 18. № 7. С. 1159–1167.
- Кабанов Д.М., Сакерин С.М. Результаты исследований общего влагосодержания атмосферы методом оптической гигрометрии. Ч. 1. Анализ методики и результатов калибровки // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. № 06. С. 852–860.
- Кондратьев К.Я., Крапивин В.Ф. Моделирование глобального круговорота углерода. М.: Физматлит, 2004. 336 с.
- Макарова М.В., Кирнер О., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Имхасин Х.Х., Осипов С.И., Макаров Б.К. Годовой ход и долговременный тренд атмосферного метана в районе Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 4. С. 493–501.
- Мироненков А.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. Методика интерпретации инфракрасных спектров прямой солнечной радиации для определения общего содержания атмосферных газов // Изв. РАН, Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 2. С. 207–215.
- Ракитин В.С., Еланский Н.Ф., Панкратова Н.В., Скороход А.И., Джола А.В., Штабкин Ю.А., Ван Пусай, Ван Ген Чен, Васильева А.В., Макарова М.В., Гречко Е.И. Исследование трендов общего содержания CO и CH₄ над Евразией на основе анализа наземных и орбитальных спектроскопических измерений // Оптика атмосферы и океана. 2017. Т. 30. № 06. С. 449–456.
<https://doi.org/10.15372/AOO20170601>
- Тимофеев Ю.М. Исследование атмосферы Земли методом прозрачности. СПб.: Наука, 2016. 367 с.
- Шапков А.А., Броунштейн А.М., Жуков А.В., Привалов В.И., Фабер Е.В. Спектроскопические методики определения интегрального содержания CO, N₂O и CH₄ в вертикальном столбе атмосферы // Труды ГГО им. А.И. Воейкова. 1985. Вып. 496. С. 7–23.
- Baranov Yu.I., Baranova E.L., Bougrim G.I., Kashin F.V. Temporal variability of methane, carbon oxide and dioxide and dinitrogen oxide in surface air // Proc. SPIE. 2000. V. 4341. P. 438–442.
- Buschmann M., Deutscher N.M., Sherlock V., Palm M., Warneke T., Notholt J. Retrieval of xCO₂ from ground-based mid-infrared (NDACC) solar absorption spectra and comparison to TCCON // Atmos. Meas. Tech. 2016. V. 9. P. 577–585.
<https://doi.org/10.5194/amt-9-577-2016>
- Chen H., Winderlich J., Gerbig C., Hoefler A., Rella C.W., Crosson E.R., Van Pelt A.D., Steinbach J., Kolle O., Beck V., Daub B.C., Gottlieb E.W., Chow V.Y., Santoni G.W., Wofsy S.C. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique // Atmos. Meas. Tech. 2010. V. 3. P. 375–386.
- Dlugokencky E.J., Nisbet E.G., Fisher R., Lowry D. Global atmospheric methane: Budget, changes and dangers // Philos. Trans. R. Soc. A. 2011. V. 369. P. 2058–2072.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0341>
- Dlugokencky E.J., Mund J.W., Crotwell A.M., Crotwell M.J., Thoning K.W. Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968–2020, Version: 2021-07-30.
<https://doi.org/10.15138/wkgj-f215>
- ESRL, 2021. Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division, Carbon Cycle Greenhouse Gases, <http://www.esrl.noaa.gov/>.
- Frey M., Sha M.K., Hase F., Kiel M., Blumenstock T., Harig R., Surawicz G., Deutscher N.M., Shiomi K., Franklin J.E., Bösch H., Chen J., Grutter M., Ohyama H., Sun Y., Butz, A., Mengistu Tsidu G., Ene D., Wunch D., Cao Z., Garcia O., Ramonet M., Vogel F., Orphal J. Building the COllaborative Carbon Column Observing Network (COCCON): long-term stability and ensemble performance of the EM27/SUN Fourier transform spectrometer // Atmos. Meas. Tech. 2019. V. 12. P. 1513–1530.
<https://doi.org/10.5194/amt-12-1513-2019>
- Gavrilov N.M., Makarova M.V., Pobеровskii A.V., Timofeyev Yu.M. Comparisons of CH₄ ground-based FTIR measurements near Saint Petersburg with GOSAT observations // Atmos. Meas. Tech. 2014. V. 7. P. 1003–1010.
- Ghasemifard H., Vogel F.R., Yuan Y., Luepke M., Chen J., Ries L., Leuchner M., Schunk C., Noreen Vardag S., Menzel A. Pollution Events at the High-Altitude Mountain Site Zugspitze-Schneefernerhaus (2670 m a.s.l.), Germany // Atmosphere. 2019. V. 10(6). P. 330.
<https://doi.org/10.3390/atmos10060330>
- GOSAT, 2021. Greenhouse Gases Observing Satellite, <https://data2.gosat.nies.go.jp/>; https://www.gosat.nies.go.jp/en/about_2_observe.html
- Grinsted A., Moore J.C., Jevrejeva S. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series // Nonlin. Processes Geophys. 2004. № 11. P. 561–566.
<https://doi.org/10.5194/npg-11-561-2004>
- Hase F., Blumenstock T., Dohe S., Groß J., Kiel M. TCCON data from Karlsruhe, Germany, Release GGG2014R1. 2017.
<https://doi.org/10.14291/tcccon.ggg2020.karlsruhe01.R0>
- Haszpra L., Ferenczi Z., Barcza Z. Estimation of greenhouse gas emission factors based on observed covariance of CO₂, CH₄, N₂O and CO mole fractions // Environ. Sci. Eur. 2019. P. 31–95.
<https://doi.org/10.1186/s12302-019-0277-y>
- Howarth R.W. Ideas and perspectives: is shale gas a major driver of recent increase in global atmospheric methane? // Biogeosciences. 2019. V. 16. P. 3033–3046.
<https://doi.org/10.5194/bg-16-3033-2019>

- HYSPLIT, 2021. The Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model, <https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl>.
- Infraspek. 2021. <http://www.infraspek.ru/produktsiya/spektrometriyi/fsm-2203-2/>; <http://www.infraspek.ru/produktsiya/kyuvetyi/kyuvetyi-gazovyie/>.
- IPCC, 2021. Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 2021.
- Kashin F. Variations of CO₂ Mixing Ratios in the Air near the Ground in the European Territory of Russia // J. Environmental Science and Engineering A. 2013. V. 2. № 9. P. 531–536.
- Kivimäki E., Lindqvist H., Hakkarainen J., Laine M., Sussmann R., Tsuruta A., Detmers R., Deutscher N.M., Dlugokencky E.J., Hase F., Hasekamp O., Kivi R., Morino I., Notholt J., Pollard D.F., Roehl C., Schneider M., Sha M.K., Velazco V.A., Warneke T., Wunch D., Yoshida Y., Tamminen J. Evaluation and Analysis of the Seasonal Cycle and Variability of the Trend from GOSAT Methane Retrievals // Remote Sens. 2019. V. 11(7). P. 882. <https://doi.org/10.3390/rs11070882>
- Kubistin D., Plaß-Dülmer C., Arnold S., Lindauer M., Müller-Williams J. // ICOS RI, 2021. ICOS ATC CO Release, Karlsruhe (30.0 m), 2019-01-31–2021-01-31. https://hdl.handle.net/11676/717HG_GiOgS_u3-TEuXB6HkFO
- NOAA, 2021. <https://www.noaa.gov/news-release/increase-in-atmospheric-methane-set-another-record-during-2021>.
- Olsen S.C., Randerson J.T. Differences between surface and column atmospheric CO₂ and implications for carbon cycle research // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D02301. <https://doi.org/10.1029/2003JD003968>
- Oshchepkov S., Bril A., Yokota T., Yoshida Y., Blumenstock T., Deutscher N.M., Dohe S., Macatangay R., Morino I., Notholt J., Rettinger M., Petri C., Schneider M., Sussman R., Uchino O., Velazco V., Wunch D., Belikov D. Simultaneous retrieval of atmospheric CO₂ and light path modification from space-based spectroscopic observations of greenhouse gases: Methodology and application to GOSAT measurements over TCCON sites // Appl. Opt. 2013. V. 52. P. 1339–1350.
- Ostler A., Sussmann R., Rettinger M., Deutscher N.M., Dohe S., Hase F., Jones N., Palm M., Sinnhuber B.-M. Multistation intercomparison of column-averaged methane from NDACC and TCCON: impact of dynamical variability // Atmos. Meas. Tech. 2014. V. 7. P. 4081–4101. <https://doi.org/10.5194/amt-7-4081-2014>
- Rakitin V.S., Skorokhod A.I., Pankratova N.V., Shtabkin Yu.A., Rakitina A.V., Wang G., Vasilieva A.V., Makarova M.V., Wang P. Recent changes of atmospheric composition in background and urban Eurasian regions in XXI-th century // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2020. T. 606. № 1. P. 012048. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/606/1/012048>
- Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov I.E., Barbe A., Benner C.D. et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
- SFIT4. Version V0.9.4.4. The University Corporation for Atmospheric Research, <https://wiki.ucar.edu/display/sfit4>.
- Takeda M., Nakajima H., Murata I., Nagahama T., Morino I., Toon G.C., Weiss R.F., Mühle J., Krummel P.B., Fraser P.J., Wang H.-J. First ground-based Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer observations of HFC-23 at Rikubetsu, Japan, and Syowa Station, Antarctica // Atmos. Meas. Tech. 2021. V. 14. P. 5955–5976. <https://doi.org/10.5194/amt-14-5955-2021>
- TCCON, 2021. <https://tccodata.org/>; <https://tcccon-wiki.caltech.edu/Sites>.
- Tohjima Y., Kubo M., Minejima C., Mukai H., Tanimoto H., Ganshin A., Maksyutov S., Katsumata K., Machida T., Kita K. Temporal changes in the emissions of CH₄ and CO from China estimated from CH₄/CO₂ and CO/CO₂ correlations observed at Hateruma Island // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 1663–1677.
- Visheratin K.N., Baranova E.L., Bugrim G.I., Ivanov V.N., Krasnopeeva E.I., Sakhibgareev D.G., Ustinov V.P., Shilkin A.V., Baranov Yu.I., Kashin F.V. MR-32/MGS setup for monitoring gas composition of atmosphere // XXVII International Symposium “Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics”. 2021 July 05–09. Moscow. 2021. https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/27/presentation_13663.pdf.
- WACCAM, 2013. Whole Atmosphere Community Climate Model, <https://www2.acom.ucar.edu/gcm/waccm>; <ftp://acd.ucar.edu/user/jamesw/IRWG/2013/>.
- WDCGG, 2021 World Data Centre for Greenhouse Gases, <https://gaw.kishou.go.jp>.
- WMO, 2021. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020 // Greenhouse Gas Bulletin. No. 17, 25 October 2021.
- Wong K.W., Fu D., Pongetti T.J., Newman S., Kort E.A., Duran R., Hsu Y.-K., Miller C.E., Yung Y.L., Sander S.P. Mapping CH₄: CO₂ ratios in Los Angeles with CLARS-FTS from Mount Wilson, California // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 241–252. <https://doi.org/10.5194/acp-15-241-2015>
- Yoshida Y., Ota Y., Eguchi N., Kikuchi N., Nobuta K., Tran H., Morino I., Yokota T. Retrieval algorithm for CO₂ and CH₄ column abundances from short-wavelength infrared spectral observations by the Greenhouse gases observing satellite // Atmos. Meas. Tech. 2011. V. 4. P. 717–734. <https://doi.org/10.5194/amt-4-717-2011>

Variations in Surface Concentrations and Total Column of CO₂ and CH₄ in the Central Part of the European Territory of Russia

K. N. Visheratin^{1, *, **}, E. L. Baranova¹, G. I. Bugrim¹, V. N. Ivanov¹, E. I. Krasnopeeveva¹,
D. G. Sakhibgareev¹, V. P. Ustinov¹, and A. V. Shilkin^{1, 2}

¹Research and Production Association "Typhoon", Pobedy St., 4, Obninsk, 249038 Russia

²Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky Per., 3, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: kvisher@rpatyphoon.ru

**e-mail: kvisher@mail.ru

The results of measurements of surface concentrations and the total column of atmospheric carbon dioxide and methane at Obninsk station by the method of IR spectroscopy are presented. The description of the MR-32/MGC equipment for monitoring the gaseous composition of the atmosphere is given. Interannual and seasonal variations and trends in surface concentrations of CO₂ and CH₄ for 1998–2021 and total column for 2015–2021 are analyzed. According to the results of cross-correlation wavelet analysis, the phase of annual variations in the column-averaged CH₄ concentrations is ahead of the phase of surface variations by 2–3 months, and the variations in column-averaged CO₂ concentrations lag behind the phase of annual variations in surface values by 1–2 months. The minimum surface concentrations of methane in May–August coincide with the column-averaged concentrations, and for carbon dioxide in the same period they are lower by 20–30 ppm. In the winter months, the minimum surface concentrations of methane and carbon dioxide are higher than column-averaged values by 70–150 ppb and by 6–15 ppm consequently. The measurement results are compared with GOSAT and data from European ground stations.

Keywords: carbon dioxide, methane, surface concentrations, height-averaged concentrations, wavelet analysis, seasonal variations, trends