



28 июня – 5 июля

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
И ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ИЗМЕРЕНИЯМ, МОДЕЛИРОВАНИЮ И ИНФОРМАЦИОННЫМ СИСТЕМАМ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

enviromis

TOMSK

2014

RUSSIA

INTERNATIONAL CONFERENCE
AND EARLY CAREER SCIENTISTS SCHOOL
ON ENVIRONMENTAL OBSERVATIONS, MODELING AND INFORMATION SYSTEMS

June 28 – July 5



Disadvantages with DOAS: 1. Atmospheric turbulence induce intensity variations in the spectra. 2. Only a limited number of molecules have suitable absorptions in UV and visible region. 3. Rain, snow, fog and clouds make measurements impossible due to the strong attenuation in the UV-Visible region

In our research we used a modernized version of the gas analyzer DOAS-M1. The system consisted of a spectrometer with a photodiode array, a coaxial telescope, and an analyzer. A 150-W Xe arc lamp was employed as the light source. For recording the spectra, a monochromator with a holographic grating and a photodiode array was adopted. The concentrations of the species in the atmosphere were extracted from the measured spectra by evaluating the measured spectra. The measured spectra were evaluated by using a least-squares method to obtain the average mixing ratio of several species in the atmosphere.

DOAS systems can also measure concentrations of many different trace gases, most of them involved in photochemical smog formation; O_3 , NO_2 , HCHO, HONO, H_2O , NO_3 , SO_2 , BrO, IO, OIO, and several aromatic hydrocarbons. A number of air pollutants concentration: CS_2 , NO_2 , O_3 , etc were trace measured with Xe lamp gas-analyzer, operating in UV spectral region. Minimally detected concentration is few ppb on pathlength 400 m with 2 min accumulation time. The results of the test measurements of pollutants near South sq., Tomsk are presented.

Измерение концентраций атмосферных газов трассовым газоанализатором на основе Хе-лампы

Смирнов С.С., Гейко П.П.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия

E-mail: smirnov@imces.ru

С помощью трассового газоанализатора в УФ области спектра проведены длительные измерения концентраций ряда загрязняющих атмосферу газов: O_2 , NO_x , O_3 , CH_2O и др., обсуждаются полученные результаты. Принцип работы газоанализатора основан на методе дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии. В качестве источника излучения использована дуговая ксеноновая лампа высокого давления.

Чистота атмосферного воздуха - один из важнейших показателей экологического состояния окружающей среды. В настоящее время среди классических методов (основанных на заборе проб) для измерения малых концентраций загрязняющих газов в атмосфере, широкое распространение находят и современные бесконтактные методы. Один из таких методов - метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС). Первые измерения с использованием принципов ДОАС были проведены в конце 1970-х годов. С тех пор этот метод все более широко используется как в научных исследованиях, так и в прикладных работах, связанных с мониторингом газовых загрязнений атмосферы.

На рис. 1 приведена принципиальная схема, иллюстрирующая реализацию метода ДОАС. Излучение от источника проходит сквозь ослабляющий слой атмосферы и его спектр, после нормировки на спектр излучения анализируется и обрабатывается. С использованием базы спектральных данных газов удается восстановить их интегральную по трассе концентрацию.

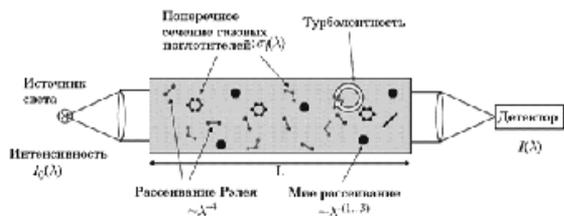


Рис. 1. Ослабление оптического излучения.

Математически интенсивность принятого излучения на заданной длине волны описывается уравнением (1).

$$I(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L\left(\sum_{j=1}^J \sigma_j(\lambda)C_j + \sigma_{Mie}(\lambda)C_{Mie} + \sigma_{Ray}(\lambda)C_{Ray}\right)\right\} \quad (1)$$

где $A(\lambda)$ – спектральная чувствительность, $I_0(\lambda)$ – исходная интенсивность, $\sigma_j(\lambda)$ – сечение селективного поглощения газами $\sigma_{Mie}(\lambda)$, $\sigma_{Ray}(\lambda)$ – сечения рассеяния Ми и Рэлея, соответственно, C_j – концентрация j -го газа, C_{Mie} , C_{Ray} – концентрации аэрозольных и молекулярных рассеивателей [1].

Эффективность рассеяния Рэлея и Ми изменяются плавно с длиной волны, их спектральные зависимости можно представить в виде полинома малого порядка. Поперечное сечение поглощения газами, может быть разделено на высокочастотную (дифференциальную) и низкочастотную части:

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda), \quad (2)$$

где $\sigma_{j0}(\lambda)$, $\sigma'_j(\lambda)$ – низкочастотная и высокочастотная части, соответственно.

Подставим выражение (2) в формулу (1), при этом, низкочастотную часть включим в полином:

$$I(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) C_j + \sum_p b_p \lambda^p\right\}, \quad (3)$$

где $\sum_p b_p \lambda^p$ – полином p -го порядка.

Прологарифмируем уравнение (3) и включим эффективность рассеивания в полином, получим выражение (4), зависящие от оптической глубины, полинома p -порядка, концентрации и длины атмосферной трассы.

$$\ln(I(\lambda)/I_0(\lambda)) = -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) C_j + \sum_p b_p^* \lambda^p, \quad (4)$$

где $\sum_p b_p^* \lambda^p$ – полином p -го порядка, с включенной эффективностью рассеивания.

Уравнение (4) можно представить в дискретном виде:

$$S_k = \ln(I(\lambda_k)/I_0(\lambda_k)) = -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda_k) C_j + \sum_p b_p^* \lambda_k^p, \quad k = 1, n \quad (5)$$

Здесь n – число дискретных отсчетов сигнала.

По сути (5) представляет собой систему линейных уравнений, которую можно переписать в матричном виде и использовать тот или иной численный метод, обеспечивающий лучшую устойчивость, например метод регуляризации Тихонова [2].

В наших исследованиях мы использовали модернизированный вариант газоанализатора ДОАС-М1. На рис.2. приведена схема-диаграмма устройства. Для работы на атмосферной трассе используется телескоп, в котором совмещены передающий и приемный каналы.

Телескоп крепится на устройстве, ксенон-овая лампа 1, мощностью 150 Вт, помещается вблизи фокуса главного сферического зеркала 4, формируется кольцевой пучок излучения, направляемый по атмосферной трассе на ретрорефлектор 7. Внутреннее кольцо сферического зеркала используется для приема отраженного ретрорефлектором излучения [3]. С помощью вторичного поворотного зеркала 3 принятое излучение направляется через центральное отверстие в сферическом зеркале на входную апертуру оптоволоконного световода (ОВС) 5. По оптическому волоконному кабелю световое излучение попадает на входную щель монохроматора. В плоском поле изображения устанавливается линейка фотодиодов, сигнал с которой оцифровывается и поступает в компьютер для дальнейшей обработки.

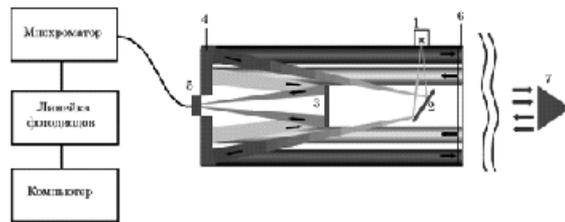


Рис.2. Схема-диаграмма устройства.

1 – Xe лампа; 2 – плоское поворотное зеркало.

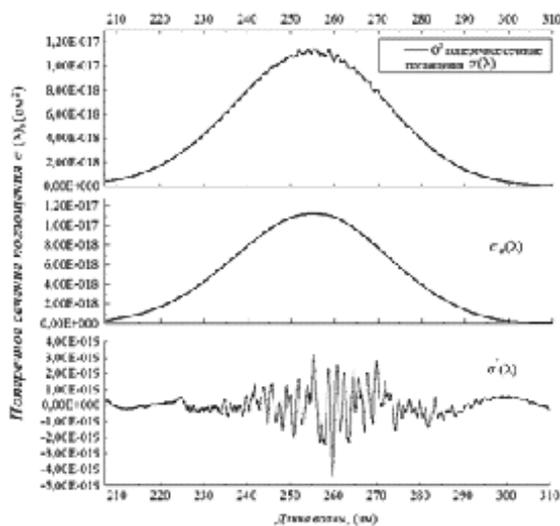


Рис.3. Разделения спектра поглощения озона (O3).

Плавно изменяющиеся с длиной волны изменения в спектре, вызванные поглощением и рассеянием излучения атмосферным аэрозолем, а также молекулярным рассеянием света атмосферными газами исключаются из рассмотрения и не влияют на результаты измерений. Таким образом, в основе метода лежит разделение спектра на плавно меняющуюся $\sigma_{j0}(\lambda)$ и дифференциальную часть $\sigma'_j(\lambda)$. Дифференциальная часть сравнивается со спектрами поглощения газовых компонент.

Для того чтобы провести это сравнение, необходимо провести ту же операцию по разделению спектра на плавно меняющуюся $\sigma_0(\lambda)$ и дифференциальную части $\sigma'(\lambda)$ для индивидуального спектра поглощения каждого газа. В качестве примера на рис.3 представлено выделение дифференциальной части из индивидуального спектра поглощения озона (O₃).

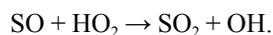
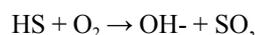
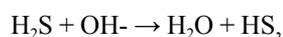
В период с 10 Января по 31 Марта 2014 года были проведены измерения концентрации озона, окислов азота и серы и др. газов в районе пл. Южная г. Томск. Длина светового пути (туда и обратно) составляла 484 м. Данные о погодных условиях брались с ультразвуковой метеостанции установленной в 15

метрах от места проведения измерений. Измерения проводились в среднем ультрафиолете (202 – 355 nm), что позволяло проводить суточные и дневные измерения для ряда газовых примесей в атмосфере – CH_2O , NO_x , O_3 , SO_2 , C_7H_8 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, CS_2 .

Степень загрязнения атмосферного воздуха сильно колеблется во времени и в пространстве, причем колебания эти связаны как с особенностями источников поступления в воздух загрязняющих его веществ, так и с влиянием метеорологических и топографических факторов.

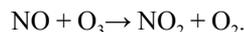
На рис.4 приведен график временного хода озона (O_3) за период проведения измерений. В интервале времени с 3:00 ночи до 17:00 дня за весь период измерений, замечено превышение среднесуточной ПДК. С 14:00 до 16:00 в 90% случаях превышение составляло более чем в 2 раза.

На рис.5 приведен график временного хода диоксида серы (SO_2). Замечено, что 60% всех измерений значение концентраций диоксида серы превышает среднесуточную ПДК в 1,2 раза. Детальный механизм трансформации соединений серы в тропосфере до настоящего времени не установлен. Наиболее вероятным представляется протекание реакций окисления с участием свободных радикалов:



Одним из основных источников диоксида азота (NO_2) являются двигатели внутреннего сгорания, топки промышленных котлов, печи. Выхлопные газы, содержащие реакционноспособные олефиновые углеводороды и оксиды азота, могут под действием солнечной радиации вступать в фотохимические реакции в атмосфере, приводящие к образованию токсичного смога, губительного для растений и конструкционных материалов и вредного для живых организмов.

Окисление оксида азота происходит также при взаимодействии с озоном:



Под действием солнечного излучения происходит обратная реакция часть диоксида азота разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:



Атомарный кислород приводит к образованию в атмосфере озона. В результате взаимодействия диоксида азота с гидроксильным радикалом происходит образование азотной кислоты:

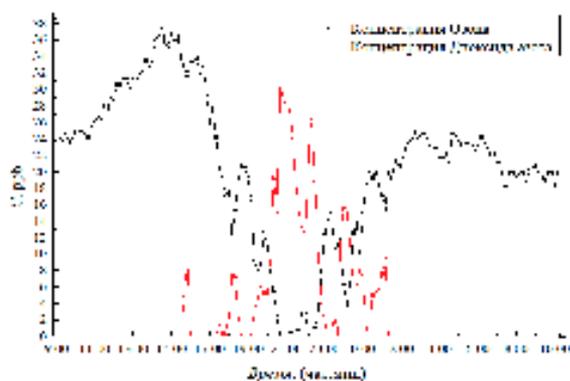


Рис.6. Суточный ход NO_2 и O_3 .

Во время измерений происходили окислительные процессы с образованием диоксида азота (с пиком до 30 ppb в 21:00). Поскольку с часу ночи и до раннего утра интенсивность автотранспорта минимальна, в результате происходит снижение концентрации диоксида азота до минимально детектируемых значений.

С помощью газоанализатора на основе ксеноновой лампы проведен ряд длительных параллельных измерений загрязняющих веществ, таких как O_3 , SO_2 , NO_x и др. Проведен анализ возможных трансформаций данных газов. Из анализа результатов измерений были выявлены некоторые особенности: -60% всех измерений, значение концентраций диоксида серы превышает среднесуточную ПДК в 1,2 раза; -для озона с 14:00 до 16:00 дня в 90% всех дневных измерений замечено превышение среднесуточной ПДК в 2 раза;

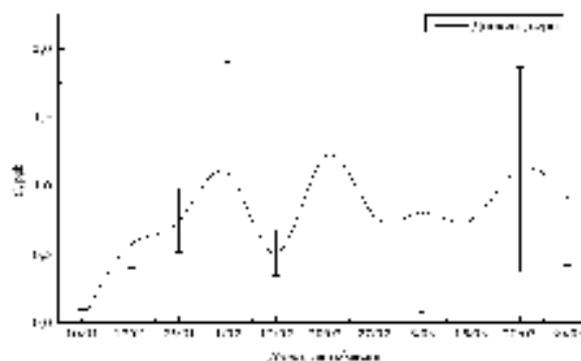
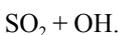
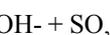


Рис.5. Временной ход концентрации диоксида серы.

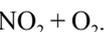
Замечено превышение среднесуточной ПДК. С 14:00 до 16:00 в 90% случаях превышение составляло более чем в 2 раза.

Замечено, что 60% всех измерений значение концентраций диоксида серы превышает среднесуточную ПДК в 1,2 раза. Детальный механизм трансформации соединений серы в тропосфере до настоящего времени не установлен. Наиболее вероятным представляется протекание реакций окисления с участием свободных радикалов:



Одним из основных источников диоксида азота (NO_2) являются двигатели внутреннего сгорания, топки промышленных котлов, печи. Выхлопные газы, содержащие реакционноспособные олефиновые углеводороды и оксиды азота, могут под действием солнечной радиации вступать в фотохимические реакции в атмосфере, приводящие к образованию токсичного смога, губительного для растений и конструкционных материалов и вредного для живых организмов.

Окисление оксида азота происходит также при взаимодействии с озоном:



Под действием солнечного излучения происходит обратная реакция часть диоксида азота разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:



Атомарный кислород приводит к образованию в атмосфере озона. В результате взаимодействия диоксида азота с гидроксильным радикалом происходит образование азотной кислоты:



Образование азотной кислоты по вышеприведенной реакции является важной частью атмосферного цикла соединений азота. Около 44% HNO_3 в тропосфере образуется в результате именно этой реакции [4].

Анализируя график 6, можно наблюдать антикорреляцию концентраций диоксида азота и озона, что соответствует следующим рассуждениям: одним из основных источников озона являются атмосферные фотохимические реакции. С 9:00 до 21:00 наблюдалась высокая интенсивность солнечной радиации, в результате образовывались высокие концентрации озона (с пиком до 37ppb в 14:00). С 21:00 до часу ночи происходили окислительные процессы с образованием диоксида азота (с пиком до 30 ppb в 21:00). Поскольку с часу ночи и до раннего утра интенсивность автотранспорта минимальна, в результате происходит снижение концентрации диоксида азота до минимально детектируемых значений.

С помощью газоанализатора на основе ксеноновой лампы проведен ряд длительных параллельных измерений загрязняющих веществ, таких как O_3 , SO_2 , NO_x и др. Проведен анализ возможных трансформаций данных газов. Из анализа результатов измерений были выявлены некоторые особенности: -60% всех измерений, значение концентраций диоксида серы превышает среднесуточную ПДК в 1,2 раза; -для озона с 14:00 до 16:00 дня в 90% всех дневных измерений замечено превышение среднесуточной ПДК в 2 раза;

Литература:

1. Ulrich Platt, Jochen Stutz. *Differential optical absorption spectroscopy*. Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 593 с.
2. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В.. *Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей*. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. -352 с.
3. Кориунов В.А. // *Оптический журнал*, 2003. – Т. 70. – № 6. – С. 53–56.
4. Бекетов В.Е., Евтухова Г.П., Коваленко Ю.Л.. *Атмосфера: основные понятия и определения, физико-химические свойства пылей и газов*. Харьков: ХНАГХ, 2009. - 46 с.

Application of ENPEMF method to engineering, geocryological studies and soil dynamics monitoring

Malyshkov S.Yu., Gordeev V.F., Malyshkov Yu.P., Polivach V.I.

Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, Russia
E-mail: msergey@imces.ru

When designing and exploiting engineering structures, it is necessary to account for climate dynamics and technogenic impact onto surface as well as to assess a subgrade bearing value and to monitor these structures' state. Rules and regulations for geological survey for cold-weather building dictate necessity to forecast spatiotemporal variability of engineering and geocryological conditions of the territory under study in order to provide structure stability. In general, projected forecast time is determined by expected life of the built objects since changes of environmental conditions will occur and influence these objects during all period. Usually changes caused by environmental factors are very slow. However there are short-time unpredictable climate variations and technogenic geocryological changes that is impossible to take into account in long-term forecast but they are of serious hazard to constructions built on permafrost. Therefore a necessity arises to monitor soil state dynamics especially at industrial sites of high-risk facilities.

Method of Earth Natural Pulsed ElectroMagnetic Field (ENPEMF) allows one to determine all fault lines in natural rock including snaps, fractures, karst crack zones, permafrost, other inhomogeneities, as well as to monitor their dynamics in order to assess risks for constructions. The radiowave methods applied are based on electromagnetic emission, i.e. ability of dielectric materials to produce electromagnetic signals under external impact [1]. Electromagnetic emission appears in process of charges formation and relaxation on cracks when rock strain is changed. Rock strain arises under both material-dielectric troubles and break of electrolyte-filled capillars. In rocks, sources of natural electromagnetic fields are the following: soil structure inhomogeneities, occurrence of objects with different strain, cracks and microcracks. Mechanic-to-electric energy conversion under the effect of strain waves from the mantle, tides, microseisms, winds, and technological loads produces pulsed EM fields which make up the natural lithospheric EM background. According to long-term measurements in different areas, lithospheric ENPEMF responses have well-defined diurnal and seasonal rhythms because crustal strain waves are associated with Earth's rotation about its axis and about the Sun [2]. The diurnal cycles depend on the calendar dates, geographic coordinates, and geophysical properties [3]. Typical diurnal variations respond to changes in crustal rhythms, for instance, when a consolidated domain of several interlocked fault blocks forms during earthquake nucleation or when stress and strain change rapidly. Thus, ENPEMF measurements can provide a universal tool for geophysical surveys and geodynamic monitoring or for any other application in geosciences.

The ENPEMF parameters are recorded with Multichannel Geophysical Recorder (MGR-01) using the patented procedure. The MGR-01 instruments are certified and registered in the State register of measuring equipment [4].

References:

1. *Earth's Natural Electromagnetic Noises in a Very-Low Frequency Band / in: Electromagnetic Fields: Principles, Engineering Applications and Biophysical Effects*. Editors: Jon M. Phillips. – Nova Science Publishers. – 2012. – Chapter 1.
2. *Eccentric Motion of the Earth's Core and Lithosphere: Origin of Deformation Waves and their Practical Application / in: The Earth's Core: Structure, Properties and Dynamics*. Editors: Jon M. Phillips. – Nova Science Publishers. – 2012. – Chapter 6. ISBN: 978-1-61324-584-2.
3. Malyshkov Yu.P., Malyshkov S. Yu. *Periodic variation of geophysical fields and seismicity, their probable correlation with Erath core motion // Geology and Geophysics*. – 2009. – No.2. – p. 152-172.
4. Shtalin S.G. et al. *Pulsed electromagnetic fields's recorder for monitoring of geodynamic processes and geophysical survey // Sensors and Systems*. – 2012. – No.4. – p. 32-37.