

Т. Коннор<sup>1</sup>, Ж.Н. Руни-Варга<sup>2</sup>, Р.Р. Гамаш<sup>1</sup>, М.Е. Ханс<sup>2</sup>

## Алгоритм восстановления концентрации метана над заболоченными территориями с помощью Фурье-спектрометра при различных атмосферных условиях

<sup>1</sup>Факультет наук о природе, Земле и атмосфере,

<sup>2</sup>Факультет биологических наук, Массачусетский университет, США

Поступила в редакцию 21.01.2003 г.

Разработан интеллектуальный алгоритм восстановления средней концентрации метана над заболоченными территориями на основании измерений трассового Фурье-спектрометра в инфракрасном спектральном диапазоне. Робастный алгоритм на основе беспробного нелинейного метода наименьших квадратов дает точные значения концентрации метана при любых атмосферных условиях. Для точного определения концентрации метана в присутствии других поглощающих газов и особенно воды при 100% влажности используются 58 спектральных каналов. Тестирование проводилось для смесей первых 12 газов из базы данных HITRAN при нормальных атмосферных условиях. В описании алгоритма особое внимание уделено его применению для анализа потоков метана над заболоченными территориями в северном полушарии.

### Введение

Наряду с водой и углекислым газом [1] метан является одним из наиболее широко распространенных парниковых газов в тропосфере, и в пересчете на одну молекулу метан в 24,5 раза более эффективен как парниковый газ, чем CO<sub>2</sub> [2]. При объемной концентрации ~1750 ppbv его среднее содержание в тропосфере почти в два раза превышает данные для предындустриальной эпохи [3]. Как показывают оценки атмосферных условий, сделанные на основе химических исследований ледяного покрова, настоящее содержание метана является беспрецедентным за последние 420 тыс. лет [4]. Кроме того, данные анализа ледяного покрова показывают, что в течение длительного периода концентрации метана хорошо коррелировали с температурой [4–6]. Вероятно, повышение выбросов метана заболоченными территориями в ответ на изменение климата играло основную роль в связи между температурой и концентрацией метана [1].

Заболоченные территории являются наиболее важным природным источником метана. По последним оценкам выбросы метана природными источниками составляют около 160 Тг CH<sub>4</sub>/год [2], при этом примерно 115 Тг CH<sub>4</sub>/год выбрасывается заболоченными территориями [7]. Почти две трети пресноводных заболоченных территорий расположены в высокоширотных удаленных районах [8]. Предполагается, что эти регионы наиболее чувствительны к изменению климата, но они труднодоступны и поэтому мало изучены. Кроме того, до сих пор неизвестно, каким образом выбросы метана реагируют на изменения климата. В некоторых исследованиях было показано, что выбросы метана увеличиваются с ростом температуры

и содержания влаги в почве (см., например, [9–12]). Таким образом, имеются основания для положительной обратной связи между температурой и выбросами метана. Предполагается, что именно эта связь оказала влияние на повышение суммарных выбросов метана в последние 2–5 лет [1]. Однако для получения более точных оценок выбросов метана заболоченными территориями и предсказания их реакции на изменение климата требуются дополнительные исследования.

Современные методы анализа выбросов метана могут быть разделены на две основные группы: лабораторные измерения и вихроррелированные проточные методы, в которых используются прямое измерение атмосферных концентраций и анализ микрометеорологических условий. До настоящего времени исследования выбросов метана заболоченными территориями в основном базировались на лабораторных измерениях [13]. При таком подходе пробы газов сначала отбираются в закрытую камеру и затем анализируются, обычно с помощью методов газовой хроматографии/пламенной ионизации. Данный подход обладает высокой чувствительностью с порогом по потоку порядка 0,6 мкмоль·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup> [13], который значительно ниже «типичного» значения потока выбросов метана заболоченными территориями – 20 мкмоль·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup> [14]. Однако он имеет несколько недостатков. Методы, подразумевающие забор проб, не могут использоваться для постоянного мониторинга в режиме реального времени и не свободны от ошибок, связанных с нестационарностью объекта наблюдения. Установка пробосборников нарушает естественную среду и может явиться причиной искусственно завышенных значений скорости выброса [15]. Пробосборники должны размещаться на небольшой территории, и поэтому

они недостаточно хорошо представляют состояние всей экосистемы в целом. Кроме того, установка и проверка пробосборников являются достаточно трудоемким процессом, который не может выполняться на удалении. Эти факторы затрудняют использование пробосборников для определения динамики выбросов метана разнородными болотными экосистемами, особенно если они находятся на удаленных высокоширотных территориях.

Объединение методов Фурье-спектроскопии [16] с микрометеорологическими методами дает ряд преимуществ. Эти методы могут применяться постоянно в течение длительного периода без участия человека и обеспечивать непрерывную запись данных. Кроме того, они позволяют одновременный мониторинг нескольких газов до тех пор, пока Фурье-спектрометр обеспечивает необходимое спектральное разрешение и при условии неперекрывающихся спектров поглощения исследуемых газов. Недостатком данного подхода является то, что измерения должны проводиться в комплексе с независимыми микрометеорологическими измерениями такого параметра, как вертикальная скорость ветра с целью определения потока исследуемого газа. Для многих важных малых атмосферных газов их потоки оказываются ниже пороговой чувствительности метода.

В обоих рассматриваемых подходах измеряется поток газа от точечного источника, из чего следует, что при наличии протяженного источника результаты измерений могут оказаться не вполне корректными.

Нами разработан алгоритм для восстановления выбросов метана болотными экосистемами на основе данных портативного Фурье-спектрометра среднего разрешения ( $0,05 \text{ см}^{-1}$ ). Такой спектрометр может использоваться для удаленного мониторинга и обеспечивать постоянное поступление данных в режиме реального времени. Результатом такого мониторинга будут данные о средней концентрации, поскольку они являются наиболее представительными для больших территорий, или двумерные карты концентрации, если данные получаются при использовании нескольких трасс (т.е. нескольких отражающих зеркал) [17]. Для практического анализа данных такого спектрометра, полученных при различных метеорологических условиях, необходим интеллектуальный алгоритм восстановления концентраций газов. В следующем разделе рассматривается разработка такого алгоритма, а в разделе 2 приведен обзор приложений, в которых возможно использование такой системы и разработанного алгоритма. В последнем разделе обобщаются результаты работы.

## **1. Разработка алгоритма восстановления концентраций газов на основе данных Фурье-спектрометра**

Трассовый Фурье-спектрометр является привлекательным инструментом с точки зрения измерения концентраций малых атмосферных газов, поскольку он позволяет проводить одновременные измерения

нескольких газов, охватывает весьма широкий спектральный диапазон и его данные несут информацию обо всей трассе распространения. Трассовый Фурье-спектрометр сразу выдает данные, усредненные по трассе распространения излучения, и таким образом позволяет избежать проведения ряда точечных измерений с последующим усреднением для получения средних значений. При использовании нескольких трасс возможно получение двумерных картин концентрации, что является весьма желанной возможностью для ряда приложений.

Метод Фурье-спектроскопии хорошо известен и описан в литературе (например, [18]). Возможность использования метода Фурье-спектроскопии высокого разрешения для идентификации малых атмосферных газов была продемонстрирована в эксперименте ATMOS (Спектроскопическое наблюдение атмосферных газов), проведенном Лабораторией реактивного движения Калифорнийского технологического института [19]. Правительственные организации – NASA, USAF – также проводили дорогие, широкомасштабные исследования с использованием Фурье-спектрометров высокого разрешения и показали применимость Фурье-спектроскопии для идентификации малых атмосферных газов [20–24]. Кроме того, возможность применения Фурье-спектроскопии для этой цели была показана теоретически.

Существуют и другие значимые эксперименты по Фурье-спектроскопии. Один из них, проведенный при поддержке правительства Канады [25–28], показал, что Фурье-спектрометр может применяться в наземных измерениях с достаточно большой длиной трассы. Однако этот эксперимент имел разрешение всего  $1 \text{ см}^{-1}$  и не предназначался для идентификации малых газов. В США аналогичная попытка была предпринята Гоцем с соавт. [29].

Приборы с низким разрешением (например,  $1 \text{ см}^{-1}$ ) хотя и используются в качестве широкодиапазонных газоанализаторов, не могут применяться в случае, если исследуемые молекулы не были предварительно определены. Приборы с разрешением лучше  $1 \text{ см}^{-1}$  необходимы для разделения спектра, т.е. для выделения частей спектра, соответствующих исследуемым компонентам. В [30, 31] было показано, что разрешение порядка  $0,1 \text{ см}^{-1}$  может быть достаточным для такого разделения, в то время как разрешение порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  явно недостаточно. Следовательно, для целей газоанализа необходим прибор с разрешением порядка  $0,1 \text{ см}^{-1}$  или выше.

При наличии прибора с соответствующим спектральным разрешением регистрация спектров может производиться при различных атмосферных условиях. Поглощение водой часто делает соответствующие спектральные диапазоны бесполезными при высокой и средней влажности воздуха. Цель данного исследования состояла в оценке возможности разработки программы восстановления потока метана, выбрасываемого поверхностью болот, на основе данных трассового Фурье-спектрометра в широком диапазоне атмосферных условий. Приложения такого типа тре-

буют проведения высокоточных измерений с целью выявления вертикального распределения концентрации метана над заболоченной территорией. Чтобы рассчитать поток метана от болотной поверхности в свободную атмосферу, вертикальный градиент концентрации измерялся одновременно с метеорологическими параметрами пограничного слоя атмосферы.

Для решения поставленной задачи необходимо было получить точные значения концентрации метана на основе измерений трассового Фурье-спектрометра. Перед разработкой прибора и его применением в естественных условиях важно было убедиться, что такой подход действительно может обеспечить нужные данные. Для этого был разработан алгоритм восстановления концентраций на основе спектральных измерений. В качестве экспериментального спектра был взят синтетический спектр, рассчитанный с использованием параметров линий, включенных в базу данных HITRAN. Для расчета из этой базы данных были взяты первые 12 молекул. Их восстановленные концентрации в сравнении с исходными значениями приводятся в табл. 1.

При расчете синтетического спектра предполагались типичные значения атмосферных концентраций

малых газов (см. табл. 1). Моделирование проводилось для двух значений температуры: 296 и 278 К, длины трассы 250 м, атмосферного давления 1 атм и относительной влажности 10, 50 и 100%. Крылья линий учитывались на протяжении 25 см<sup>-1</sup> в каждую сторону от центра линии. Молекулярное поглощение на открытой, горизонтальной трассе моделировалось согласно закону Бера–Ламберта с лоренцевским контуром линии и монохроматическим пропусканием:

$$T(\nu) = \exp \left\{ - \sum_k \left[ \sum_{if} \frac{S_{if}}{\pi} \frac{\gamma_{if} P_T}{(\nu_0 - \nu_{if})^2 + (\gamma_{if} P_T)^2} \right] N_L P_k L \right\}, \quad (1)$$

где  $N_L$  – число Лосшидта (2,479·10<sup>19</sup> молек/(см<sup>3</sup>·атм)) при 296 К;  $L$  – длина трассы;  $P_T$  – суммарное давление; индекс  $if$  обозначает линию  $i \rightarrow f$   $k$ -й молекулы;  $\gamma$  – полуширина;  $\nu_0$  – положения центра линии в вакууме;  $S$  – сила линии;  $P_k$  – парциальное давление  $k$ -й молекулы. Первая сумма в (1) означает суммирование по всем газовым компонентам смеси. Параметры  $S$ ,  $\gamma$  и  $\nu_0$  взяты из базы данных HITRAN-96. Спектр рассчитывался в диапазоне от 800 до 4500 см<sup>-1</sup>.

Таблица 1  
Молекулы, тропосферные концентрации и восстановленные концентрации, а также разница в процентах для заданных атмосферных условий

Молекула	Исходная концентрация*	Восстановленная концентрация					
		296 К, относительная влажность 10%	Разница, %	296 К, относительная влажность 50%	Разница, %	296 К, относительная влажность 100%	Разница, %
H <sub>2</sub> O**		2,75E-03	2,84E-02	1,38E-02	2,72E-01	2,75E-02	2,01E-01
CO <sub>2</sub>	3,5E-04	3,4976E-04	6,91E-02	3,4803E-04	5,62E-01	3,4803E-04	5,62E-01
O <sub>3</sub>	2,0E-07	2,0053E-07	2,66E-01	1,9974E-07	1,32E-01	1,9955E-07	2,25E-01
N <sub>2</sub> O	3,0E-07	2,9972E-07	9,43E-02	3,0018E-07	5,83E-02	3,0018E-07	5,93E-02
CO	5,0E-07	5,0027E-07	5,40E-02	4,9964E-07	7,14E-02	4,9950E-07	9,98E-02
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>1,5E-06</b>	<b>1,4986E-06</b>	<b>9,33E-02</b>	<b>1,4995E-06</b>	<b>3,33E-02</b>	<b>1,4978E-06</b>	<b>1,49E-01</b>
O <sub>2</sub>	0,2095	0,2095	NA	0,2095	NA	0,2095	NA
NO	5,0E-07	5,0713E-07	1,43E+00	4,9609E-07	7,81E-01	4,8982E-07	2,04E+00
SO <sub>2</sub>	2,0E-07	1,8723E-07	6,38E+00	1,2575E-07	3,71E+01	1,2505E-07	3,75E+01
NO <sub>2</sub>	5,0E-07	5,0102E-07	2,04E-01	5,1910E-07	3,82E+00	5,1944E-07	3,89E+00
NH <sub>3</sub>	2,5E-08	2,4952E-08	1,91E-01	2,6435E-08	5,74E+00	2,6461E-08	5,84E+00
HNO <sub>3</sub>	5,0E-08	5,1264E-08	2,53E+00	5,1037E-08	2,07E+00	5,0985E-08	1,97E+00
Молекула	Исходная концентрация*	278 К					
		относительная влажность 10%	Разница, %	относительная влажность 50%	Разница, %	относительная влажность 100%	Разница, %
H <sub>2</sub> O**		8,5630E-04	5,67E-01	4,2715E-03	3,34E-01	8,5419E-03	3,21E-01
CO <sub>2</sub>	3,50E-04	3,4764E-04	6,74E-01	3,4781E-04	6,27E-01	3,4780E-04	6,30E-01
O <sub>3</sub>	2,00E-07	1,9996E-07	2,15E-02	1,9998E-07	1,05E-02	1,9988E-07	5,90E-02
N <sub>2</sub> O	3,00E-07	3,0020E-07	6,63E-02	3,0035E-07	1,15E-01	3,0034E-07	1,12E-01
CO	5,00E-07	4,9950E-07	9,94E-02	4,9977E-07	4,60E-02	4,9976E-07	4,78E-02
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>1,50E-06</b>	<b>1,4992E-06</b>	<b>5,47E-02</b>	<b>1,4999E-06</b>	<b>2,00E-03</b>	<b>1,4998E-06</b>	<b>1,47E-02</b>
O <sub>2</sub>	0,2095	2,0950E-01	NA	2,0950E-01	NA	2,0950E-01	NA
NO	5,00E-07	4,9576E-07	8,49E-01	4,9615E-07	7,69E-01	4,9610E-07	7,80E-01
SO <sub>2</sub>	2,00E-07	1,3835E-07	3,08E+01	1,3614E-07	3,19E+01	1,3513E-07	3,24E+01
NO <sub>2</sub>	5,00E-07	5,1707E-07	3,41E+00	5,1722E-07	3,44E+00	5,1730E-07	3,46E+00
NH <sub>3</sub>	2,50E-08	2,6223E-08	4,89E+00	2,6251E-08	5,00E+00	2,6263E-08	5,05E+00
HNO <sub>3</sub>	5,00E-08	-2,382E-03	4,76E+06	2,2610E-03	4,52E+06	-3,955E-02	7,91E+07

\* Исходные концентрации молекул соответствуют тропосферным значениям из [40].

\*\* Исходная концентрация паров воды соответствует 10, 50 и 100%-й относительной влажности.

Расчет проводился для трех различных значений относительной влажности, и, таким образом, были получены три различных спектра.

Затем синтетические спектры подвергались операции свертки с аппаратной функцией с разрешением  $0,08 \text{ см}^{-1}$  и добавлением случайного гауссова шума при стандартном отклонении, полученном из предполагаемого отношения сигнал-шум 80:1, где 1 – стандартное отклонение случайного шума с нулевым средним. Следует отметить, что эта оценка имеет запас отношения сигнал-шум прибора.

Расчетные спектры анализировались и сравнивались со спектром чистого метана. Инфракрасные спектры, зарегистрированные с поверхности Земли, несут в себе информацию о свойствах поглощения многочисленных газов, и поэтому невозможно рассматривать метан, не принимая во внимание другие газы. Таким образом, качество подгонки для метана будет зависеть от качества подгонки для других газов во всем спектральном диапазоне. Одновременная подгонка всех газов с использованием нелинейного метода наименьших квадратов позволяет обойти проблему перекрывания спектральных линий различных газов. Было выбрано такое число каналов (спектральных микроокон), которое позволяет оптимизировать определение концентраций метана для типичного диапазона изменения атмосферных условий над заболоченными территориями. В тестовых расчетах температура принималась изменяющейся в диапазоне от 278 до 296 К, а для относительной влажности задавались значения 10, 50 и 100%. Выбранные каналы включали интервалы, в которых поглощение метана максимально свободно от поглощения других 11 газов, а также интервалы, в которых возможно точное определение концентраций других газов. Значения каналов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Каналы, используемые для определения концентрации метана

Номер канала	Диапазон, $\text{см}^{-1}$	Номер канала	Диапазон, $\text{см}^{-1}$	Номер канала	Диапазон, $\text{см}^{-1}$
1	805 807	21	1227 1238	41	2115 2124
2	808 849	22	1240 1244	42	2125 2135
3	855 908	23	1245 1257	43	2140 2145
4	910 921	24	1261 1264	44	2147 2151
5	922 947	25	1273 1280	45	2153 2161
6	949 1015	26	1281 1284	46	2164 2186
7	1017 1041	27	1291 1296	47	2188 2205
8	1042 1066	28	1298 1304	48	2207 2275
9	1068 1091	29	1898 1901	49	2391 2500
10	1092 1106	30	1978 1986	50	2500 2600
11	1107 1110	31	2000 2006	51	2600 2700
12	1112 1120	32	2010 2015	52	2700 2800
13	1122 1136	33	2028 2033	53	2800 2900
14	1138 1149	34	2047 2060	54	2900 2933
15	1154 1165	35	2067 2074	55	2934 2954
16	1166 1173	36	2079 2081	56	2955 2965
17	1175 1186	37	2082 2087	57	2975 2980
18	1188 1198	38	2091 2096	58	2980 2990
19	1199 1210	39	2098 2100		
20	1213 1217	40	2101 2113		

Основная идея восстановления концентраций из измерений состоит в следующем. Фурье-спектрометр измеряет пропускание излучения на трассе. Следует учитывать, что измеренные значения включают в себя некоторые факторы, такие как аппаратная форма линии, эффекты фазовой ошибки, фон, уровни пропускания 0 и 100%, а также аподизация сигнала. Эти факторы должны моделироваться при подходе, использующем метод наименьших квадратов. Пропускание  $T(\nu)$  определяется как отношение наблюдаемой интенсивности и интенсивности падающего излучения; при этом поглощение определяется как  $-\log T$ . Большинство алгоритмов, основанных на методе наименьших квадратов, оперирует с поглощением, поскольку это переносит решение задачи в линейное пространство. Однако такой подход требует точного знания уровней 0 и 100%-го пропускания и большого числа поправок. Более устойчивый подход состоит в том, чтобы оставаться в пространстве пропускания и решать проблему с помощью подгонки нелинейным методом наименьших квадратов (НМНК). Хотя этот метод и более затратный с точки зрения времени и более сложный, но он обладает рядом преимуществ. Теперь в решение могут быть включены базовый уровень и уровень 100%-го пропускания, фазовая ошибка, влияние апертуры и дрожания и пр. Использование точных моделей для описания этих эффектов снижает их влияние на окончательный результат – восстановленные концентрации. Разработанный алгоритм подгонки с помощью НМНК – это беспроблемный алгоритм Гаусса–Ньютона [32], который (за исключением дополнительных оценок, необходимых для начала) выполняет одну итерацию для каждой оценки функции при нормальных условиях. Алгоритм Гаусса–Ньютона работает быстро и тесно связан с алгоритмами оценки максимального правдоподобия [33–36] и современными методами робастной оценки [37]. Этот алгоритм идеально подходит для преобразования спектров [38].

НМНК требует задания численной модели (в нашем случае – закон Бера–Ламберта), которая выдает синтетический спектр на основании оценок параметров. Оценки параметров вектора  $\mathbf{P}$  используются для расчета  $f(\mathbf{P})$ , являющейся нелинейной функцией параметров. (В данном случае функцией  $f(\mathbf{P})$  является пропускание  $T(\nu)$  (1), а компонентами вектора  $\mathbf{P}$  – искомые парциальные давления  $P_k$  отдельных газовых компонентов). Нашей целью является минимизация функции

$$RSS(\mathbf{P}) = \sum_i [y_i - f_i(\mathbf{P})]^2, \quad (2)$$

где  $y_i$  –  $i$ -я компонента наблюдаемых (измеренных) данных;  $f_i(\mathbf{P})$  – расчетный аналог наблюдаемой величины. Элементы вектора  $\mathbf{P}$  – это переменные параметры, которые используются  $f_i(\mathbf{P})$  для расчета в соответствии с законом Бера (1). Неизвестными параметрами являются концентрации молекул, в то время как все прочие параметры, используемые в расчетах, – это атмосферные условия и данные из

NITRAN. Найденные значения концентраций – это те значения, при которых сумма квадратов отклонений наименьшая. Суммирование проводится по всем точкам в каждом из 58 каналов.

НМНК является асимптотически эффективным и непротиворечивым методом. Это означает, что когда число наблюдений возрастает до бесконечности, дисперсия в оценках параметров уменьшается и систематическая ошибка стремится к нулю. Таким образом, любое отличие между наблюдаемым и расчетным спектрами может быть отнесено к случайному гауссову шуму, а не к неточностям моделей, используемых для расчета спектра [39].

Алгоритм НМНК, используемый в данной работе, является модификацией беспроизводного (Doesn't Use Derivatives; DUD) алгоритма [32], который требует расчета только синтетического спектра и не требует расчета производных синтетической функции (закон Бера-Ламберта). Процесс подразумевает аппроксимацию функции  $f(\mathbf{P})$  некой линейной функцией от  $\mathbf{P}$  в районе исходного значения  $\mathbf{P}^0$ . Таким образом формулируется приближенная линейная задача метода наименьших квадратов, решение которой берется на следующем этапе в качестве исходного значения  $\mathbf{P}^0$ . Этот процесс продолжается до тех пор, пока значения  $\mathbf{P}^0$  не становятся практически постоянными.

В табл. 1 приводятся результаты работы алгоритма восстановления концентраций для 12 малых газов, рассматриваемых в данной статье. Предполагаемые «истинные» концентрации газов взяты из [40] и приводятся во второй колонке. Верхняя часть таблицы соответствует давлению 1 атм и температуре 296 К, а нижняя часть – 1 атм и 278 К. Найденные концентрации газов и разница в процентах от «истинного» значения приводятся для спектров, рассчитанных при относительной влажности 10, 50 и 100%. При всех атмосферных условиях, рассмотренных в этой статье, восстановленные концентрации метана очень близки к «истинным» значениям и разница составляет не более 0,1%.

## 2. Обсуждение

Заболоченные территории представляют собой идеальный объект тестирования возможности использования трассовой Фурье-системы для измерения потоков метана, поскольку, в отличие от других наземных экосистем, они, как известно, являются мощным источником выбросов метана. Как ожидается, сильные выбросы метана поверхностью болот обеспечивают его достаточно крутые градиенты в атмосфере даже в дневные периоды, когда воздух наиболее не стабилен. Например, хотя в [16] сообщалось, что дневные градиенты атмосферного метана над сельскохозяйственными полями недостаточно крутые, чтобы позволить расчет потоков, в [41] дневные потоки этого газа от арктических болот были легко измерены с помощью вихрекореляционной методики. Длина пути пучка излучения Фурье-спектрометра, равная 250 м, была бы очень полезной для определе-

ния выбросов метана болотами, поскольку болотные потоки обладают значительной временной [42] и горизонтальной [43] неоднородностью. Следовательно, методика, усредняющая неоднородности, дает лучшую оценку потока, чем та, при которой измерения проводятся только в одной точке. Кроме того, применяя несколько зеркал, можно с помощью Фурье-системы получать данные для построения двух- или трехмерных карт концентрации метана в воздухе над заболоченными территориями.

Основной целью изучения потоков метана является точная оценка его выбросов в достаточно большом пространственном масштабе [42, 44]. Хотя многие исследования используют лабораторные методы для оценки потоков метана [45–48], экстраполяция таких данных сопряжена с ошибками, поскольку лабораторные данные характеризуют территорию порядка 1,0 м<sup>2</sup> или меньше. Микрометеорологические методы, связанные с использованием относительно высоких метеорологических башен, увеличивают представительность измерений. В этом случае для данных, полученных на высоте 12 м, они характеризуют территорию, расположенную в пределах 1000 м от башни, при том что основной вклад в поток метана дают районы, лежащие в 100–200 м от башни в направлении против ветра. Это отличается от способа применения Фурье-спектрометра, при котором собирались пробы воздуха от точечных источников и затем пропускались через ячейку Фурье-спектрометра [16].

Использование зеркал должно увеличить точность оценки потоков, поскольку измеряемая территория в этом случае более четко ограничена. Эти измерения по-прежнему требуют наличия как минимум двух вертикальных точек для расчета градиентов, а также знания всех необходимых метеорологических параметров. Вихрекорелированные потоки рассчитываются на основе ковариации между вертикальным ветром и концентрациями малых газов [49], при этом ветер измеряется с помощью звукового анемометра (например, производства Gill Instruments, Ltd), установленного на небольшой метеорологической башне (< 3,0 м), расположенной в центре исследуемого района [41]. В зависимости от физической однородности рельефа может оказаться необходимым использование более одной башни для адекватного определения поля ветра, но для достаточно однородной территории и для оценки ночной эмиссии с помощью ночных методов пограничного слоя атмосферы достаточно одной башни [16]. Однако при сложных атмосферных условиях натурные измерения с помощью Фурье-спектрометра были бы более успешными, если бы удалось объединить горизонтально усредненные данные с соответствующими микрометеорологическими данными. В идеале трасса Фурье-спектрометра должна быть перпендикулярной направлению ветра, хотя и при параллельном расположении могут быть получены достаточно корректные оценки потока.

Хотя метан является важным газом, Фурье-спектрометр может также применяться для измерения широкого круга газов, что позволит изучать несколько

газов одновременно. Например, как известно, болота являются источником летучих соединений серы, таких как диметилсульфид или сероводород [50], а некоторые болота выбрасывают также оксиды азота [51]. Данная методика может быть также применена для участков суши, являющихся источником оксидов азота [52, 53] и стоком для сульфида углерода [54]. Поэтому, применяя соответствующий алгоритм, для различных природных сред возможно получение невозмущенных данных о концентрациях различных газов в течение длительных периодов времени.

### Заключение

Был разработан нелинейный алгоритм метода наименьших квадратов для восстановления средних концентраций атмосферных газов на основе Фурье-спектров, зарегистрированных со средним разрешением ( $0,08 \text{ см}^{-1}$ ). Особое внимание в статье уделено метану. Чтобы с высокой точностью восстановить концентрацию метана из синтетических спектров, необходимо выбрать 58 каналов для корректного моделирования всех прочих атмосферных газов, мешающих выявлению сигнала от метана. Алгоритм прошел тестирование при различных уровнях относительной влажности и при всех исследованных условиях показал хорошее качество работы. Таким образом, данный алгоритм может обеспечивать постоянный поток данных при использовании портативной Фурье-системы в случае удаленной работы.

1. *D.J. Wuebbles and K. Hayhoe*, Atmospheric methane and global change. *Earth Sci. Rev.* **57**, 177–210 (2002).
2. *IPCC*, Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Cambridge Univ. Press, 1996.
3. *D. Etheridge, L. Steele, R. Francey, and R. Langenfelds*, Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. *J. Geophys. Res.* **103**, 15979–15993 (1998).
4. *J. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. Kotlyakov, M. Legrand, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenard*, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429–436 (1999).
5. *J. Chappellaz, I.Y. Fung, and A.M. Thompson*, The atmospheric  $\text{CH}_4$  increase since the Last Glacial Maximum. *Tellus* **45B**, 228–241 (1993).
6. *J. Chappellaz, T. Blunier, D. Raynaud, J. Barnola, J. Schwander, and B. Stauffer*, Synchronous changes in atmospheric  $\text{CH}_4$  and Greenland climate between 40-kyr and 8-kyr BP. *Nature* **366**, 443–445 (1993).
7. *M. Khalil*, Atmospheric methane: an introduction, p. 1–8. M. Khalil (ed.), *Atmospheric Methane: Its Role in the Global Environment*. Springer-Verlag, New York, NY, 2000.
8. *E. Matthews and I. Fung*, Methane emission from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources, *Global Biogeochem. Cycles*, **1**: 61–86 (1987).
9. *S.C. Moosavi and P.M. Crill*,  $\text{CH}_4$  oxidation by tundra wetlands as measured by a selective inhibitor technique, *J. Geophys. Res.* **103**, 29093–29106 (1998).
10. *S.C. Moosavi and P.M. Crill*, Controls on  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  emissions along two moisture gradients in the Canadian boreal zone, *J. Geophys. Res.* **102**, 29261–29277 (1997).
11. *S. Oberbauer, G. Starr, and E. Pop*, Effects of extended growing season and soil warming on carbon dioxide and methane exchange of tussock tundra in Alaska, *J. Geophys. Res.* **103**, 29075–29082 (1998).
12. *A. Van den Pol-Van Dasselaar, M.L. Van Beusichem, and O. Oenema*, Methane emissions from wet grasslands on peat soil in a nature preserve, *Biogeochemistry* **444**, 205–220 (1999).
13. *C. Duenas, M.C. Fernandez, and J. Carretero*, Methane uptake in soils of southern Spain estimated by two different techniques: static chamber and  $^{222}\text{Rn}$  flux and soil air concentration profiles, *Atmos. Environ.* **30**, 545–552 (1996).
14. *J.B. Moncrieff, I.J. Beverland, and D.H. O'Neill*, Controls on trace gas exchange observed by a conditional sampling method, *Atmos. Environ.* **32**, 3265–3274 (1998).
15. *L.S. Chasar, J.P. Chanton, P.H. Glaser, and D.I. Siegel*, Methane Concentration and Stable Isotope Distribution as Evidence of Rhizospheric Processes: Comparison of a Fen and Bog in the Glacial Lake Agassiz Peatland Complex. *Ann. Bot.* **86**(3): 655–663 (2000).
16. *D.W.T. Griffith, R. Leuning, O.T. Denmead, I.M. Jamie*, Air-land exchanges of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{N}_2\text{O}$  measured by FTIR spectrometry and micrometeorological techniques, *Atmos. Environ.* **36**, 1833–1842 (2002).
17. *A.C. Drescher, D.Y. Park, M.G. Yost, A.J. Gadgil, S.P. Levine, W.W. Nazaroff*, Stationary and time-dependent tracer gas concentration profiles using open path FTIR remote sensing and SBFM computed tomography. *Atmos. Environ.* **31**, 727–740 (1997).
18. *Fourier Spectroscopy, An Introduction*, Ernest V. Loewenstein, Tutorial Paper Number 1, Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy, George A. Vannasse, A.T. Stair, Jr., Dorain J. Baker, Editors, Government Document Number AFCRL-71-0019 (1970).
19. *Final Report on the First Flight of the ATMOS Instrument During the Spacelab 3 Mission, April 29 Through May 6, 1985, October 1, 1987*, Crofton B. Farmer, Odell F. Raper, Fred G. O'Callaghan, JPL Publication 87–32.
20. *J.C. Brasunas, V.G. Kunde, R.A. Hanel, D. Walser*, Balloon-borne cryogenic spectrometer for measurement of lower stratospheric trace constituents, NASA, Goddard Space Flight Center; L.W. Herath, Science Systems and Applications, Inc.; H.L. Buijs, J.N. Bérubé, J. McKinnon, Bomem, Inc., SPIE **619**, Cryogenic Optical Systems and Instruments II, 80 (1986).
21. *Virgil G. Kunde, et al.*, Infrared spectroscopy of the lower stratosphere with balloon-borne cryogenic Fourier spectrometer, *App. Opt.* **26**, No. 3, 545 (1987).
22. *H. Sakai, et al.*, Measurement of atmospheric emission using a balloon-borne cryogenic Fourier spectrometer, SPIE **289**, 196 (1981).
23. *F. Murcray et al.*, Liquid Nitrogen-Cooled Fourier Transform Spectrometer System for Measuring Atmospheric Emission at High Altitudes, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **1**, 351 (1984).
24. *D. Murcray, et al.*, Measurements of Atmospheric Emission at High Spectral Resolution, *Journal of the Meteorological Society of Japan* **63**, 320 (1985).
25. *J.M. Thériault, et al.*, Temperature dependence of atmospheric transmittance in the 2.8–5.5  $\mu\text{m}$  region, SPIE **1115**, 295 (1989).
26. *J.-M. Thériault, et al.*, Atmospheric transmission in the 2.8–5.5  $\mu\text{m}$  region: description of the Fourier interferometer

- transmissometer and typical result at low temperatures, *Appl. Opt.* **29**, 3654 (1990).
27. *Pierre L. Roney, et al.*, Transmission window near 2400 cm<sup>-1</sup>: an experimental and modeling study, *Appl. Opt.* **30**, 1995 (1991).
  28. *J.-M. Thériault, et al.*, Analysis of the FASCODE model and its H<sub>2</sub>O continuum based on long-path atmospheric transmission measurements in the 4.5–11.5 μm region, *Appl. Opt.* **33**, 323 (1994).
  29. *James Gosz, et al.*, Field Testing Long-Path Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Measurement of Atmospheric Gas Concentrations, *Remote Sens. Environ.* **32**, 103–110 (1990).
  30. *Renate Van Allen, Frank J. Murcray, and Xu Liu*, Mid-infrared measurements of the atmospheric emission over the South Pole using a radiometrically calibrated Fourier transform spectrometer, *Appl. Opt.* **35**, 1523 (1996).
  31. *J.R. Olson, J. Van Allen, P.F. Fogal, F.J. Murcray, and A. Goldman*, Calibrated 0.1 cm<sup>-1</sup> IR emission spectra from 80 degrees N, *Appl. Opt.* **35**, 2797 (1996).
  32. *M.L. Ralston and R.I. Jennrich, Dud*, A Derivative-Free Algorithm for Nonlinear Least Squares, *Technometrics* **20**, 7 (1977).
  33. *E.L. Bradley*, The equivalence of maximum likelihood and weighted least squares estimates in the exponential family, *J. Amer. Statist. Assn.* **68**, 199 (1973).
  34. *A. Charnes, E.L. Frome, and P.L. Yu*, The equivalence of generalized least squares and maximum likelihood estimation in the exponential family, *J. Amer. Statist. Assn.* **71**, 169 (1976).
  35. *R.I. Jennrich and R.H. Moore*, Maximum likelihood estimation by means of nonlinear least squares, *Amer. Statist. Assn. Proceedings of the Statist. Computing Session*, p. 57 (1975).
  36. *J.A. Nelder and R.W.M. Wedderburn*, Generalized linear models, *J. Roy. Statist. Soc. A* **135**, 370 (1972).
  37. *A.E. Beaton and J.W. Tukey*, The fitting of power series, meaning polynomials, illustrated on band-spectroscopic data, *Technometrics* **16**, 147 (1974).
  38. *R.L. Hawkins*, Phillips Laboratory, USAF, private communication, 1995.
  39. *R.L. Hawkins*, Whole-Band Analysis of Infrared Spectra of Nitrous Oxide Broadened by Nitrogen, Oxygen, and Air, Thesis, Ohio State University, 1982.
  40. *J.H. Seinfeld and S.N. Pandis*, Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley and Son, New York, NY, 1997.
  41. *T. Friborg, T.R. Christensen, B.U. Hansen, C. Nordstroem, and H. Soegaard*, Trace gas exchange in a high-arctic valley, 2, Landscape CH<sub>4</sub> fluxes measured and modeled using eddy correlation data [CH<sub>4</sub>]. *Global Biogeochem. Cycles*, **14**, 715–724 (2000).
  42. *K. Bartlett and R. Harriss*, Review and assessment of methane emissions from wetlands. *Chemosphere* **26**, 261–230 (1993).
  43. *J. Bubier, A. Costello, T.R. Moore, N.T. Roulet, and K. Savage*, Microtopography and methane flux in boreal peatlands, northern Ontario, Canada. *Can. J. Bot.* **71**(8), 1056–1063 (1993).
  44. *R.C. Harriss, E. Gorham, D.L. Sebacher, K.B. Bartlett, and P.A. Flebbe*, Methane flux from northern peatlands. *Nature* **315**, 652–653 (1985).
  45. *T. Nakano, S. Kuniyoshi, and M. Fukuda*, Temporal variation in methane emission from tundra wetlands in a permafrost area, northeastern Siberia. *Atmos. Environ.* **34**(8), 1205–1213 (2000).
  46. *M.R. Turetsky, R.K. Wieder, and D.H. Vitt*, Boreal peatland C fluxes under varying permafrost regimes. *Soil Biology & Biochemistry* **34**(7), 907–912 (2002).
  47. *J.M. Waddington and N.T. Roulet*, Carbon balance of a boreal patterned peatland. *Glob Change Biol.* **6**(1), 87–97 (2000).
  48. *S. Fan, S.C. Wofsy, P. Bakwin, D. Jacob, S. Anderson, P. Kebejian, J. McManus, C. Kolb, and D. Fitzjarrald*, Micrometeorological measurements of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and subarctic tundra. *J. Geophys. Res.* **97**(D15), 16,627–16,643 (1992).
  49. *R. McMillen*, A basic program for eddy correlation in non-simple terrain. ERL ARL-147, NOAA, Silver Spring, MD, 1986.
  50. *M.E. Hines*, Emissions of sulfur gases from wetlands. D.D. Adams, P.M. Crill and S.P. Seitzinger (Editors), *Cycling of Reduced Gases in the Hydrosphere*. Mitt. Internat. Verein. Limnol. 25:153–161, Stuttgart, 1996.
  51. *C. Paludan and G. Blicher Mathiesen*, Losses of inorganic carbon and nitrous oxide from a temperate freshwater wetland in relation to nitrate loading. *Biogeochemistry*, **35**(2), 305–326 (1996).
  52. *P.A. Matson, C. Volkman, K. Copping, and W.A. Reiners*, Annual Nitrous Oxide Flux and Soil Nitrogen Characteristics in Sagebrush Steppe Ecosystems. *Biogeochemistry* **14**(1), 1–12 (1991).
  53. *P.M. Vitousek, J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, and D.G. Tilman*, Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *Ecol. Appl.* **7**(3), 737–750 (1997).
  54. *J.S. Simmons, L. Klemetsson, H. Hultberg, and M.E. Hines*, Consumption of carbonyl sulfide by coniferous boreal forest soils. *J. Geophys. Res.* **104**, 11,569–11,576 (1999).

*T. Connor, J. N. Rooney-Varga, R.R. Gamache, M.E. Hines. An inversion algorithm for the detection of methane over the wetlands by open-path FTIR in various atmospheric conditions.*

An intelligent inversion algorithm has been developed to determine the path averaged concentration of methane over wetlands from open-path Fourier-Transform InfraRed (FTIR) measurements. The algorithm, based on a Doesn't-Use-Derivative (DUD) non-linear least-squares method, is robust and yields accurate methane concentrations for all atmospheric conditions. Fifty-eight spectral channels were needed to accurately determine the concentration of methane in the presence of other absorbing gases, especially for water vapor at 100 percent humidity. Tests were made for mixtures of the first 12 gases on the HITRAN database at typical ambient concentrations. The algorithm is described with particular attention to applications of methane fluxes over Northern-Hemisphere wetlands.