

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И
МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»**

На правах рукописи



Панкратов Фидель Федорович

**ДИНАМИКА АТМОСФЕРНОЙ РТУТИ В РОССИЙСКОЙ
АРКТИКЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДОЛГОВРЕМЕННОГО
МОНИТОРИНГА**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата географических наук**

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
А.Г. Махура

Обнинск – 2014 г.

Оглавление

1.	Введение	4
1.1.	Обзор литературы	8
1.1.1.	Свойства ртути	8
1.1.2.	Поступление ртути в Арктические экосистемы	9
1.1.3.	Локальный и глобальный перенос ртути в атмосфере	11
1.1.4.	Глобальная антропогенная эмиссия ртути	15
1.1.5.	Основные пути поступления ртути в Арктику	18
1.1.6.	Трансформация ртути в экосистемах Арктики.....	19
1.2.	Преобразования ртути, истощение ртути (AMDEs)	21
1.2.1.	Физико-химические преобразования в атмосфере Арктики	21
1.2.2.	События истощения атмосферной ртути в приземном слое атмосферы.....	24
1.2.3.	Повышенные концентрации ртути в период вулканической деятельности	26
2.	Методы и средства измерения.....	28
2.1.	Методическое руководство по измерению атмосферной ртути.....	28
2.2.	Измерение и калибровка	37
2.2.1.	Автоматическая калибровка	39
2.2.2.	Метод добавок во время измерения атмосферной ртути	43
3.	Динамика атмосферной ртути в Арктике.....	45
3.1.	Проведение измерений на полярной станции «Амдерма»	45
3.2.	Местоположение анализатора в период измерений с 2001 по 2013 г.....	46
3.3.	Изменение интенсивности концентрации ртути в приземном слое атмосферы в зависимости от расстояния до береговой черты Карского моря	47
3.4.	Изменчивость значений концентрации атмосферной ртути в зависимости от метеорологических параметров.....	66
3.5.	Суточная динамика концентрации ЭГР для случаев истощения ртути	68
4.	Анализ случаев истощения ртути.....	69
4.1.	Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2001-2004 г.г.	69
4.2.	Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2005-2010 г.г.	73
4.3.	Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2010-2013 г.г.	76
4.4.	Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2002-2003 г.г.....	81
4.5.	Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2005-2010 г.г.....	84
4.6.	Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2011-2013 г.г.....	88

4.7.	Эпизод истощения ртути в весенний период 2002 г., точка № 1	93
4.8.	Эпизод истощения ртути для периода зима - весна 2010 г., точка № 2	94
4.9.	Динамика концентрации ЭГР в зависимости от солнечной активности	96
4.9.1.	Суточная динамика ЭГР в период полярной весны	96
4.9.2.	Суточная динамика ЭГР в летний период времени.....	97
4.9.3.	Суточная динамика ЭГР в период полярной ночи	98
4.9.4.	Динамика ЭГР во время событий истощения и увеличения	99
4.9.5.	Сезонная динамика повышенных и пониженных значений ЭГР.....	104
4.9.6.	Межгодовая изменчивость концентрации ЭГР	106
4.9.7.	Динамика метеорологических параметров	107
5.	Регистрация повышенных концентраций ЭГР	108
5.1.	Анализ единичных случаев повышенных значений концентрации	108
5.2.	Анализ нескольких случаев повышенных значений концентрации	110
5.3.	Перенос атмосферной ртути в Северном полушарии	112
5.3.1.	Атмосферный перенос в Арктике в период с 2010 по 2012 г.	112
5.3.2.	Траекторное моделирование с использованием модели HYSPLIT	114
5.4.	Эпизоды вулканической деятельности	114
5.4.1.	Извержение вулкана Eyjafjallajökull	114
5.4.2.	Извержение вулкана Grímsvötn	119
5.4.3.	Траекторное моделирование в период извержения вулканов	121
5.4.4.	Анализ данных долговременного мониторинга с 2001 по 2013 г.	124
6.	Выводы и заключения	128
7.	Приложение	130
8.	Список литературы	133

1. Введение

Актуальность работы. Ртуть – один из наиболее токсичных тяжелых металлов, загрязнение которыми представляет серьезную угрозу для природной среды Арктики. Атмосферный перенос в высокоширотную область полярных регионов является основным каналом поступления ртути из средних и южных широт, где источниками ртути могут быть как антропогенные, так и природные объекты. Вторым по величине каналом поступления ртути в Арктику являются реки бассейна Северного Ледовитого океана. Обладая уникальными свойствами, ртуть способна перемещаться на большие расстояния, осаждаться на подстилающую поверхность и трансформироваться в более токсичные соединения. В дальнейшем это приводит к накоплению ртути в различных Арктических экосистемах. В 1998 г. на полярной станции «Алерт» (Канада) был зафиксирован эффект «истощения» атмосферной ртути в воздухе (AMDEs - Atmospheric Mercury Depletion Events). Это событие когда в весенний период времени происходит резкое уменьшение концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Этот процесс является основным фактором стока ртути из атмосферы, вследствие этого происходит интенсивное осаждение ртути на поверхность снега и льда в прибрежной зоне арктических морей. Находящиеся в почве микроорганизмы трансформируют осажденную элементарную ртуть в наиболее токсичные органические формы, например метилртуть. В дальнейшем, органические формы ртути по пищевым цепочкам накапливаются в рыбе, морских млекопитающих, высших хищниках и в конечном итоге с продуктами питания в организме коренных жителей. За последние 100 лет выбросы из антропогенных источников привели к двукратному увеличению ртути в верхнем 100 метровом слое мирового океана, что привело к интенсивному загрязнению разнообразных биообъектов.

Цель исследования:

Проведение долговременного мониторинга элементарной газообразной ртути в российской Арктике и получение систематических данных высокого временного разрешения в рамках международной программы АМАП по мониторингу стойких загрязняющих веществ в Арктическом регионе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

- Анализ динамики элементарной газообразной ртути (ЭГР) в приземном слое атмосферы российской Арктики на основе полученных данных долговременного мониторинга;
- Оценка влияния суммарной солнечной радиации и метеорологических величин (температуры, относительной влажности, скорости ветра) на поведение элементарной ртути во время событий истощения атмосферной ртути;

- Оценка вероятного местоположения источников поступления ртути в Арктику, используя метод траекторного моделирования с расчетом обратных траекторий (модель NOAA HYSPLIT).

Научная новизна определяется тем, что впервые в российской Арктике:

- на полярной станции «Амдерма» получен долговременный (12 летний период наблюдений) ряд значений концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы;
- зарегистрированы процессы истощения ртути, что подтверждает существование подобных явлений во всех полярных регионах в прибрежной полосе арктических морей Северного полушария;
- были зафиксированы процессы истощения ртути не только в весенние сезоны но и в период полярной ночи без протекания фотохимических реакций. Необходимо также отметить наличие процессов истощения ртути в летние сезоны при максимальной интенсивности суммарной солнечной радиации;
- проведено сопоставление полученных результатов долговременного мониторинга с данными, полученными на других международных полярных станциях «Алерт» (Канада) и «Ню Олесунн» (Норвегия). Выяснено, что для этих точек долговременного мониторинга наблюдаются идентичные процессы истощения ртути в весенние сезоны.
- показано, что динамика ртути в приземном слое атмосферы при проведении измерений в 9 км полосе прибрежной зоны зависит от расстояния до береговой черты Карского моря;

Научная и практическая значимость работы. Впервые на полярной станции «Амдерма» освоена и внедрена современная методика пробоотбора и определения концентрации ЭГР на базе анализатора «Tekran 2537A». Полученные результаты измерений передаются в AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme – Программа арктического мониторинга и оценки) и могут быть использованы в модельных оценках, для расчета поступления ртути в экосистемы Арктики. Данные о повышенных значениях концентрации ЭГР, могут быть использованы при определении вероятных источников загрязнения, находящихся как за полярным кругом, так и в других регионах северного полушария. Зарегистрированы повышенные значения концентрации ЭГР в периоды извержения вулканов в Исландии (весной 2010 г. и 2011 г.). Для разных времен года, ночных и дневных периодов времени, проведен статистический анализ долговременного ряда концентрации ртути в российской Арктике, что позволило впервые оценить степень влияния метеорологических величин и суммарной солнечной радиации на динамику ЭГР в приземном слое атмосферы.

Автор выносит на защиту:

1. Зарегистрирована тенденция к уменьшению концентрации элементарной газообразной ртути в приземном слое атмосферы по результатам проведения долговременного мониторинга в российской Арктике.
2. Наиболее интенсивные процессы истощения ртути наблюдаются в прибрежной полосе Карского моря, особенно в холодный период года.
3. Сезонное изменение циркуляции атмосферы приводит к повышению значений концентрации ртути в приземном слое воздуха для теплого периода времени.
4. На основе модельных расчетов установлено влияние дальнего атмосферного переноса активной вулканической деятельности в Исландии на концентрацию атмосферной ртути в российской Арктике.

Личный вклад автора.

Организация, постановка задач и выполнение программы измерений проводилось на полярной станции «Амдерма», освоение методики измерения ртути с использованием измерительного комплекса на базе ртутного анализатора “Tekran 2537A”, техническое обслуживание, настройка измерительного комплекса, проведение периодической ручной калибровки и сбор данных измерений ЭГР и их обработка, статистический анализ в совокупности с метеорологическими величинами, обобщение и интерпретация полученных результатов были выполнены лично автором.

Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов основаны на использовании прецизионного аналитического оборудования, применяемого в процессе измерения ЭГР на полярной станции; на сравнительном анализе и согласованности методик измерений и полученных данных с результатами других исследователей.

Апробация работы.

Основные положения и результаты исследований докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Международной конференции по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды. ENVIROMIS (Томск, 2008 г.); Научной конференции «Вклад России в МПГ» (Сочи, 2008 г.); Международной конференции в рамках III Международного Полярного Года (МПГ) (Санкт-Петербург, 2008 г.); Всесоюзной конференции “Научный потенциал – XXI” (Москва, 2009 г.); Международном симпозиуме Ртуть в биосфере: Экологогеохимические аспекты, ГЕОХИ РАН (Москва, 2010 г.); Международной конференции по вычислительно-информационным технологиям для наук об окружающей среде: “CITES-2011” (Томск, 2011 г.); Международной конференции “Mercury as a Global Pollutant” (Halifax, 2011); Международной конференции ‘Physical and Chemical Processes Including

Atmosphere-Ice Chemical Interactions (AICI)" (Vienna, Austria, 2012); Международной конференции "IEA Clean Coal Centre Workshop, 9th Mercury Emissions from coal (MEC)" (St.Petersburg, 2012); Международной конференции "Mercury as a Global Pollutant", (Edinburg, 2013); Международной конференции "European Geosciences Union, General Assembly 2014, (Vienna, Austria, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, 6 публикаций и 8 тезисов докладов в трудах международных конференций. Не по теме диссертации опубликована 1 статья в рецензируемом журнале 2 публикации и 2 тезисов докладов в трудах международных конференций.

Структура диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность работы и сформулированы основные задачи исследования.

Первая глава – литературный обзор. Рассмотрены основные источники и пути поступления элементарной ртути, как в различные регионы, так и в высокие широты Арктики. Приведены модельные оценки локального и глобального атмосферного переноса, структурная схема распределения потоков, показано общее взаимодействие между сухопутными и водными системами, связанными с атмосферным циклом ртути, приведены примеры долевого соотношения вклада различных источников в глобальную антропогенную эмиссию ртути. Приведена модель циркуляции ртути в Северном Ледовитом океане, где рассмотрены различные процессы, такие как пищевые цепочки или химические трансформации ртути при ее осаждении из атмосферы. Представлены атмосферные и океанические процессы переноса ртути в глобальной окружающей среде и ее перемещение между экосистемами в пределах Северного Ледовитого океана.

Во второй главе описан метод и средства измерения, применение автоматической и ручной калибровки и оценка неопределенности во время проведения измерений с использованием измерительного комплекса «Tekran 2537A».

В третьей главе представлены результаты проведенного исследования поведения атмосферной ртути в Арктике. На основе полученных данных проведены расчеты и построены тренды для каждого периода, в зависимости от нахождения анализатора относительно береговой зоны Карского моря. Рассмотрена изменчивость значений концентрации ЭГР в зависимости от метеовеличин, таких как температура, влажность и скорость ветра в приземном слое атмосферы. Проведен статистический расчет на основе данных мониторинга ртути за сутки для периода времени, когда регистрировались случаи истощения.

Четвертая глава посвящена анализу данных, когда регистрировались случаи истощения ртути в различные сезоны (весна, лето, осень и зима) а также для случаев, когда

анализатор находился в различных точках проведения мониторинга. Расчет влияния суммарной солнечной радиации в весенне-летние сезоны на активизацию процессов истощения ртути показал, что в приземном слое атмосферы при возрастании суммарной солнечной радиации не наблюдается увеличения количества случаев истощения ртути. На основе данных проведен анализ суточной динамики ЭГР в весенний и в зимний период времени проведена оценка межгодовой изменчивости концентрации ртути. Отмечено, что случаи AMDEs регистрируются при более низкой температуре и влажности в приземном слое атмосферы в течение всего периода проведения долговременного мониторинга.

В пятой главе описаны случаи и проведен анализ данных для повышенных значений концентрации ртути как единичных, так и длительных по времени. На основании расчета обратных траекторий с использованием модели HYSPLIT, были определены области, где могли находиться вероятные источники загрязнения, расположенные как в средних широтах, так и в районе полярного круга. Были построены обратные траектории для случаев, когда были зарегистрированы повышенные значения концентрации ртути в приземном слое атмосферы, в период активной фазы извержения вулканов в Исландии (2011 г. и 2012 г.).

1.1. Обзор литературы

1.1.1. Свойства ртути.

Ртуть (Hg) - химический элемент II группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева; атомный номер 80, относительная атомная масса 200,59. Ртуть в обычных условиях представляет собой блестящий, серебристо-белый тяжелый жидкий металл. Удельный вес ее при 20°C 13,55 г/см³; температура плавления равна -38,89°C, кипения 357,25°C. При замерзании (-38,89°C) она становится твердой и легко поддается ковке. Даже в обычных условиях ртуть обладает повышенным давлением насыщенных паров и испаряется с довольно высокой скоростью, которая с ростом температуры увеличивается. При 24°C атмосферный воздух, насыщенный парами ртути, может содержать их в количестве около 18 мг/м³; такой уровень в 1800 раз превышает ПДК ртути в воздухе рабочей зоны и в 60000 раз ПДК в атмосферном воздухе. Ртуть способна проникать сквозь слои воды и других жидкостей. Еще одно свойство ртути связано с тем, что при растворении в ней металлов образуются амальгамы - металлические системы, одним из компонентов которых является ртуть. Они не отличаются от обычных сплавов, хотя при избытке ртути представляют собой полужидкие смеси. Соединения, получающиеся в результате амальгамирования, легко разлагаются ниже температуры их плавления с выделением избытка ртути, что нашло широкое применение при извлечении золота и

серебра из руд. Амальгамированию подвержены металлы, смачиваемые ртутью. Легированные углеродом, кремнием, хромом, никелем, молибденом и ниобием стали не амальгамируются. Ртуть - весьма агрессивна по отношению к различным конструкционным материалам, что приводит к коррозии и разрушению производственных объектов и транспортных средств. В соединениях ртуть проявляет степень окисления +2 и +1, соответственно $Hg(II)$ или $Hg(I)$. Обладая высоким потенциалом ионизации, высоким положительным окислительным потенциалом, ртуть является относительно стойким в химическом отношении элементом. Это обуславливает ее способность восстанавливаться до металла из различных соединений и объясняет частые случаи нахождения ртути в природе в самородном состоянии. При нагреве до температур, близких к температуре кипения ($300 - 350^{\circ}C$), она соединяется с кислородом воздуха, образуя красный оксид двухвалентной ртути Hg_2O , который при дальнейшем нагревании (до $400^{\circ}C$ и выше) снова распадается на ртуть и кислород. Желтый оксид ртути Hg_2O получается при добавлении щелочей к водному раствору соли $Hg(II)$. Существует и оксид ртути черного цвета (Hg_2O), нестойкое соединение, в котором степень окисления ее равна +1. В соляной и разбавленной серной кислотах и в щелочах ртуть не растворяется. Но она легко растворяется в азотной кислоте и в царской водке, а при нагревании в концентрированной серной кислоте. Металлическая ртуть способна растворяться в органических растворителях, а также в воде, особенно при отсутствии свободного кислорода. Растворимость ее в воде зависит также от pH раствора. Минимальная растворимость наблюдается при $pH=8$, с увеличением кислотности или щелочности воды она увеличивается. В присутствии кислорода ртуть в воде окисляется до ионной формы Hg^{2+} (создавая концентрации до 40 мкг/л). Ртуть реагирует с галогенами (хлор, йод, фтор, бром), серой, селеном, фосфором и другими неметаллами. При взаимодействии ртути с серой образуется сульфид ртути HgS - самое распространное в природе соединение. Другие соединения ртути, гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$, нитрат $Hg(NO_3)_2$, сульфат ($HgSO_4$) и сульфит ($HgSO_3$) ртути, красный и желтый йодид ртути и др. Существует большое количество ртутьсодержащих органических соединений, в которых атомы металла связаны с атомами углерода. Химическая связь углерода и ртути очень устойчива. Она не разрушается ни водой, ни слабыми кислотами, ни основаниями. С позиций опасности для живых организмов (т. е. токсикологии) наиболее токсичными из металлоорганических соединений ртути являются алкилртутные соединения с короткой цепью, прежде всего, метилртуть (Гладышев В.П. и др., 1974).

1.1.2. Поступление ртути в Арктические экосистемы.

Ртуть – это природный элемент, который находится практически во всех природных средах, и при отсутствии антропогенных влияний на экосистемы имеет свои естественные геохимические циклы. Начиная с индустриальной революции из естественной среды в земной поверхности, было извлечено большое количество ртути, в связи с этим извлеченная ртуть циркулирует в атмосфере и распространена во всех природных средах, в почвах, озерах, реках и океанах. Это приводит к росту накопленной ртути в биосистемах, но особенно опасны токсичные разновидности метил и деметил соединений которые приводят к биомагнификации природных объектов - концентрирование данного вещества в экосистеме или пищевой цепи, возрастающее на высших (по сравнению с низшими) трофических уровнях. (AMAP, 2004). Увеличение концентрации ртути и ее способность к биоаккумуляции и биомагнификации в органических объектах в Арктических экосистемах представляет особый интерес для исследований. Получается, что при отсутствии в Арктической зоне производственных источников тяжелых металлов, концентрация ртути в пищевых объектах во всех трофических пищевых цепях может достигать токсикологических уровней (AMAP 2004).

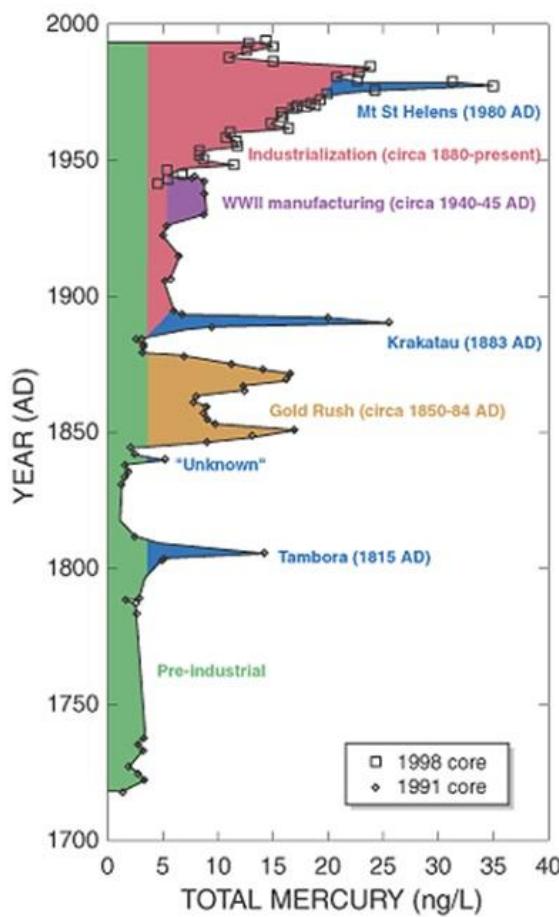


Рис. 1 . Профиль значений концентрации ртути в образцах ледяных кернов за последние 270 лет (Shuster P. и др., 2002).

(Pre-industrial – прединдустриальный период; Unknown – неопределенный; Gold Rush – период «золотой лихорадки»; WWII – подъем мануфактурного производства; Industrialization – Индустриализация; Total mercury – общая ртуть).

Потенциальную угрозу арктической природной среде добавляет также присутствие стойких органических загрязняющих веществ, что для достаточно ограниченных природных ресурсов и незначительного количества местного населения представляет большую опасность с точки зрения токсикологии всего полярного региона (AMAP, 2003; 2004). Анализ данных, за последние почти 300 лет показал (рис. 1), что с начала 1980-ых годов

максимальная концентрация ртути в образцах ледяных кернов составила приблизительно 20 нг/л и была в 20 раз выше, чем минимальные доиндустриальные концентрации. Кроме

этого, в течение последних 100 лет, основное поступление ртути (до 70%) связано с антропогенными источниками. Извержение индонезийских вулканов (Тамбора в 1815 г. и Кракатау в 1883 г.) также внесли свой вклад, и примерно на 6% увеличили содержание ртути в окружающей среде (Shuster P. et al., 2002). В XX столетии, увеличение вклада ртути в загрязнение окружающей среды можно соотнести с увеличением промышленного производства. Важно отметить, несмотря на то, что в течение предшествующих 100 лет происходило увеличение вклада загрязнения экосистем ртутными соединениями, в последние 15-20 лет наблюдается достаточно быстрое снижение накопления ртути в природных средах. Все потенциальные проблемы с загрязнением природной среды нужно также рассматривать с точки зрения разновидностей полярных экосистем и уже имеющейся экологической нагрузки, которая определяется климатическими изменениями, происходящими в последние десятилетия (Arctic Climate Impact Assessment, 2005).

В последних исследованиях по загрязнению ртутью Арктических экосистем было отмечено, что ее высокие концентрации были найдены в природных объектах находящихся на высоком трофическом уровне в полярной экосистеме (Dietz и др., 2009). Повышенные концентрации ртути, найденные в арктических биообъектах, могут отрицательно сказаться на потреблении традиционных продуктов питания местными народами. К основным продуктам питания можно отнести рыбу, мясо морских млекопитающих и белых медведей. Местное население Аляски употребляет в пищу как мясо животных, так и жировые ткани в которых содержаться высокие концентрации органических форм ртути. В последнее время несколько раз повышался максимально допустимый порог значения концентрации ртути в биообъектах, пресноводной рыбе и в морской птице, что впоследствии приводит к увеличению концентрации ртути в крови у местного населения (2009 AMAP Human Health Assessment (AMAP 2011)). Исследования в области эпидемиологии показали, что если в крови у женщин регистрируется повышенное содержание ртути, то у рожденных ими младенцев высока вероятность получения врожденных дефектов связанных с отклонениями в нервной системе. Также возможно и проявление болезней связанных с сердечнососудистыми заболеваниями (AMAP, 2011). Влияние на здоровье людей повышенных значений концентрации ртути обсуждались в связи с экономической перспективой развития Арктического региона (Hylander и Goodsite, 2005; Sundseth и др., 2010). Была также проведена оценка ежегодных экономических потерь из-за воздействия метилртути на процесс развитие населения и их интеллектуальный потенциал (Sundseth и др., 2010). Эти исследования показывают, что метилртуть наносит огромный экономический ущерб и что уменьшение поступления метилртути в организм человека приводит к экономическому росту всего региона. Для того чтобы сократить поступление ртути в Арктические экосистемы необходимо

проведение дальнейших исследований для понимания того, что являются основными источниками поступления и пути поступления ртути, как глобальные так и локальные.

1.1.3. Локальный и глобальный перенос ртути в атмосфере.

Ртуть (Hg), это один из наиболее известных нейротоксикантов, который постоянно находится в окружающей среде (АМАР, 1997). Основная задача заключается в том чтобы, прежде всего, оградить человека от воздействия органических форм ртути, которые образуются из элементарной ртути в результате жизнедеятельности бактерий. Перераспределение органических форм ртути происходит в водных пищевых цепочках, и в конечном итоге происходит загрязнение биообъектов водной среды. В 1990 г. на первой международной конференции «Ртуть как глобальный загрязнитель» было определено, что атмосфера является одним из основных источников поступления ртути в различные экосистемы на планете (Lindqvist и др., 1991). В отдаленных районах было обнаружено высокое содержание ртути в рыбе, которая обитает в малопродуктивных озерах. Проблема загрязнения водных систем не может быть объяснена с учетом только одной из причин, тем, что наибольшее распространение загрязнений происходит вследствие атмосферного переноса на большие расстояния.

Считается, что ртуть распространяется в глобальном масштабе в основном за счет атмосферного переноса. Ртуть, которая выбрасывается в атмосферу в одном месте, может влиять на увеличение концентрации ртути на территории расположенной в других широтах. В атмосфере регистрируются пониженные значения концентрации ртути, относительно ее концентрации в океанах и на континентах. Можно предположить, что вклад ртути в загрязнение отдаленных районов и фоновых экосистем в будущем будет только увеличиваться. Озабоченность по поводу этой проблемы загрязнения свидетельствуют недавние инициативы Организации Объединенных Наций по реализации программы защиты окружающей среды (Pirrone и др., 2009), американской Национальной Академии наук (National Academy of Science 2009), и другими международными организациями, на основе исследований глобального атмосферного переноса загрязнителей на большие расстояния (<http://www.htap.org>).

За последние 15 лет были достигнуты значительные успехи в понимании процессов атмосферного переноса ртути и локализации источников поступления (Pirrone и др., 2009). Тем не менее, все еще существуют значительные пробелы в понимании биогеохимического цикла ртути и остаются вопросы относительно химического состава атмосферы в Арктическом регионе. На сегодняшний день нет полного понимания процессов распределения относительных величин и концентраций, конкретных

источников и мест осаждения ртути, а также окончательного представления о ее поведении в процессе эмиссии из конкретного источника.

Ртуть в атмосфере находится в основном в трех формах: газообразной элементарной ртути, реакционной газообразной или газообразной окисленной форме ртути (RGM или GOM, например, HgO , HgCl_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}[\text{OH}]_2$) и ртути осажденной на частицах (PHG). ЭГР и окисленные формы ртути определяются в процессе измерений как общее количество газообразной ртути (TGM). Основная форма ртути в атмосфере, это элементарная газообразная ртуть, поступающая из всех антропогенных и природных источников, и долгое время остается в атмосфере, при этом активно участвуя в процессах глобального переноса в атмосфере (рис. 2).

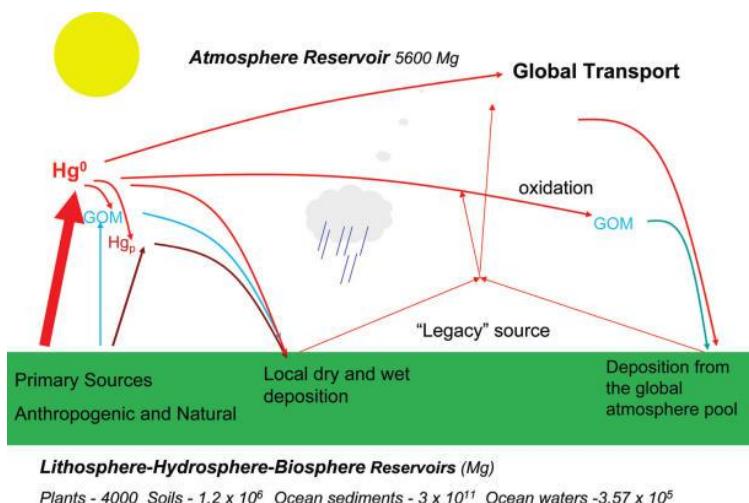


Рис. 2. Структурная схема распределения потоков, общее взаимодействие между сухопутными и водными системами, связанными с атмосферным циклом ртути. Красные стрелки определяют: траекторию газообразной элементарной ртути (GEM), светло-голубые - перенос газообразной окисленной формы ртути (GOM), и фиолетовые - перенос ртути на частицах (PHg) (Mae Gustin at all., 2010); (Atmospheric reservoir – содержание ртути в атмосфере; Global transport – глобальный перенос; Oxidation – процесс окисления; “Legacy” source – вторичные источники; Primary sources – первичные источники; Atmospheric and natural – атмосферные и природные; Local dry and wet deposition – локальное сухое и влажное осаждение; Deposition from the global atmosphere pool – осаждение при глобальном переносе; Plant – промышленность; Soils – почвы; Ocean sediments – донные отложения в океане; Ocean waters – вода в океанах).

Процессы перераспределения между атмосферой, наземными и водными экосистемами, способствует глобальному распространению ртути и вследствие этого как локализация, так и определение эмиссионных источников является сложной задачей. Все существующие формы ртути могут поступать из антропогенных источников, в то время как ЭГР, в первую очередь, поступает в основном из природных источников. Элементарная газообразная ртуть является доминирующей формой в атмосфере, в то же время другие формы ртути, окисленные формы и ртуть осажденная на частицах, обычно составляют менее 2% от общего количества. Все формы ртути могут быть трансформированы в газообразную окисленную форму и, как предполагается, вследствие

этого данная форма ртути, более легко выводится из атмосферы и осаждается на подстилающую поверхность. Известно, что соединения окисленной формы ртути могут существовать в газовой фазе, но на сегодняшний день конкретных форм подобного химического вещества не было идентифицировано. В дополнение к уже имеющимся выбросам из антропогенных источников, газообразная окисленная форма ртути также может быть образована во время реакции с оксидантами (Steffen и др., 2008). Эти вещества могут находиться в атмосфере полярных регионов в верхних слоях морских и наземных экосистем, а также в свободной тропосфере (Hedgecock и др., 2004; Weiss-Penzias и др., 2007; Sillman и др., 2007; Swartzendruber и др., 2006). Модельные оценки и полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что различные формы ртути образуются при окислении элементарной газообразной ртути в нижних слоях тропосферы. Это может стать важным фактором, в процессе поступления ртути в различные экосистемы (Sillman и др., 2007; Swartzendruber и др., 2006; Selin и др., 2007; Weiss-Penzias и др., 2009). Трансформация ЭГР в окисленные формы ртути, с последующим осаждением на подстилающую поверхность, является одним из основных факторов, способствующему процессу накоплению ртути в арктическом регионе. На сегодняшний день нет полного понимания процессов распределения, в приземном слое атмосферы, и процессов поступления различных форм ртути. Проведенные эксперименты на базе воздушной лаборатории, по измерению общей газообразной ртути в тропосфере показали, что полученные значения концентрации ртути имели высокую вариабельность и неопределенность. Более точные результаты были получены в процессе измерений различных форм ртути в приземном слое атмосферы, за счет более сложной калибровки при использовании дополнительного оборудования, и с учетом более низких значений концентрации, при измерении ртути (Swartzendruber и др., 2009). Исследования, проводимые для определения значений концентрации ртути в тропосфере, с использованием воздушных зондов показали, что ЭГР присутствует в тропосфере до высоты не более 8 км. Однако, даже на этих высотах, были зафиксированы случаи истощения ртути (Ebinghaus и др., 2000; Banic и др., 2003; Friedli и др., 2004; Radke и др., 2007; Swartzendruber и др., 2008). В тоже время, во время зондирования, случаи истощения были зарегистрированы также и на высотах не более 100 м над поверхностью земли (Tackett и др., 2007).

Если рассматривать изменчивость концентрации ртути в пределах прибрежной полосы, то в основном все случаи истощения ртути были зафиксированы в пределах 10 км зоны от побережья (ледового припая) в глубину суши и не более 100 метров в сторону океана (Huizing Mao, и др., 2011).

Анализ данных полученных для ртути, осажденной на частицах показал, что практически для большинства случаев в атмосфере регистрируются низкие значения концентрации ($< 5 \text{ пг}/\text{см}^3$) (Swartzendruber и др., 2009а; Murphy и др., 2006), кроме тех случаев, когда наблюдались интенсивные выбросы от промышленных предприятий (Friedli и др., 2009) или пожаров (Finley и др., 2009). Существует только два исследования, в которых сообщается об измерении ртути в стратосфере: в одном случае концентрация ЭГР была определена как нулевая (Talbot и др., 2007), в другом случае измеренное значение концентрации ЭГР было на 50% меньше, чем концентрация ртути в тропосфере (Slemr и др., 2009). Пока не совсем понятна причина столь разных значений концентрации ртути, полученных при измерении в стратосфере и тропосфере, вероятно, этот факт может быть связан с атмосферной неоднородностью (Sillman и др., 2007; Swartzendruber и др., 2006; Weiss-Penzias и др., 2009; Swartzendruber и др., 2008).

1.1.4. Глобальная антропогенная эмиссия ртути.

Оценка источников поступления ртути и возможных вариантов её переноса атмосферными потоками и океанскими течениями, является основным вопросом для объяснения глобального загрязнения экосистем этим металлом. Из-за относительно длительного нахождения GEM в атмосфере, она может поступать в Арктику за счет атмосферного переноса из средних и южных широт, где расположены основные источники эмиссии ртути (рис. 3).

Для оценки поступления антропогенной ртути впервые в 1999 г. (AMAP, 1998) и 1995 г. (Pacyna и Pacyna, 2002; AMAP, 2002) были проведены модельные расчеты. Последний раз подобную оценку, на основе математических моделей, проводили в 2005 г. и эта работа была представлена на докладе в 2008 г. как оценка глобальной эмиссии ртути AMAP/UNEP (2008). Главным антропогенным источником поступления ртути в атмосферу является сжигание природного угля.

Содержание ртути в ископаемых углях находится в диапазоне от 1,2 мкг/кг до 15 мг/кг, но за счёт интенсивности и большого количества сжигаемого угля, ртуть в значительных объемах поступает в атмосферу. Горная промышленность, в совокупности с первичным получением металлов при плавке, вносит второй по величине вклад в эмиссию ртути. Добыча золота и металлургия, по ряду оценок, являются одними из основных источников поступления ртути в различные арктические экосистемы, посредством переноса речными системами ртути в Северный Ледовитый океан. Еще одним из основных источников ртути является производство цемента, в этом случае эмиссия происходит за счет сжигания органического топлива. Промышленное хлор-щелочное производство также вносит большой вклад в загрязнение ртутью различных экосистем

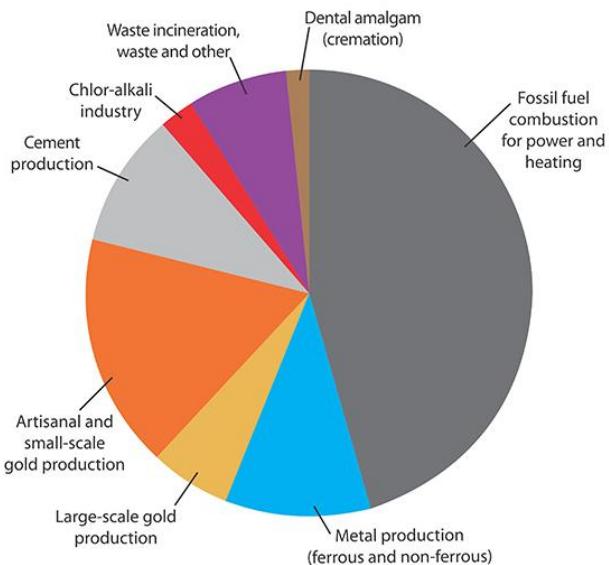


Рис. 3. Долевое соотношение вклада различных источников в антропогенную эмиссию ртути, рассчитано для 2005 г. (источник: AMAP/UNEP/NILU/IVL 2008); (Fossil fuel combustion for power and heating – сжигание угля для получения электроэнергии и тепла; Artisanal and small-scale gold production – кустарное и мелкое производство золота; Metal production – металлургическое производство; Cement production – производство цемента; Waste incineration, waste and other – утилизация отходов и др.; Large-scale gold production – крупномасштабное производство золота; Chlor-alkali industrial – хлор-щелочное производство; Dental amalgam (cremation) – утилизация продукции зубопротезирования).

На рис. 3. показан долевой вклад разных антропогенных источников в эмиссию ртути. 60% от всей эмиссии, или около 1450 тонн ртути приходится на сжигание угля и другого органического ископаемого топлива. Эмиссия ртути в процессе сжигания угля выше на несколько порядков, чем поступление ртути в процессе сжигания нефтепродуктов. Один из основных источников поступления ртути в атмосферу связан с производством металлургического кокса. Полученная в этом случае эмиссия ртути, при промышленном производстве цветных и черных металлов (исключая производство ртути и золота), оценивается приблизительно в 10%, (Pacyna, 1986; ECE ООН, 2000). В глобальном масштабе цементная промышленность вносит приблизительно 9.8%, относительно всей антропогенной эмиссии ртути.

С учётом географического разделения глобальная эмиссия ртути представлена на рис. 4. Индустриальное (крупномасштабное) производство золота, с использованием в технологических процессах ртути, как компонента в процессе амальгамирования – еще один источник поступления ее различных форм в атмосферу. Золотодобывающее производство привносит приблизительно 6%, относительно всей глобальной эмиссии. В процессе хлор-щелочного производства эмиссия ртути в атмосферу составила, по некоторым оценкам, примерно 47 тонн в 2005 г., что составляет 2,5% относительно всей антропогенной ртутной эмиссии. Глобальная эмиссия ртути, связанная с промышленным производством (эмиссия, связанная с отходами от производства и другими категориями),

по некоторым консервативным оценкам, составила приблизительно 125 тонн (6,5%) (АМАР/UNEP (2008)).

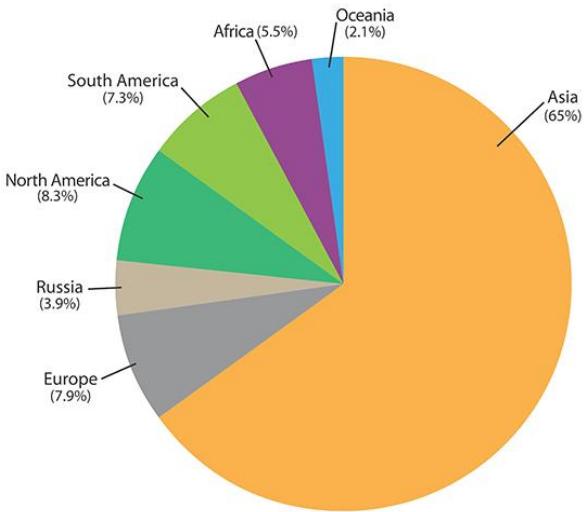


Рис. 4. Долевое соотношение для глобальных антропогенных выбросов ртути в атмосферу из разных регионов в 2005 г. АМАР/UNEP (2008); (Asia – Азия; Europe – Европа; North America – северная Америка; South America – южная Америка; Africa – Африка; Russia – Россия; Oceania – Океания).

Примечательно, что согласно этим данным, в атмосферу, в результате ненужного сжигания, выбрасывается приблизительно 30% от общей эмиссии ртути и 52% во время переработки промышленных и бытовых отходов. Основной эмиссионный поток поступления ртути приходится на Юго-Восточные страны, Европу и Северную Америку. Приблизительно 65% от всех поступлений, в глобальную эмиссию ртути на период до 2005 г. вносят Азиатские страны, относительно всех зафиксированных антропогенных источников. Вклад России, составляет около 4%, относительно глобальной эмиссии, и эти данные рассматриваются отдельно от данных, полученных для Европы и Азии. Сжигание ископаемого топлива, для производства электричества и тепла – основной источник антропогенной ртутной эмиссии в Европе, Северной Америке, Азии и России, что соответствует приблизительно от 35% до 50%, если сравнивать с антропогенной эмиссией в Океании и Африке. Китай, с его больше чем 2000 электростанций, работающими на природном угле, является одним из основных источников поступления ртути. Однако, эмиссия от работающих электростанций - только часть всех выбросов ртути в Китае. С предполагаемой эмиссией, превышающей 600 тонн для вторичного производства, Китай вносит приблизительно 40% в глобальную эмиссию ртути. Общая эмиссия ртути при оценке выбросов в атмосферу поступающая из таких стран как Китай, Индия и Соединенные Штаты, оценивается приблизительно в 60% от всей глобальной ртутной эмиссии, рассчитанной для вторичного производства (сталелитейная промышленность, производство цемента, хлор-щелочное производство и т.д. - приблизительно 895 из 1450 тонн). Это составило примерно такой же процент эмиссии ртути, который был рассчитан

для 2005 г., соответственно (1095 из 1920 тонн). Оценка глобального распространения ртути проводилась с использованием различных математических моделей (Wilson и др., 2006; Pacyna и др., 2006; AMAP/UNEP, 2008), а также данных, полученных при проведении исследований (AMAP/UNEP, 2008; Christensen и др., 2004; Dastoor и Larocque, 2004; Dastoor и др., 2008; Травников, 2005).

1.1.5. Основные пути поступления ртути в Арктику.

В итоге проведенных исследований была разработана новая модель глобального перемещения ртути в окружающей среде (рис. 5.) (Sunderland и др., 2007).

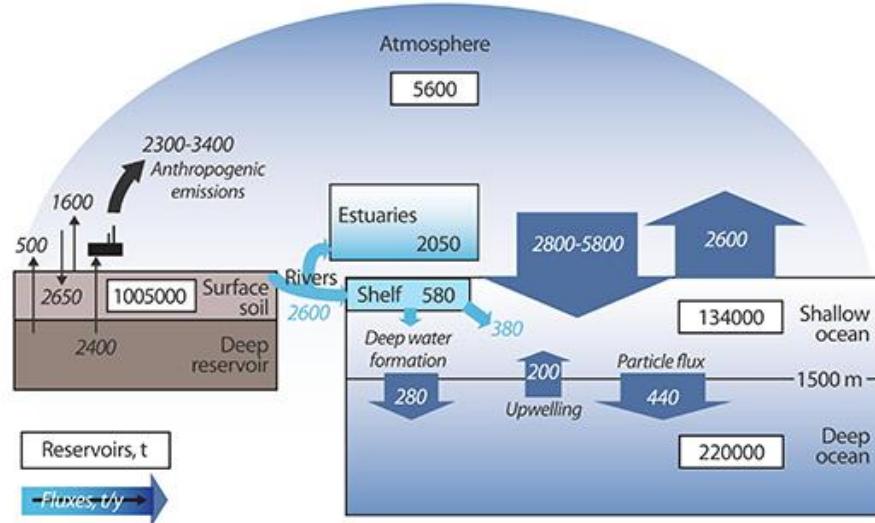


Рис. 5. Модель глобального распространения ртути с учетом всех источников поступления ртути, (атмосфера, океаны, сток с материков, речной сток) в глобальной атмосферной циркуляции, адаптировано Sunderland и др., 2007, (AMAP 2011); (Atmosphere – содержание ртути в атмосфере; Anthropogenic emissions – антропогенная эмиссия; Estuaries – перенос ртути из устьевой части реки; Surface soil – содержание ртути в поверхностном слое почвы; Deep reservoir – перенос из глубинных слоев почв; Rivers – перенос ртути с речным стоком; Shallow ocean – мелководная часть океанов; Shelf – шельфовая часть океанов; Deep water formation – перенос в глубоководную часть океанов; Particle flux - перенос ртути на частицах; Upwelling – подъем из глубины с в верхние слои океанов; Deep ocean – глубоководная часть океана; Reservoirs, t – накопление, тонн; Fluxes, t/y – поток, тонн/год).

Почвенный покров и процессы эрозии почвы, безусловно, остаются одним из основных источников поступления ртути, однако для арктического региона главными каналами переноса являются атмосфера и океан (AMAP 1998, 2005). Так как поверхность Северного Ледовитого океана и атмосфера полярного региона находятся в постоянном взаимодействии, то эти среды являются основными источниками поступления ртути в Арктику (Outridge и др., 2008). В исследовании (Sunderland и др., 2007) было приблизительно оценено количество ртути в верхних слоях океанов, что составило 134 тыс. тонн. По разным оценкам в океанах присутствует приблизительно 25% ртути, поступившей из природных источников, если сравнивать эти данные с данными о

концентрации ртути в доиндустриальный период. В северной части Атлантического океана, севернее 55° с.ш., содержится ртути на 50% больше, чем в остальной его части. Время, в течение которого может наступить устойчивое равновесие, между верхними слоями Атлантического океана и концентрацией ртути в приземном слое атмосферы, оценивается примерно от 50 до 600 лет, для Тихого океана подобная оценка может находиться в диапазоне от 500 до 700 лет. В поверхностных слоях океанов, процесс уравновешивания проходит быстрее, чем в глубинных слоях и по расчетам, поверхностные воды Атлантического океана могут достигнуть равновесного состояния примерно через 10 - 30 лет. Все последние исследования не изменили сделанных ранее предположений (Mason и др., 1998) о том, что биогеохимический цикл ртути в океане во многом зависит от интенсивности обмена между атмосферой и его поверхностью, с последующим выведением ртути в более глубокие водные слои. При определении интенсивности поступления ртути в экосистемы из антропогенных источников, в пределах арктической территории, важным фактором является ее эмиссия из естественных источников. Среднее время нахождения ртути в глобальной атмосфере и верхних слоях океанов, согласно принятой модели, составляет примерно от 0.7 до 27 лет (Sunderland and Mason 2007). Дальнейшее перемещение ртути в глубинные слои океана для средних широтах, вероятно, будет происходить значительно медленнее (см/сек) чем для атмосферы (м/сек) на той же широте.

1.1.6. Трансформация ртути в экосистемах Арктики.

Неорганическая форма ртути (двувалентная ртуть - Hg(II)) является основным элементом в процессе ее преобразования в более токсичные и биодоступные формы такие как, например монометил ртуть – MMHg .

Существует одно важное отличие, при оценке поступления ртути за счет атмосферного переноса и в водных системах, это то, что основная форма ртути в атмосфере, следовательно, переносимая в Арктику, является газообразной элементной ртутью. Именно эта форма ртути подвергается химическому преобразованию в неорганическую форму двухвалентной неорганической ртути, с последующим ее осаждением на подстилающую поверхность.

Неорганическая двухвалентная ртуть осаждается на поверхность океана, на снежный покров, на поверхность почвы, а также на поверхность пресноводных систем. В дальнейшем, вследствие процессов трансформации происходит образование, как неорганической формы, так и других форм ртути, поступающих из водных систем мирового океана, из локальных почвенных и геотермальных источников (рис. 6).

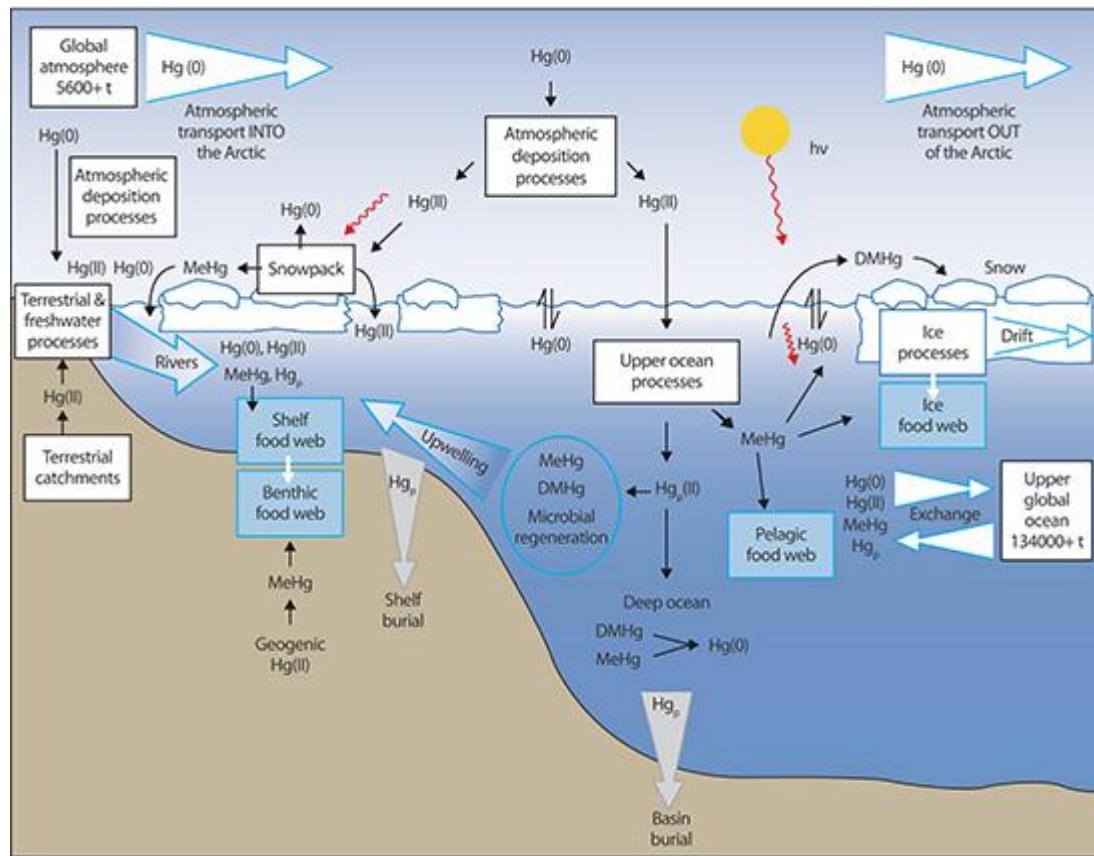


Рис. 6. Циркуляция ртути в Северном Ледовитом океане. В прямоугольниках представлены различные процессы и химические трансформации, протекающие в атмосфере, в водной среде и в донных отложениях. Большие затененные стрелки указывают на атмосферные и океанические процессы переноса и трансформации ртути в глобальной окружающей среде, а также её перемещение между экосистемами в пределах Северного Ледовитого океана. Чёрные стрелки указывают на химические процессы, которые приводят к трансформации ртути в различные формы (AMAP 2011); (Global atmosphere – наличие ртути в атмосфере; Atmospheric transport into the Arctic – атмосферный перенос в Арктику; Atmospheric deposition processes – процессы атмосферного осаждения; Atmospheric transport out of the Arctic – атмосферный перенос из Арктики; Snowpack – снежный покров; Ice processes – процессы с ледовым покровом; Drift – движение льда; Terrestrial and freshwater processes – процессы в прибрежной пресноводной системе; Rivers – речной сток; Upper ocean processes – процессы в поверхностном слое океана; Shelf food web – процессы с пищевыми цепочками в прибрежной зоне; Benthic food web – процессы в придонной части; Microbial regeneration – микробиологические процессы; Upper global ocean – процессы в поверхностном слое океана; Pelagic food web – процессы в океанических пищевых цепочках; Deep ocean – глубинные слои океана; Shelf burial – утилизация в шельфовой части; Geogenic – находящаяся в почве; Basin burial – утилизация в почве).

В морских, пресноводных и земных системах, процесс физико-химической трансформации предполагает образование трех основных форм ртути: монометил ртути, ртути осаждённой на частицах аэрозоля и элементарной газообразной ртути. Эти три различные формы ртути при дальнейшем взаимодействии, трансформируются в другие ее формы или видоизменяются в процессе внутренних преобразований. Процесс метилирования неорганической (двуихвалентной ртути Hg(II)) и в дальнейшем образование монометил ртути (MMHg), и в дальнейшем, накопление ртути по пищевым цепочкам в арктических биообъектах, является основными ключевыми моментами в процессе

трансформации ртути находящейся в природной среде. Накопление органических форм ртути в организме человека является следствием потребления традиционных продуктов питания (морских млекопитающих, рыба и т.д.) В то же время эффект бионакопления ртути происходит одновременно с накоплением таких элементов как селен, сера и органический углерод. В дальнейшем, ртуть выводится из активной биологической среды Арктики в донные отложения и многолетние льды, или выноситься из Арктического бассейна под воздействием воздушных масс и морских течений.

1.2. Преобразования ртути, AMDEs.

1.2.1. Физико-химические преобразования в атмосфере Арктики.

Ртуть попадает в арктические экосистемы и осаждается на подстилающую поверхность за счет атмосферного переноса. Поступление ртути в процессе эрозии почв составляет примерно 48%, от общего поступления ртути в арктические экосистемы (Outridge и др., 2008). Антропогенная и природная эмиссия ртути состоит в основном из элементной газообразной ртути. Следовательно, 98% или больше атмосферной ртути находятся в этой форме. Согласно проведённым измерениям, установлено, что концентрация ЭГР в северном полушарии составляет $\sim 1,7 \text{ нг}/\text{м}^3$, в южном полушарии - $1,3 \text{ нг}/\text{м}^3$ соответственно (Slemr и др., 2003).

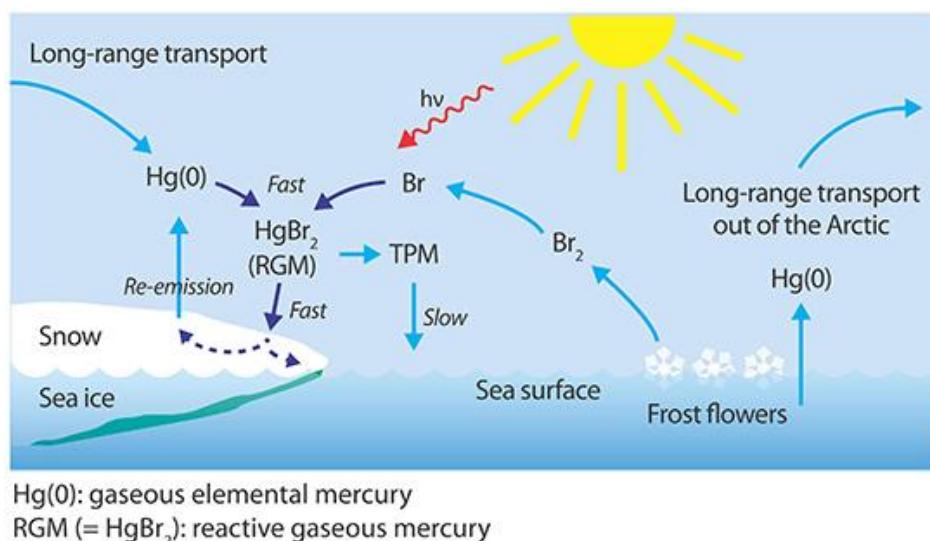


Рис. 9. Возможная схема физико-химических реакций в процессе окисления газообразной элементарной ртути, что приводит к образованию реактивной газообразной ртути и событиям AMDEs. Источник: Henrik Skov, Aarhus University, Denmark (2004); (Long-range transport – длительное поступление и вывод ртути в Арктике; Sea surface – морская поверхность; Frost flowers – образование наледи в полынье; Re-emission – вторичная эмиссия; Fast – интенсивные реакции; Slow – поток; Sea ice – морской лед; Snow - снег).

В приземном слое атмосферы, ЭГР преобразуется в окисленные формы, например в двухвалентную ртуть Hg(II). Двухвалентная ртуть была обнаружена как в газообразном виде, так и осажденной на микрочастицах в дождевой воде (Steffen и др., 2008а).

Проведенные исследования показали, что возможно реакционная газообразная ртуть состоит из таких компонентов как $HgCl_2$, $HgBr_2$ или представляет собой более сложные соединения. Растворимость $HgCl_2$, составляет 69 г/л, $HgBr_2$ - 6 г/л, давление паров ртутных галогенов для $HgCl_2$ составляет 0.017 Па при температуре 298К. Вся газообразная ртуть – является оперативно определяемой ртутной фракцией, т.е. значения концентрации ртути могут быть получены при использовании ртутного анализатора «Tekran 2537A». В ее состав входит ЭГР и другие фракции газообразной ртути, например реакционная газообразная ртуть. Во время извержения вулканов, а также при сжигании биомассы, различные формы ртути могут осаждаться на уже находящиеся в атмосфере частицы аэрозоля. Диметилртуть, CH_3HgCH_3 образуется в водных системах, и ее поступление в атмосферу, происходит в основном за счет эмиссии с поверхности океанов (Pongratz и др., 1999). Реакционная газообразная ртуть образуется во время фотохимических реакций с реакционными галогенами, находящимися в атмосфере, такими как OH , HO_2 и Br (рис. 9) и проводились исследования реакционной способности ЭГР, при взаимодействии с некоторыми окислителями, входящими в состав атмосферы. Изучались физико-химические процессы во время реакции ртути с O_3 , OH , Cl , Br и NO_3 (Ariya и др., 2002; Bauer и др., 2003; Donohoue и др., 2005; Donohoue и др., 2006; Hall и др., 1995; Pal и др., 2004; Sommar и др., 1999; Sommar и др., 2001; Tokos и др., 1997). При проведении исследовательских работ, связанных с регистрацией пониженных значений концентрации ртути, были получены новые экспериментальные результаты, что позволило более детально понять процессы трансформации ртути в различных экосистемах (Simpson и др., 2007; Ariya и др., 2008; Steffen и др., 2008a).

В 1995 г. на полярной станции «Алерт» (Канада) был впервые зафиксирован процесс понижения концентрации атмосферной ртути в весенние сезоны (Schroeder и др., (1998)). Параллельно с уменьшение концентрации ЭГР в атмосфере, происходит увеличение концентрации реакционной газообразной ртути и увеличивается концентрация ртути на аэрозольных частицах (Lindberg и др., 2001). Современные исследования в Арктике и некоторых областях Антарктиды показали очень хорошую корреляцию, между «истощением» озона (формулы 1,2 и 3) в приземном слое и «истощением» ЭГР (Lindberg и др., 2002; Steffen и др., 2002; Temme и др., 2003; Sommar и др., 2007; Gauchard и др., 2005).

- $O_3 + Br (Cl) \rightarrow BrO (ClO) + O_2$ (1)
- $BrO (ClO) + HO_2 \rightarrow OHBr (OHCl) + O_2$ (2)
- $OHBr (OHCl) + h\nu \rightarrow OH + Br (Cl)$ (3)

В связи с этим, было сделано следующее предложение, что ЭГР также может вступать в реакцию с реакционными галогенами (Simpson и др., 2007b; Steffen и др., 2009). Эти

реакции были описаны в работах (Barrie и др., 1988). Согласно теоретическим исследованиям (Khalizov и др., 2003; Goodsite и др., 2004; Shepler и др., 2007), уменьшение концентрации паров элементарной ртути в приземном слое атмосферы может происходить по одной из нижеперечисленных реакций, с образование устойчивого двухвалентного комплекса окисленной формы ртути.

- $\text{Hg} + \text{Br} \rightarrow \text{HgBr}^*$ (4)
- $\text{HgBr}^* + \text{M} \rightarrow \text{HgBr} + \text{M}$ (5)
- $\text{HgBr}^* \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}$ (6)
- $\text{HgBr} \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}$ (7)
- $\text{HgBr} + \text{Y} \rightarrow \text{HgBrY}$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{Br}_2$, etc.) (8)

Как показано для реакции 4 взаимодействие с реакционным галогеном приводит к образованию промежуточного звена, HgBr^* . Молекула HgBr может распадаться при протекании реакции 6 и 7 или далее прореагировать согласно реакции 8, чтобы трансформироваться в устойчивую форму газообразной двухвалентной ртути. Протекание реакции 4 - 5 зависит от концентрации исходных компонентов, давления и температуры. Однако предполагается, что в условиях Арктики максимальные концентрации атомов брома могут составлять $10^7\text{-}10^8$ атомов/ см^3 (Donohoue и др., 2006). В тоже время ЭГР, при протекании реакций 4 – 5, может присутствовать в атмосфере от 6 часов до 2,5 дней, что было подтверждено во время проводимых наблюдений. Согласно теоретическим исследованиям, во время протекания реакции 7 и 8, молекулы HgBr могут сформировать устойчивые соединения реакционной окисленной формы ртути (Goodsite и др., 2004; Shepler и др., 2007). Следует отметить, что высокие концентрации реакционной окисленной формы ртути часто наблюдались в сухом тропосферном воздухе, который поступал из северных районов Тихого океана (Fain и др., 2009). На основании результатов этих исследований, было сделано заключение, что реакционная газообразная ртуть образовывалась в тех местах, где в тропосфере протекали фотохимические реакции (Swartzendruber и др., 2006; Fain и др., 2009). В весенний период времени хлор также присутствует в приземном слое атмосферы Арктики, однако, концентрации атомов хлора в атмосфере слишком низкие, чтобы объяснить наблюдаемый эффект истощения ртути, который может проявляться во время реакции ЭГР с хлором (Skov и др., 2004; Simpson и др., 2007a; Steffen и др., 2008a). Следует отметить, что группа исследователей обнаружила высокие концентрации оксида иода (IO) в атмосфере Арктики (Saiz-Lopez и др., 2007) следовательно, можно предположить, что относительно других реакционных галогенов йод является намного больше реакционно-способным элементом.

1.2.2. События истощения атмосферной ртути в приземном слое атмосферы.

Проводимые исследования в Арктике показали, что распределение ртути по фракциям играет важную роль, в процессе ее осаждении из атмосферы на подстилающую поверхность. Ртуть поступает в Арктику из более южных регионов, в основном во время зимних и весенних месяцев (Raatz и др., 1984; Travnikov и др., 2005; и Dastoor и др., 2004), а также переносится атмосферными потоками из районов Тихого океана, Северной Америки (PNA) и Северной Атлантики (NAO) (Wallace и др., 1981; Barnston и др., 1987; Macdonald и др., 2005). Долговременный ряд значений ЭГР, полученный на полярной станции «Алерт» (Канада), начиная с 1995 по 2008 г. изображен на рис. 10.

Также на нижней половине рисунка представлен временной ряд (с 2002 по 2009 г.), значений ЭГР, реакционной газообразной ртути и ртути, осажденной на частицах аэрозоля.

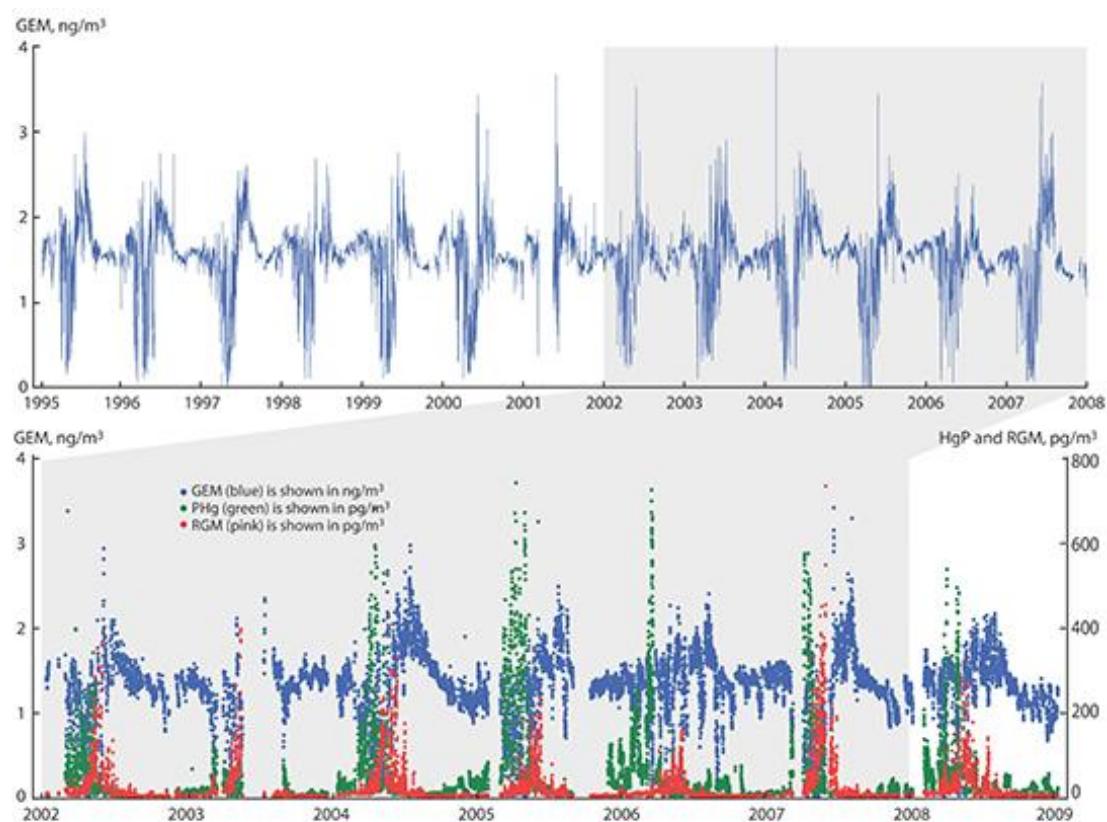


Рис. 10. Долговременный ряд значений концентрации ЭГР (шести часовое усреднение) на полярной станции «Алерт» (Канада) с 1995 по 2008 г. (верхний рисунок) и долговременный ряд значений концентрации RGM, ртути на частицах аэрозоля и ЭГР (трехчасовое усреднение) с 2002 по 2008 г. (нижний рисунок). (Alexandra Steffen, 2011 г.).

В более южных широтах, распределении в атмосфере ртуть может выглядеть приблизительно так: ЭГР - 98%, реакционная газообразная ртуть - 1,6% и ртуть, входящая в состав атмосферного аэрозоля – 0,5% (Peterson и др., 2009а). Однако в Арктике, распределение этих форм ртути может иметь совершенно другое соотношение (рис. 10 -

нижний график). Например, в работе (Cobbett и др., 2007), отмечено, что за 2005 г. в течение весны, на полярной станции «Алерт» (Канада) распределение ртути по фракциям выглядело следующим образом: ЭГР – 88,6%, реакционная газообразная ртуть – 5,7% и ртуть, входящая в состав атмосферного аэрозоля – 5,7%, соответственно. Однако измерения в снежном покрове не показали, что возможно полное удаление ЭГР из атмосферы, вплоть до верхних слоев тропосфера (Banic et al 2003). Предполагается что истощение ртути, ограничено по вертикали примерно до высоты в 1 км. (Banic, и др., 2003; Tackett и др., 2007). В результате исследования процессов, происходящих в атмосфере на полярной станции «Алерт» (Канада) в период с март по август 2004 г., было обнаружено, что из ртути, осажденной на частицах аэрозоля, в приземном слое атмосферы образуются другие различные фракции ртути. Однако реакционная газообразная ртуть остается доминирующей формой в атмосфере (рис. 10). Следует отметить, что и в последующие периоды времени данная фракция ртути может оставаться доминирующей. Сухое осаждение в прибрежных районах полярного круга способствует, в основном, выводу из атмосферы реакционной газообразной ртути, которая образовалась в течение периода истощения (Lu и др., 2001; Lindberg и др., 2002; Ariya и др., 2004). Концентрация осажденной ртути в прибрежных зонах Арктики больше, чем уровни, зафиксированные в южных районах и внутри континента (Lindberg и др., 2002; Douglas и др., 2005). Модельные оценки показывают, что чистое осаждение ртути в весенний период (включая все процессы трансформации) составило ~45% от общего (влажное + сухое) годового осаждения (Outridge и др., 2008). Эффект истощения приводит к увеличению концентрации ртути в снежном покрове (Douglas и др., 2005; Lu и др., 2001; Lindberg и др., 2002; Brooks и др., 2006), однако, в это же время наблюдается и другие процессы трансформации. В течение 24 часов, после осаждения ртути из атмосферы, происходит её реэмиссия, но уже в форме ЭГР. Предполагается, что количество осажденной ртути существенно зависит от интенсивности процессов истощения.

За последние 10 лет измерение ЭГР проводилось в основном с использованием двух автоматизированных приборов, «Gardis» и «Tekran 2537A». В этих анализаторах используется метод сорбции ртути на поверхности золота с последующим анализом при использовании системы CVAFS. Анализатор, выпускаемый фирмой «Lumex», представляет собой прибор, который также непрерывно измеряет концентрацию ртути в атмосфере, но при этом использует метод дифференциальной зеемановской атомно-абсорбционной спектрометрии и имеет лучшее временное разрешение, чем система CVAFS (секунд против минуты). Однако эта система имеет более высокий предел обнаружения (2,01 против 0,11 нг/м³). Анализаторы «Tekran» и «Gardis» показали хорошие результаты при проведении измерения следовых количеств концентрации ртути

(при этом не отличаются химические формы определения) (Ebinghaus и др., 1999; Evisa. Instrument Database: LUMEX Ltd). В то же время, существуют также не автоматизированные методы для измерения Газообразной окисленной формы ртути и ртути, осажденной на аэрозольных частицах с использованием денудеров и фильтров, (Evisa. Instrument Database: LUMEX Ltd; Keeler и др., 1995; Landis и др., 2002). Разработанные измерительные системы были основаны на прокачке воздуха через трубчатые и кольцевые денудеры. Подобные системы были впервые применены при измерении ртути в закрытых камерах, с последующим детектированием полученных значений (Landis и др., 2002). Для измерения концентрации ртути на частицах были использованы различные системы фильтрации (Evisa. Instrument Database: LUMEX Ltd; Keeler и др., 1995; Engle и др., 2008; Lynam и др., 2005). В то же время «Tekran» разработал систему измерения (2537A, 1130 и 1135), которая включает в себя аналитический блок для предварительной сорбции GOM состоящий из кольцевых денудеров. За этим блоком находятся фильтры из кварцевого волокна для сорбции ртути, осажденной на аэрозольных частицах. Крупные частицы ($> 2,5$ мкм), как правило, удаляются устройством для фракционного осаждения частиц аэрозоля который расположен перед входом в измерительную систему. При проведении измерений достаточно длительное время (от одного до нескольких часов), значение концентрации газообразной органической ртути и ртути, осажденной на аэрозольных частицах, регистрируется на более низком уровне (pg/cm^3) чем ЭГР (ng/m^3). Для сети мониторинга ртути в системе Environment Canada (National Atmospheric Deposition Network; <http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn/>) был разработан комплекс стандартных операций для проведения измерений ртути в атмосфере и в других средах.

1.2.3. Повышение концентрации ртути в период вулканической деятельности.

Во время извержения вулкана в атмосферу выбрасывается около 45 различных микроэлементов находящихся в земной коре, но в большинстве случаев пока нет прямой корреляции между объемом вещества выброшенного в атмосферу во время извержения и количеством зарегистрированных случаев извержения (Mambo и др., 2001). Если относительно других элементов еще есть немало вопросов относительно их вулканического происхождения (Hinkley и др., 1997), то относительно ртути вопрос ее вулканического происхождения не оспаривается (Nriagu и др., 2003; Pyle и др., 2003) и считается, что основным естественным источником поступления ртути в атмосферу являются вулканы.

Однако как до извержения вулкана, так и по окончанию активной фазы извержения через разломы в земной коре происходит активный процесс дегазации (выхода на

поверхность большого количества газов с высокой температурой). Так концентрации ртути, измеренные возле грязевых вулканов на Камчатке (Озерова и др., 1988) находятся в диапазоне от $5\text{--}7.5 \cdot 10^{-5}$ г/л до $2 \cdot 10^{-3}$ г/л конденсата. Как правило эмиссию того или иного элемента в период извержения оценивают по соотношению концентрации исследуемого элемента с концентрацией SO_2 (Stoiber и др., 1987; Andres и др., 1998; Halmer и др., 2002). Исследования, проводимые с 1991 по 1995 г. в районе вулкана Этна показали, что во время извержения в атмосфере возрастает концентрация таких элементов как Bi, Cu, Cd, Sn и Zn (Gauthier и др., 1998). В отобранных образцах магмы отмечались примерно равные концентрация Hg и Bi, и поэтому можно использовать соотношения этих элементов при расчетах в математических моделях. Если учесть, что отношение концентрации Bi/ SO_2 находится в диапазоне от 10^6 до 10^4 то можно предположить, что и эмиссия Hg/ SO_2 будет находиться в том же диапазоне. Ежегодное поступление для Bi было рассчитано как ~ 37 т/год во время активных фаз извержения и ~ 5 т/год в период дегазации (Gauthier и др., 1998). Следовательно, на основании этих расчетов можно предположить, что поступление ртути будет находиться в том же объеме. Необходимо отметить, что существуют и другие исследования (Eshleman и др., 1971; Varekamp и др., 1981; Phelan и др., 1982) в которых ставится под сомнение вопрос о том, что вулканы являются основными источниками поступления ртути в атмосферу. В основном обсуждения о выбросах в процессе извержения сводятся к вопросу о количестве поступления в атмосферу, которые производит каждый конкретный вулкан (Mather и др., 2003), и в каких соотношениях находится ртуть в газовой фазе (в том же объеме) относительно ртути осажденной на частицах аэрозоля. Необходимо также иметь точные данные о количестве различных форм ртути присутствующих в вулканическом выбросе, чтобы можно было использовать эти значения для использования в модельных расчетах (Lee и др., 2001; Ryaboshapko и др., 2002). В некоторых случаях нужно учитывать и то, что действующий вулкан в этом регионе может быть единственным источником поступления ртути в атмосферу, но также возможно существование целой цепи вулканов с высокой активностью или геотермальной активностью. В некоторых случаях считается, что эмиссия ртути в атмосферу во время извержения вулкана происходит достаточно интенсивно, более 500 т/год (Varekamp и др., 1986) однако другие авторы считают, что эмиссия не столь значительна и составляет не более 1.3 т/год (Pirrone и др., 2001). Столь существенная разница в оценке эмиссии ртути в атмосферу говорит о том, что на данный момент нет достаточного количества данных для проведения корректных расчетов.

Использование полученных данных о естественном осаждении ртути в верховых болотах или кернах льда при извержении вулканов (Roos-Barracough и др., 2002) или таких как измерение концентрации ртути в газовой фазе во время извержения вулкана

(Temme и др., 1989–1997), могут предоставить более точную информацию о потоках ртути. Чтобы проверить это предположение были проведены модельные расчеты с построение обратных траекторий для некоторых случаев, когда были зарегистрированы высокие значения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Также в процессе оценки рутной эмиссии некоторыми авторами используются различные методы расчета, неточные оценки концентрации в атмосфере различных элементов, как во время дегазации вулканов, так и во время активной фазы извержения.

2. Методы и средства измерения.

2.1. Методическое руководство по измерению атмосферной ртути.

Основной задачей в процессе мониторинга тяжелых металлов, является предотвращение загрязнения образцов во время пробоотбора и в процессе анализа. Это представляет собой одну из самых больших сложностей, которые могут возникнуть в процессе определения следового количества тяжелых металлов в любых средах.

Для систем мониторинга атмосферной ртути, с использованием автоматизированных комплексов, методика пробоподготовки и проведения анализа приведены в методическом руководстве EPA Method 1669. Данная методика была освоена и впоследствии адаптирована для определения фоновых концентраций элементарной ртути на полярной станции «Амдерма».

Если автоматизированная система мониторинга сочетает в себе два последовательных цикла, такие как накопление атмосферной ртути, на золотом сорбенте при непрерывном потоке атмосферного воздуха и последующий циклический процесс термодесорбции накопленной ртути, то с течением времени подобная система имеет возможность к самоочищению, если все же произойдет загрязнение. Следует учесть что, если уровень загрязнения достаточно низкий, то демонтаж системы пробоотбора и очистка измерительной системы, в неподготовленной для этих целей лаборатории или в полевых условиях, можно не проводить, чтобы избежать еще большего загрязнения анализатора и воздушной системы прокачки атмосферного воздуха. В то же время при отборе воздушной пробы нужно учитывать, что загрязнение в процессе прокачки воздуха может быть обнаружено на любом участке воздушной трассы.

Потенциальные источники незначительных уровней загрязнения могут содержаться в металлических предметах, которые используются в процессе подготовки анализатора к работе. Лабораторное оборудование, тальк в одноразовых перчатках, контейнеры для отбора проб донных почв и отложений могут служить дополнительными источниками загрязнения. Во время проведения технического обслуживания были зафиксированы случаи, когда регистрировались повышенные значения концентрации

ртути. Это было вызвано наличием у сотрудника лаборатории зубной пломбы с высоким содержанием ртути. Необходимо отметить, что очистка, подготовка и хранение запасных частей в лаборатории должны проводиться при пониженных значениях концентрации ртути в атмосферном воздухе не более 30 нг/м³.

Подготовка помещения и измерительного комплекса.

Основой подготовки помещения для проведения фонового мониторинга следовых количеств тяжелых металлов, является обеспечение того, что любой объект или вещество, которое возможно контактирует с какой-либо частью воздуховода при прокачке воздушного пробы (например, арматуры, трубы) не содержат металлических частей, на которых могут осаждаться различные формы ртути. В тоже время, источником повышенных концентраций ртути могут быть человеческие волосы, пыль, волокна, аэрозоль.

На полученные результаты концентрации ртути, в процессе прокачки атмосферного воздуха, не будет влиять фактор загрязнения воздуховода, так как этот метод пробоотбора и измерения предполагает постоянное наблюдение за состоянием аналитической системы.

В процессе подготовки помещения и в дальнейшем проведения фонового мониторинга запрещается использование дополнительного измерительного оборудования (ртутные термометры, барометры), в которых содержится ртуть. Также необходимо убрать и заменить все люминесцентные лампы в помещении.

Когда анализатор или другое оборудование не используются, то необходимо покрыть их чистой полиэтиленовой пленкой. Остальные предметы хранить в чистом столе или в пластиковой коробке и т.д., в чистых пакетах типа Ziploc. Сократить по возможности время во время очистки изделий или запасных частей в период проведения профилактических работ, перед тем как упаковать в чистые пакеты. Для этого предполагается применение чистых перчаток, замена перчаток по мере необходимости для предотвращения загрязнения ртутью аналитического комплекса. Во время профилактических работ и технического обслуживания выключить вентиляторы или обогреватели, которые обеспечивают интенсивный приток воздуха в помещение.

Очищение рабочих поверхностей измерительного комплекса, включая воздухозаборную линию, должны проводится не реже одного раза в неделю. Для этих работ необходимо использовать безворсовую ткань или салфетки, пропитанные раствором воды с метанолом.

Во время профилактических и ремонтных работ, связанных с установкой и демонтажем пробоотборной системы необходимо, на всех стадиях, использовать чистые

перчатки без следового количества талька. Если было обнаружено, что перчатки в процессе работ были загрязнены, то необходимо сменить их на чистый комплект. Необходимо учесть, что если при обслуживании пробоотборной системы работа велась в загрязненных перчатках, то необходимо приостановить выполнение работ, сменить перчатки и очистить места пробоотборной системы для удаления загрязнений.

При профилактическом обслуживании воздушного насоса (модель 1130, фирмы «Tekran» установленного в корпусе ртутного анализатора «Tekran 2537A») необходимо учитывать, что значительное загрязнение может быть занесено с угольной пылью, которая образуется в процессе износа угольных щеток коллекторного двигателя. Необходимо тщательно убирать угольную пыль в процессе проведения измерения для предотвращения ее попадания в систему пробоотбора. Угольная пыль хорошо сорбирует ртуть, которая присутствует в атмосферном воздухе. При обнаружении угольной пыли она должна быть удалена, но только влажной салфеткой, пропитанной раствором воды и метанола. Для проведения профилактики воздушного насоса не рекомендуется использовать системы продувки сжатым воздухом, так как угольная пыль за счет воздушного потока может быть занесена с систему пробоотбора и систему измерения. Профилактику воздушного насоса не рекомендуется проводить одновременно с заменой воздушных фильтров на входных пробоотборных линиях, так как угольная пыль может попасть на сами фильтры и в воздушные линии пробоотбора, что приведет к загрязнению системы и увеличению фонового уровня концентрации ртути.

Для эксплуатации анализатора «Tekran 2537A» используется инертный газ аргон, с высокой степенью очистки. Это позволяет уменьшить вероятность возникновения помех в процессе переноса паров ртути по воздушным каналам к картриджам с золотым сорбентом и в саму измерительную кювету.

Для предотвращения осаждения йода на сорбент из золота, в результате чего происходит эффект пассивации, необходимо следить за тем чтобы осушитель воздуха находились в надлежащем состоянии. При необходимости заменить влажный сорбент из активированного угля на сухой, что позволит избежать возможных нарушений в процессе сорбции и последующей термодесорбции ртути осажденной на золотом сорбенте.

В процессе эксплуатации аналитического комплекса, в составе ртутного анализатора «Tekran 2537A», не было зафиксировано влияния на результаты измерений таких соединений как SO_2 и O_3 , присутствующих в атмосфере.

Аппаратура и материалы.

В состав измерительного комплекса входит следующее оборудование:

- Генератор паров ртути «Tekran 2505»;
- Генератор чистого воздуха «Tekran 1100»;

- Приставка «Tekran 1120»;
- Пробоотборная линия;
- Ртутный анализатор «Tekran 2537A».

Генератор паров ртути «Tekran 2505».

Оборудование для ручной калибровки.

Генератор паров ртути «Tekran 2505» представляет собой портативный блок с находящейся в термоконтейнере ртутью и предназначен для использования в случаях, когда необходимо ввести в аналитическую систему точное количество газовой ртутно-воздушной смеси с известной массовой концентрацией ртути. Принцип работы данного генератора основан на том, что давление насыщенных паров ртути зависит от температуры. В таком случае, если температура и объем инъекции известны то количество инжектируемой в измерительную систему ртути может быть определено с высокой точностью. По этой причине ввод паров ртути стал де-факто стандартным методом в системах калибровки для аналитических систем с ультразвуковым пределом обнаружения следовых количеств паров ртути.

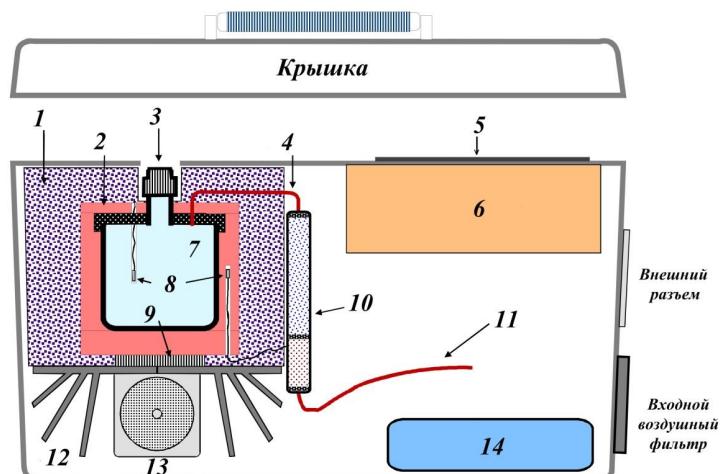


Рис. 11. Блок-схема генератора паров ртути «Tekran 2505»: 1 – изолятор; 2 – алюминиевый блок; 3 – порт для инъекции; 4 – капилляр выравнивания давления; 5 – клавиатура и LCD экран; 6 – микропроцессорный блок управления; 7 – камера с ртутью; 8 – датчики температуры; 9 – термоэлектрический преобразователь Пельтье; 10 – ртутный скруббер; 11 – диффузионный капилляр; 12 – радиатор; 13 – вентилятор охлаждения; 14 – аккумуляторный блок;

Подобный подход значительно упростил процесс калибровки, основанный на инъекции паров ртути. Для поддержания постоянной температуры в термоконтейнере используется встроенный вентилятор, который с момента включения «Tekran 2505» постоянно обдувает контейнер с ртутью. Подобный подход препятствует образованию конденсата внутри газового шприца, который используется для переноса определенной массы ртути в анализатор, и в результате подобной термостабилизации обеспечивается высокая воспроизводимость при проведении инъекций. Данное устройство имеет два

датчика температуры. Один из датчиков используется для контроля температуры в герметичном и изолированном блоке, где находится контейнер с жидким ртутью. Второй датчик расположен в самом контейнере, для контроля с высокой точностью за температурой паров ртути (рис. 11, 8). Провода, которыми подключены датчики к системе регистрации предварительно охлаждают, для того чтобы минимизировать подвод тепла к самим датчикам.

Использование встроенного последовательного порта RS-232 обеспечивает непрерывную регистрацию значений температуры, формирование отчета о каждом включении и сохранение списка всех параметров и режимов.

Встроенный микропроцессор с ЖК-дисплеем и клавиатурой (рис. 11, 5) обеспечивает прямой доступ к настройкам и позволяет легко активизировать все встроенные функции, такие как:

- Измерение и отображение температуры ртути в термокамере;
- Контроль температуры внешнего блока, в котором находится термокамера;
- Ввод с клавиатуры объема вводимой ртути. Это можно сделать в ручном режиме (ввод с клавиатуры) или считывать непосредственно с оборудованных цифровым интерфейсом цифровых шприцов фирмы “Hamilton”;
- Автоматический расчет количества вводимой ртути;
- Ведение значения температуры, объема инжекции и внутренних параметров через последовательный порт RS-232.

Измерение фоновых концентраций ртути и калибровка.

Одной из основных проблем при проведении мониторинга фоновых концентраций ртути в атмосфере или в технологических газах является калибровка. Существующие стандарты, с ультразвуковыми концентрациями ртути ($\text{нг}/\text{м}^3$), не отвечают предъявляемым требованиям по стабильности и соответственно не могут использоваться как калибровочные образцы.

Стандартный метод калибровки.

Обычный метод калибровки, который используется при измерении фоновых концентраций ртути, основан на введении определенного количества насыщенных паров элементарной ртути в измерительную систему анализатора. Для обеспечения заданной концентрации контейнер с жидким ртутью должен находиться при постоянной температуре и давлении (рис. 12), что необходимо для обеспечения точности при проведении ручной калибровки.

Газовые шприцы, применяемые для проведения ручной калибровки, обеспечивают точное введение в аналитическую систему известного количества газообразной ртути. Насыщенные пары газообразной ртути должны быть ниже температуры окружающей среды, чтобы предотвратить конденсацию жидкой ртути в шприце. В противном случае это может повлиять на точность при измерении, а также привести к загрязнению аналитической системы прибора.

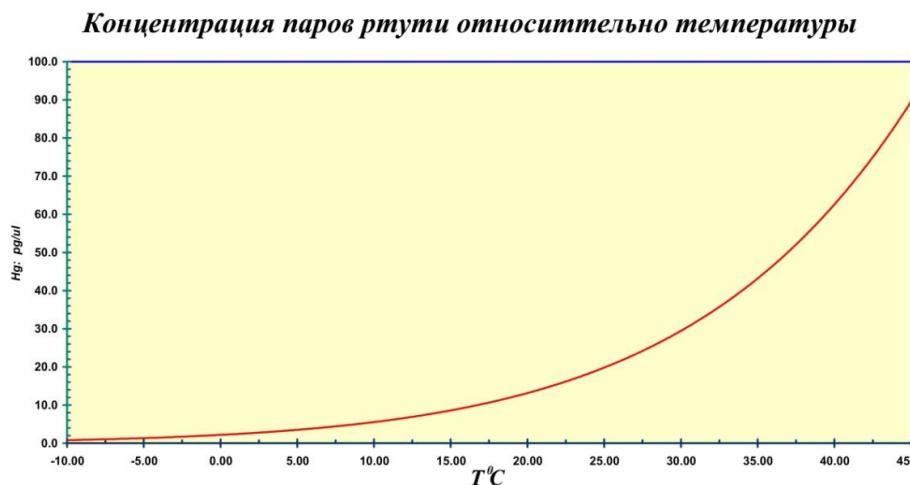


Рис. 12. График значений паров ртути в зависимости от температуры.

Модель 1120. Контроллер стандартных добавок.

Контроллер стандартных добавок «Tekran 1120» (рис. 13) позволяет в процессе измерения выдавать команду на инжекцию определенного объема ртути в установленное время, к уже осажденной из атмосферы на золотом сорбенте элементарной ртути. Подобная процедура важна для использования в дальнейшем полученных данных при проведении процедуры контроля качества за процессом сорбции и десорбции ЭГР, а также для определения и подтверждения что анализатор работает в установленном режиме. Контроллер «Tekran 1120» обеспечивает подключение, и отключение внутреннего источника ртути, который находится в корпусе анализатора для определенных циклов во время проведения измерений. Активизация внутреннего источника ртути происходит в конце измерительного цикла, когда в процессе анализа фоновых значений концентрации ртути, на золотом сорбенте не сорбировались повышенные концентрации ртути из атмосферы. В связи с этим не происходит предварительного осаждения больших объемов ртути, которые осаждаются на золотом сорбенте в момент активизации внутреннего источника ртути. Данный подход обеспечивает достоверность полученных результатов при проведении измерений, особенно для периодов времени, когда регистрируются пониженные значения концентрации (рис. 14).



Рис. 13. Контроллер «Tekran 1120».

Контроллер отслеживает текущее состояние анализатора и рассчитывает количество циклов, выполненных с момента последнего добавочного ввода дополнительного количества ртути. По окончанию запрограммированного последнего цикла активизации внутреннего источника ртути контроллер выдает команду на ввод определенного объема чистого воздуха (цикл ZERO), и/или если необходимо, проведение дополнительного цикла ввода ртути из внутреннего источника (цикл ADDITION).

При переключении блока электронных клапанов в режим прокачки через измерительную систему очищенного от ртути воздуха (цикл ZERO), используя генератор чистого воздуха, обеспечивается контроль и проверка фонового уровня значений ЭГР внутри системы.

При активации внутреннего источника ртути (цикл ADDITION) время ввода определяется так, чтобы этот объем ртути поступил в систему в самом конце измерительного цикла, но не позднее 10 сек до окончания прокачки атмосферного воздуха.

В тот момент, когда активен процесс ввода определенного количества ртути (цикл ADDITION), в поле статус (Stat) при получении исходных данных в виде текстового файла появляется отличная от 0 цифровая индикация («флаг» 1) (рис. 14). В процессе измерения атмосферной ртути «флаг» установлен в значение 0.

Апробация прототипа контроллера «Tekran 1120» проходила на полярной станции «Алерт» (Канада), после того как в весенние сезоны были зарегистрированы пониженные значения концентрации ЭГР. Для того периода мониторинга механизмы возникновения подобного эффекта еще не были известны. Следует отметить, что применение данного модуля стандартных добавок позволило подтвердить предположение о регистрации случае истощения атмосферной ртути в Арктике.

В качестве дополнительных функций контроллера «Tekran 1120» можно отметить ручной ввод с панели клавиатуры следующих опций:

- Активацию «флагов» и ввод значений 1,2 и 3;

- Установка времени активизации внутренней калибровки;
- Сброс параметров цикла внутренней калибровки;
- Включение стандартных циклов подачи в систему очищенного воздуха (цикл ZERO) или подключение режима ввода ртути из внутреннего источника (цикл SPAN).

FP130425 — Блокнот											
Файл Правка Формат Вид Справка											
13-04-26 02:00:00	CONT	B	OK	0	1800	45.10	0.113	.095	0.125	58926	0.791
13-04-26 02:30:00	CONT	A	OK	0	1800	45.10	0.113	.088	0.124	61873	0.802
13-04-26 03:00:00	CONT	B	OK	0	1800	45.10	0.113	.098	0.124	55218	0.741
13-04-26 03:30:00	CONT	A	OK	0	1800	45.10	0.111	.107	0.122	64366	0.835
-											
Date	Time	Typ	C	Stat	AdTim	Vol	Bl	BlDev	MaxV	Area	ng/m3
13-04-26 03:35:48	CLN	A	OK	0	0	.00	0.111	0.121	0.107	3723	0.000
13-04-26 03:39:22	CLN	B	NP	0	213	5.40	0.112	0.150	0.108	0	0.000
13-04-26 03:42:08	ZERO	A	NP	0	300	7.50	0.113	.097	.000	0	0.000
13-04-26 03:47:08	ZERO	B	NP	0	300	7.52	0.113	.092	.000	0	0.000
13-04-26 03:52:08	SPAN	A	OK	0	300	7.52	0.112	.095	0.165	236009	3.147
13-04-26 03:57:08	SPAN	B	OK	0	300	7.52	0.111	0.103	0.159	219143	3.147
-											
CALIBRATION:	S/N:0098		H/W:	2.11	S/W:	0.98				13-04-26	04:00:41
-											
ZERO: A											
Sample :	300 sec					BlArea :	0				
Volume :	7.50 l					BlCorr :	0/1				
Baseline:	0.113 V					PkMax :	.000 V				
Bl StDev:	.09 mv					PkWid :	.0 sec				
Start :	13-04-26										
-											
ZERO: B											
Sample :	300 sec					BlArea :	0				
Volume :	7.52 l					BlCorr :	0/1				
Baseline:	0.113 V					PkMax :	.000 V				
Bl StDev:	.09 mv					PkWid :	.0 sec				
Start :	13-04-26										
-											
SPAN: A SOURCE											
Sample :	300 sec					Area :	236009				
Volume :	7.52 l					AdjArea :	236009 *				
HgAmt :	141.6pg					RespFctr:	1666730				
Baseline:	0.112 V					PkMax :	0.165 V				
Bl StDev:	.10 mv					PkWid :	15.4 sec				
Start :	13-04-26										
-											
SPAN: B SOURCE											
Sample :	300 sec					Area :	219143				
Volume :	7.52 l					AdjArea :	219143 *				
HgAmt :	141.6pg					RespFctr:	1547620				
Baseline:	0.111 V					PkMax :	0.159 V				
Bl StDev:	.10 mv					PkWid :	16.7 sec				
Start :	13-04-26										
-											
Date	Time	Typ	C	Stat	AdTim	Vol	Bl	BlDev	MaxV	Area	ng/m3
13-04-26 04:28:41	CLN	A	NP	0	0	.00	0.112	0.111	.000	0	0.000
13-04-26 04:32:14	CLN	B	NP	0	214	5.39	0.112	0.115	.000	0	0.000
13-04-26 05:00:01	CONT	A	OK	0	1800	45.10	0.113	.087	0.126	72348	0.962
13-04-26 05:30:01	CONT	B	OK	0	1800	45.10	0.110	.099	0.124	68347	0.979
13-04-26 06:00:01	CONT	A	OK	1	1800	45.10	0.110	.097	0.180	319286	4.247
13-04-26 06:30:01	CONT	B	OK	0	1800	45.10	0.112	0.110	0.125	68251	0.978
13-04-26 07:00:01	CONT	A	M2	0	1800	45.10	0.110	.098	0.124	74582	0.992
13-04-26 07:30:01	CONT	B	OK	0	1800	45.10	0.111	0.116	0.123	62818	0.900

Рис. 14. Фрагмент исходного файла данных (26 апреля 2013 г.)

Помимо ввода определенного количества ртути контроллер «Tekran 1120» обеспечивает подачу в измерительную систему чистого воздуха, переключая систему электронных клапанов с внутреннего источника ртути на генератор чистого воздуха.

Контроллер «Tekran 1120» подключается к ртутному анализатору «Tekran 2537A» при помощи ленточного кабеля через разъем «STATUS & CONTROL», который расположен на задней панели прибора (рис. 15).

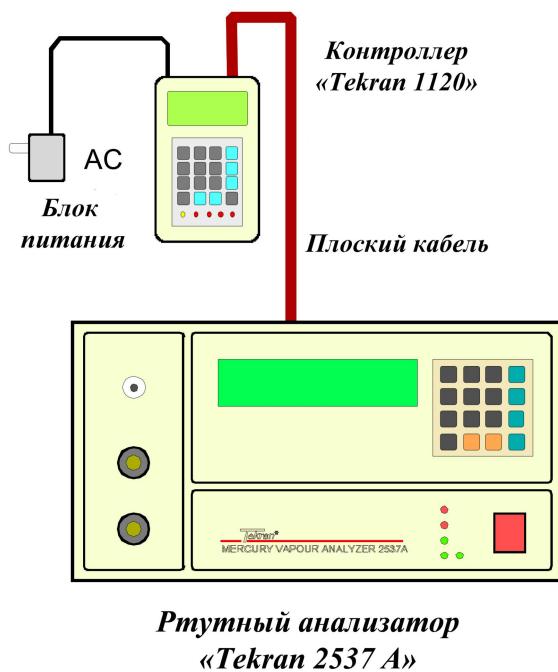


Рис. 15. Блок-схема подключения контроллера «Tekran 1120» к ртутному анализатору «Tekran 2537A».

С анализатором «Tekran 2537A» для обеспечения передачи данных поставляется стандартное программное приложение «Combine», работающее под управлением операционной системы Microsoft Windows. Данное программное приложение предоставляет возможность вносить изменения в протокол передачи данных, а также изменять и редактировать поля данных в конечном текстовом файле (рис. 14).

Также есть возможность объединения в один файл данные, которые были сохранены в течение некоторого промежутка времени, 3 суток, 4 суток и т.д. При помощи программы «Combine» можно выделить необходимые для дальнейшего анализа данных поля в отдельную колонку, что также улучшает визуальный анализ полученных значений. В то же время для получения данных можно использовать программное приложение на базе операционной системы MS-DOS.

Монтажная схема линии пробоотбора.

Анализатор не требует постоянного контроля при проведении измерений. После сбоя питания происходит автоматический запуск прибора, что позволяет уменьшить затраты на приобретение дополнительного оборудования в период эксплуатации. Единственным мероприятием, которое необходимо проводить во время измерения ЭГР, является очистка фильтра, через который атмосферный воздух поступает в пробоотборную линию. Эта процедура, как правило, требуется во время метелей и обильных снегопадов, когда вход воздушного фильтра забивается снегом, что препятствует прохождению потока воздуха по системе отбора воздушной пробы. Чтобы

результаты анализа не зависели от перепадов температуры в приземном слое атмосферы, пробоотборная линия должна быть установлена, как показано на рис. 16. Подобная система крепления используется для подключения как пробоотборной линии, так и для подключения воздушной линии от генератора чистого воздуха. Для суровых климатических условий в Арктике осуществляется подогрев пробоотборной линии при помощи специальной системы управления внешним обогревом. Это позволяет в течение всего времени поддерживать постоянную температуру по всей длине линии. В качестве температурного датчика используется термопара, которая устанавливается в разрез защитной оболочки пробоотборной линии.

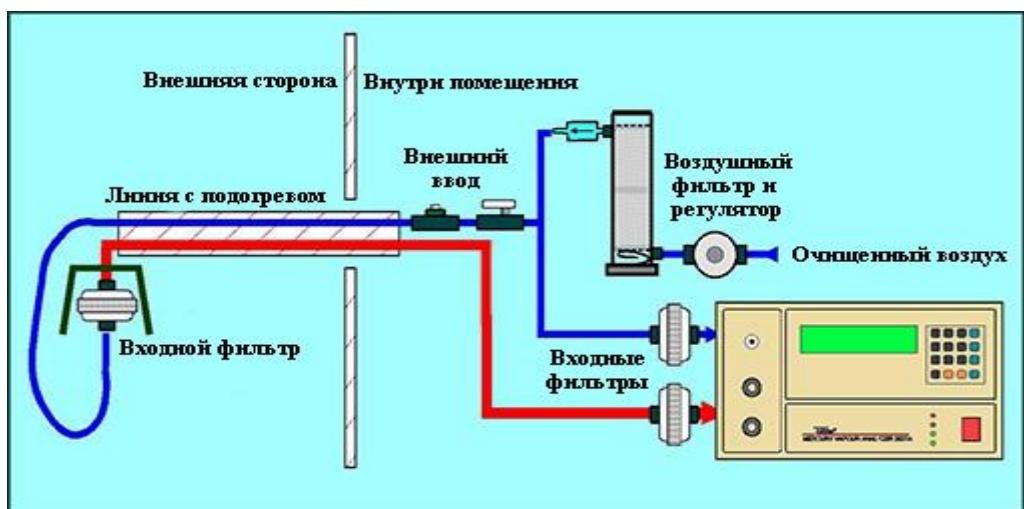


Рис. 16. Структурная схема подключения анализатора Tekran 2537A, расположенного внутри помещения, в комплексе с подключенной пробоотборной линией и наружным креплением входного фильтра.

Сама пробоотборная линия должна быть установлена так, чтобы минимизировать потери во время прокачки наружного воздуха. Для уменьшения количества влаги, которая может попасть вместе с наружным воздухом в картриджи на входе в анализатор устанавливается тефлоновый фильтр (47 мм диаметр) (Рис. 11 – particulate filter pack). Подобный фильтр устанавливается и в линию подачи очищенного воздуха с генератора чистого воздуха («Tekran» 1100).

2.2 Измерение и калибровка

Ртутный анализатор модели «Tekran 2537A» обеспечивает качественный и точный анализ, может работать дистанционно выполняя непрерывное измерение общей газообразной ртути (TGM) в окружающем воздухе с высоким временным разрешением около 2.5 минут и пределом чувствительности $< 0.11 \text{ нг}/\text{м}^3$. Анализатор представляет собой отдельный блок, компактный, универсальный и может легко использоваться в

полевых и мобильных условиях (рис. 17). Данный анализатор был выбран в качестве основного прибора, используемого для постоянного измерения содержания ртути, на всех полярных станциях включая Амдерму, и имеет следующие основные характеристики:

- высокое временное разрешение - от 2,5 мин. до 200 часов,
- высокая чувствительность - от 5 нг/м³ до 200 пг/м³,
- для сорбции ртути используется ловушка из золота высшей пробы,
- автоматическая внутренняя калибровка во время процесса измерения ртути,
- полная автономность в процессе измерения и обработки данных.

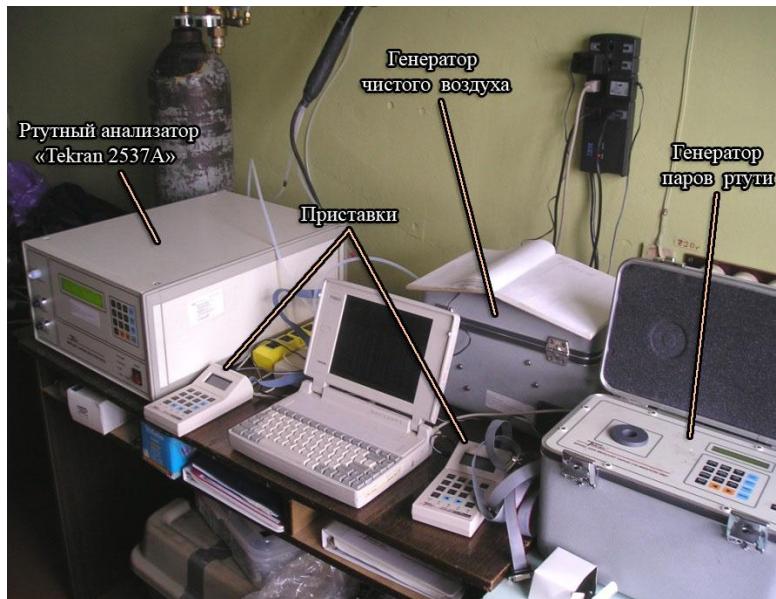


Рис. 17. Комплект оборудования, установленный на полярной станции «Амдерма». В состав комплекта входят: ртутный анализатор, генератор чистого воздуха, генератор паров ртути, дополнительная приставка, компьютер.

Анализатор паров ртути, модель 2537A, является в настоящее время единственным доступным прибором, который предназначен для непрерывного мониторинга ЭГР на уровне фоновых концентраций. Следует отметить некоторые особенности, характерные для этого анализатора. Установка двух картриджей позволяет осуществлять непрерывный отбор атмосферного воздуха. В то время как через один картридж (например А) прокачивается атмосферный воздух, на другом картриidge (соответственно В) происходит измерение осажденной ртути (рис. 18). Таким образом, в данных отсутствуют временные пробелы в процессе измерения. Картриджи изготовлены из кварцевого стекла с помещенным внутри трубки сорбентом из чистого золота, что позволяет проводить многие десятки тысяч десорбционных циклов без ухудшения аналитических характеристик. Чистое золото намного меньше подчинено деструкции, чем золотой песок или другие материалы, используемые для амальгамирования. Структурная схема входного клапана устроена так, что препятствует попаданию загрязненного воздуха в систему

внутренних воздушных линий, и это дает возможность проводить операции по очистке достаточно редко.

Современная элементная база анализатора обеспечивает высокую скорость обработки информации, что дает возможность в процессе измерения (стандартное значение периода измерения - 5 минут, минимальное время - 2.5 минуты) получать данные с высоким временным разрешением.

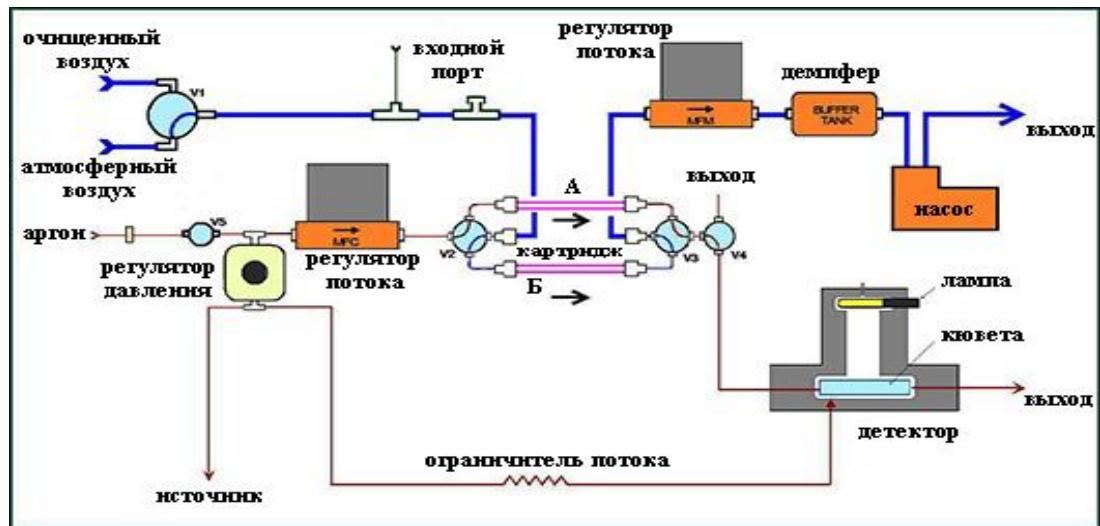


Рис. 18. Структурная схема компоновки основных узлов анализатора Tekran® 2537A.

Внутренний источник ртути дает возможность автоматически проводить калибровку, и именно этот факт позволяет устанавливать анализатор на удаленных полярных станциях без постоянного наблюдения. Необходимо отметить, что изготовители аналогичного оборудования в подобных условиях проведения измерений, предполагают дополнительную или повторную калибровки как правило, один раз в месяц. В то же время следует отметить, что модель 2537A работает более надежно, чем приборы других фирм и в связи с этим не требуется проводить ручную калибровку чаще, чем один раз в три месяца.

2.2.1. Автоматическая калибровка

Во время автоматической калибровки ввод известного количества ртути из внутреннего источника проводится для каждого анализатора как при настройке прибора на заводе изготовителе, так и в процессе проведения измерений. Это один из самых важных тестов, поскольку данная процедура используется для выполнения ежедневной калибровки проводимой в автоматическом режиме. Полученные результаты этих инъекций, в период прокачки чистого воздуха (**ZERO**), сравниваются с расчетным значением – площадью пика при инъекции определенного количества ртути (**SPAN**) во время автоматической калибровки.

Первый шаг состоит в вычислении площади пика (**α**) в период автоматического ввода определенного количества ртути во время проведения автоматической калибровки. Полученные данные, за последние три цикла проведенной авто-калибровки, будут использоваться для расчета среднего значения концентрации ртути перед проведением последующей калибровки.

$$A = (S_{SPAN_{\text{сред.}}} - S_{ZERO_{\text{сред.}}}) / 120 \text{ с} \quad (9)$$

A – расчетное значение площади пика, (площадь/с);

S_{SPAN_{сред.}} – среднее значение площади пика, во время инжекции ртути, (площадь/с);

S_{ZERO_{сред.}} – среднее значение площади пика, во время прокачки очищенного воздуха, (площадь/с).

При расчете среднего значения будут использованы 6 предыдущих значений известной концентрации ртути, полученные в период проведения ручной калибровки. Следовательно, может быть рассчитано значение (**β**), которое связано с полученными значениями концентрации ртути, во время проведения ручной калибровки следующим соотношением:

$$B = (S(P)_{SPAN_{\text{сред.}}} - S(P)_{ZERO_{\text{сред.}}}) / M_{Hg_{\text{сред.}}} \quad (10)$$

B – расчетное значение площади пика, (площадь/пг);

S(P)_{SPAN_{сред.}} – среднее значение площади пика при ручной калибровке, (площадь/пг);

S(P)_{ZERO_{сред.}} – среднее значение площади пика во время прокачки очищенного воздуха, (площадь/пг);

M_{Hg_{сред.}} – среднее значение массы ртути за период ручной калибровки, (пг).

Скорость ввода (пг/с) может быть рассчитана как отношение **α/β**. Скорость ввода, рассчитанная при проведении ручной калибровки, не должна отличаться более чем на 5% (рис. 19) от значений, которые были получены при проведении испытаний на заводе-изготовителе фирмы «Tekran».

Было также зафиксировано, что H₂S может осаждаться на золотом сорбенте тонкой инерционной пленкой (пассивация). Подобное воздействие ведет к потере чувствительности анализатора и уменьшению регистрируемой концентрации ртути относительно исходных значений (потеря чувствительности). Данный эффект проявляется достаточно медленно и влияет на расхождение в показаниях между двумя картриджами.

Чтобы проверить, наблюдается ли эффект пассивации, проводятся многократные инъекции ртути через передний порт в конце каждого 5-минутного цикла прокачки атмосферного воздуха. Полученные значения концентрации сравнивают с расчетным

значением, чтобы определить является ли картридж загрязненным. Полученные значения площади пика концентрации ртути для каждого картриджа рассчитываются по среднему значению и коэффициенту отклика для периода проведения последней автоматической калибровки.

При проведении этой проверки и оценки результатов измерений для каждого картриджа используются четыре значения, полученные при ручной инжекции ртути, и три значения концентрации ртути полученные при измерении атмосферного воздуха как до, так и после инжекции.

$$S_{Hg} = (C_{cp.} * S_{Hg}) + C_{cp.возд.} \quad (11)$$

$C_{cp.}$ – среднее значение концентрации ртути ($\text{пг}/\text{м}^3$);

S_{Hg} – значение площади пика;

$C_{cp.возд.}$ – среднее значение концентрации ртути в атмосферном воздухе ($\text{пг}/\text{м}^3$).

Значение расчетной площади пика и измеренной площади пика не должны отличаться более чем на 10%. В тоже время способность аргона, очищать оптический блок от примесей приводит к тому, что улучшается стабильность работы фотоприемника и повышается стабильность и точность при проведении измерений.

19.03.2012 г.

22:00

Manual injection Calibration for Tekran 2537ACurrent Permeation Rate: 1,1899/secAuto-calibrations: 120 sec

Channel A Span area	Zero A Area	Span – Zero	Channel B Span area	Zero B Area	Span – Zero	Area/Sec A	Area/Sec B
500303	Ø	500303	495958	Ø	495958	4169.2	4133.0
504388	Ø	504388	495504	Ø	494341	4203.2	4122.8
501543	Ø	501543	495346	Ø	495346	4149.5	4124.9
503349	Ø	503349	499034	Ø	499034	4194.6	4158.6

AA: Average Area A*/sec = 4186.6B: Average Area B*/sec = 4135.6

(* Span-Zero area)

Injections over Zero Air

Channel	PG Injected	Exp. TGM	TGM	Area	Area/Avg PG
A	48.96	10.5	10.44	244438	3449.5
B	48.96	10.5	10.08	262695	3326.9
A	48.96	10.5	10.20	268316	3398.1
B	48.96	10.5	10.16	264383	3386.3
A	48.96	10.5	10.53	243824	3464.9
B	48.96	10.5	10.06	262241	3321.2
A	48.96	10.5	10.24	250194	3421.9
B	48.96	10.5	10.03	264019	3343.4
A	48.96	10.5	10.38	243213	3460.2
B	48.96	10.5	10.04	266445	3348.6
A	48.96	10.5	10.30	240939	3431.3
B	48.96	10.5	10.02	263290	3334.5

Average pg injected: 48.96**B**Average AREA A*/pg = 3443.2Average AREA B*/pg = 3348.5

(* injected – zero area)

Perm rate calculation = A/B

Channel A perm rate = 1.216Channel B perm rate = 1.235Average perm rate = 1.225Percent Difference between calculated and set perm rate = 3.4%**Рис. 19.** Протокол стандартной процедуры проведения ручной калибровки.

2.2.2. Метод добавок во время измерений атмосферной ртути.

Когда в процессе измерения атмосферной ртути происходит инжекция паров ртути из внутреннего источника, то необходимо обратить внимание на значения концентрации полученные для предыдущих измерений атмосферной ртути (как правило три пары значений для картриджа А и картриджа В), а также на три пары значений полученные после инжекции. Не должно наблюдаться значительной вариабельности в результатах полученных данных. Если полученные концентрации ртути имеют значительную вариабельность, то для выяснения подобного расхождения в результатах необходимо повторить данную процедуру. Для того чтобы убрать влияние атмосферной ртути при прокачивании атмосферного воздуха нужно переключиться в режим, когда через систему прокачивается очищенный воздух, который поступает из генератора чистого воздуха «Tekran 1100».

Для расчета соотношения между вводимым количеством ртути в процентном соотношении, необходимо выполнить следующие действия:

- 1) При инжекции во время прокачки очищенного воздуха (см. расчет ниже):

Разницу между расчетной концентрацией ($\text{нг}/\text{м}^3$) и измеренной концентрацией ($\text{нг}/\text{м}^3$) ртути, разделить на рассчитанную концентрацию, и затем умножить на 100. По этой формуле вычисляется процентная разница двух показателей - расчетным и измеренным значением введенной в анализатор ртути. Расчетное количество ртути (пг), вычисляется при делении этого значения на литры прокаченного воздуха во время отбора пробы.

$$K_0 (\%) = (C_{\text{расч.}} - C_{\text{изм.}}) / C_{\text{расч.}} * 100 \quad (12)$$

K₀ – значение процентной разницы (%);

C_{расч.} – расчетная концентрации ртути, ($\text{нг}/\text{м}^3$);

C_{изм.} – измеренная концентрация ртути, ($\text{нг}/\text{м}^3$).

- 2) При инжекции, во время прокачки атмосферного воздуха (отбор пробы):

$$K_{\text{возд.}}(\%) = (C_{\text{Hg1}} - C_{\text{Hg2}}) / C_{\text{Hg1}} * 100 \quad (13)$$

K_{возд.}(%) – значение процентной разницы (%);

C_{Hg1} – расчетная концентрация для суммы трех измерений до инжекции ртути из внутреннего источника, ($\text{нг}/\text{м}^3$);

C_{Hg2} – расчетная концентрация для суммы трех измерений после инжекции ртути из внутреннего источника, ($\text{нг}/\text{м}^3$);

Рассчитывается как разница между расчетной концентрацией средних значений ртути в атмосферном воздухе для трех проб (C_{Hg1}) до и для трех проб (C_{Hg2}) после инжекции ртути из внутреннего источника деленная на расчетную концентрацию C_{Hg1} (как определено выше).

Для вычисления исходного значения введенного количества ртути для этих способов измерений, в процентном отношении, применяется следующая формула:

$$R (\%) = C_{изм.} / C_{расч.} * 100 \quad (14)$$

$R (\%)$ – исходное заданное значение в процентном соотношении, (%);

$C_{расч.}$ – расчетная концентрации ртути, (нг/м³);

$C_{изм.}$ – измеренная концентрация ртути, (нг/м³).

Исходное значение, в процентном соотношении, должно находиться в диапазоне от 95 до 105 процентов.

Чтобы контролировать заданный расход объема прокаченного воздуха для расчета используется измеренное значение входного потока атмосферного воздуха. Контроллер замкнутого воздушного контура устанавливает определенную скорость прокачки, чтобы поддерживать необходимый расход воздуха. Встроенный микропроцессор рассчитывает требуемый объем, используя реальные данные из блока MFM. Это обеспечивает намного более точные параметры регулирования для расчета рабочего объема, чем возможное использование ротаметра. Программируемый контроллер потока воздуха, во время циклов очистки системы, регулирует подачу инертного газа (аргона) для оптимальных режимов работы и минимального использования газа. Объем прокаченного воздуха в период измерения является основным параметром при расчете значений концентрации ртути. Для того чтобы данная концентрация была точно измерена необходимо, чтобы был точно рассчитан объем прокаченного атмосферного воздуха, при этом количество прокаченного воздуха измеряется в каждом канале. Измеренные и ожидаемые значения потока не должны отличаться более чем на 2% для «Tekran 2537A» (1 л/мин) и 4% для насосного агрегата «Tekran 1130» (9 л/мин).

Полный баллон аргона будет израсходован в течение двух или трех месяцев непрерывных измерений в режиме 5 минутных циклов. Внутренний клапан открывается для подачи инертного газа, когда прибор выключен или в случае отключения электроэнергии. Следует отметить, что получение данных измерений, основывается на использовании высокоточных аналоговых и цифровых компонентов. Компьютерное управление позволяет в реальном режиме времени задавать любой необходимый расход как инертного газа, так и анализируемого атмосферного воздуха используя встроенную систему телеметрии.

Модель 2537А компактна (рис. 17) может располагаться как самостоятельный блок, так и в составе комплекса. Все необходимые компоненты, включая насос, внутренний микроконтроллер, источник внутренней калибровки, и т.д., встроены в корпус прибора. Для управления анализатором не требуется компьютер, так как последовательный порт позволяет выводить данных на принтер или компьютер, который используется как средство сбора данных для последующей обработки полученной информации. Дополнительные компоненты, применяемые для расширения возможностей анализатора, позволяют измерять фоновые концентрации паров ртути в атмосферном воздухе, ртуть в ионной форме, ртуть на микрочастицах и другие фракции.

3. Динамика атмосферной ртути в Арктике.

3.1. Проведение измерений на полярной станции «Амдерма».

С октября месяца 2001 г. ртутный анализатор был установлен в районе п. Амдерма (69.45° с.ш., 61.39° в.д., 49 м над уровнем моря; Ненецкий Автономный Округ (НАО), Россия) расположенному на Югорском полуострове, вблизи арктической границы между Европой и Азией. Подобное расположение определяет значимость этой точки наблюдения с точки зрения обмена воздушными массами и, как следствие, дальнего атмосферного переноса загрязняющих веществ с различных направлений. Применение данного аналитического комплекса позволило производить непрерывные измерения концентрации паров ЭГР в приземном слое атмосферы (Steffen, A. и др., 2005; Коноплев А.В. и др. 2005; Панкратов Ф.Ф. и др. 2008; Pankratov F. и др., 2011).

Характерное время выведения ртути из атмосферы составляет, в среднем, порядка одного года. Вследствие этого, перенос ртути в атмосфере приводит к ее глобальному распространению и повышению уровня концентрации различных форм ртути в биологических объектах арктических экосистем. В дальнейшем это происходит к её аккумуляции в светлый период года в почве и водных средах (Виноградова А.А. и др., 2005). Особенности переноса воздушных масс в тропосфере заполярных областей заключается в том, что загрязняющие вещества от источников, расположенных в средних и арктических широтах Европы, Азии и Северной Америки, в зимне-весенний период времени поступают в высокие арктические широты. В дальнейшем происходит их накопление в снежном покрове, и за счет физико-химических трансформаций эти вещества перераспределяются и накапливаются в трофических цепях Арктики (Steffen A., и др., 2011). Глобальный мониторинг фонового уровня ЭГР в Арктике, проводимый на трех полярных станциях (рис. 20) показывает, что на станции «Алерт» (Канада) наблюдается тенденция к снижению концентрации ртути в приземном слое атмосферы, аналогичная тенденция наблюдается и на полярной станции «Амдерма» (Россия).

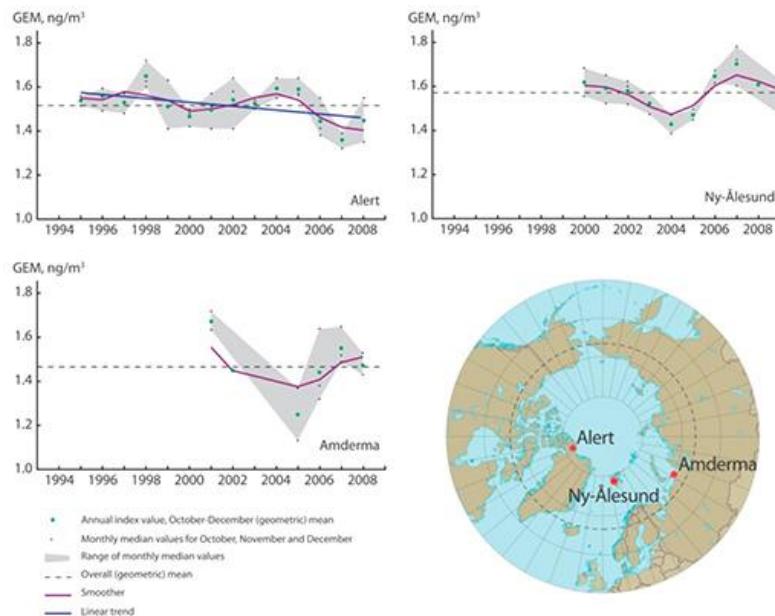


Рис.20. Станции долговременного мониторинга ЭГР, расположенные в северном полушарии (АМАР, 2011 г.).

Следует отметить, что полученные данные долговременного мониторинга будут использоваться при прогнозировании поступления ртути в различные экосистемы Арктики, как для отдельных стран северного региона, так и в глобальном масштабе.

3.2. Местоположение анализатора в период измерений с 2001 по 2013 г.

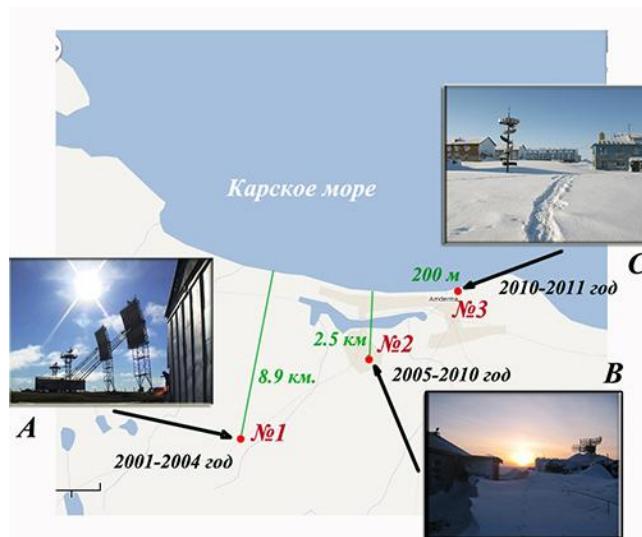


Рис. 21. (A) Место установки анализатора с 2001 по 2004 г., (B) с 2005 по 2010 г., (C) с 2010 по 2013 г.

Целью проводимых исследовательских работ в районе п. Амдерма является получение систематических данных высокого временного разрешения о концентрации паров ЭГР в приземном слое атмосферы. Также, одной из основных целей является изучение динамики поведения ЭГР и исследование эффекта истощения ртути в условиях российской Арктики.

Проведенные исследования в арктическом регионе (на базе полярной станции «Амдерма») показали, что эффект истощения ртути наблюдается на достаточно ограниченном пространстве вдоль морского побережья арктических морей и Северного Ледовитого океана. В течение 12 летнего периода наблюдений анализатор находился в трех точках, где проводились измерения и на разном удалении от побережья Карского моря. С 2001 по 2004 г. анализатор был расположен на расстоянии 8,9 км от береговой полосы (рис 21,а). В период с 2005 по 2010 г. прибор находился в точке №2, на расстоянии 2,5 км от побережья (рис. 21,в) и в последнее время, начиная с июня месяца 2010 г. анализатор расположен в точке №3 на расстоянии примерно 200 метров от берега Карского моря (рис. 21,с).

3.3. Изменение интенсивности концентрации ртути в приземном слое атмосферы в зависимости от расстояния до береговой черты Карского моря.

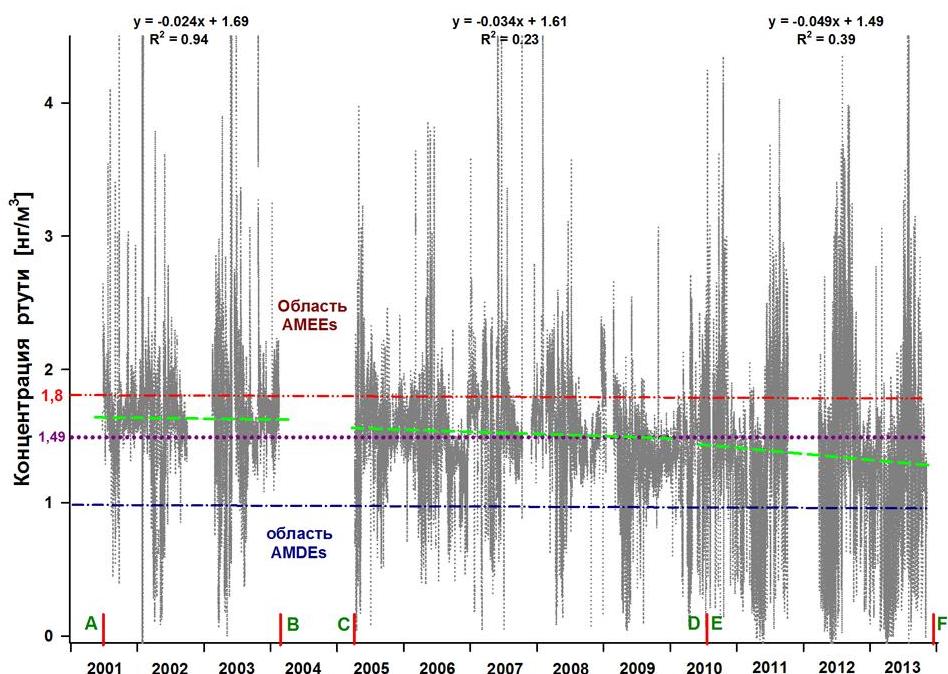


Рис. 22. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2001–2004 г.г. (A,B), 2005–2010 г.г.(C,D) и 2010–2013 г.г. (E,F) для полярной станции «Амдерма»; для периода 2001–2013 г.г.: область «увеличения» ртути (красная штрихпунктирная линия с двумя точками – AMEEs); линейная аппроксимация среднегодовых значений (зеленая штриховая линия); область «истощения» ртути (штрихпунктирная линия – AMDEs);

Анализ данных для всего периода измерений, с 2001 по 2013 г. показал, что наблюдается тенденция к понижению среднегодовых значений концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы, с учетом трендов за каждый отдельный период мониторинга. На основе полученных данных были рассчитаны следующие значения: среднее значение концентрации (C_{Hg}) ЭГР составило 1,49 нг/м³, максимальное – 94,51 нг/м³ и минимальное – 0,11 нг/м³ (предел обнаружения). Расчетное значение стандартного отклонения (s),

рассчитанное для всего периода проведения мониторинга составило $\pm 0,57$ нг/м³ и зафиксирован понижающий тренд (-0,32 нг/период) (рис. 22). Подобное поведение атмосферной ртути характерно и для других полярных станций, на которых проводится мониторинг ЭГР в северном полушарии, «Алерт» (Канада) и «Ню Олесунн» (Норвегия).

Анализ полученных данных в точке №1 (рис. 23) показал, что за этот расчетный период времени среднее значение концентрации ртути составило $1,64 \pm 1,91$ нг/м³, максимальное – 75,51 нг/м³ и минимальное – 0,1 нг/м³ (предел обнаружения). Следует отметить, что в эти годы не наблюдался тренд на понижение среднегодовых значений концентрации ЭГР.

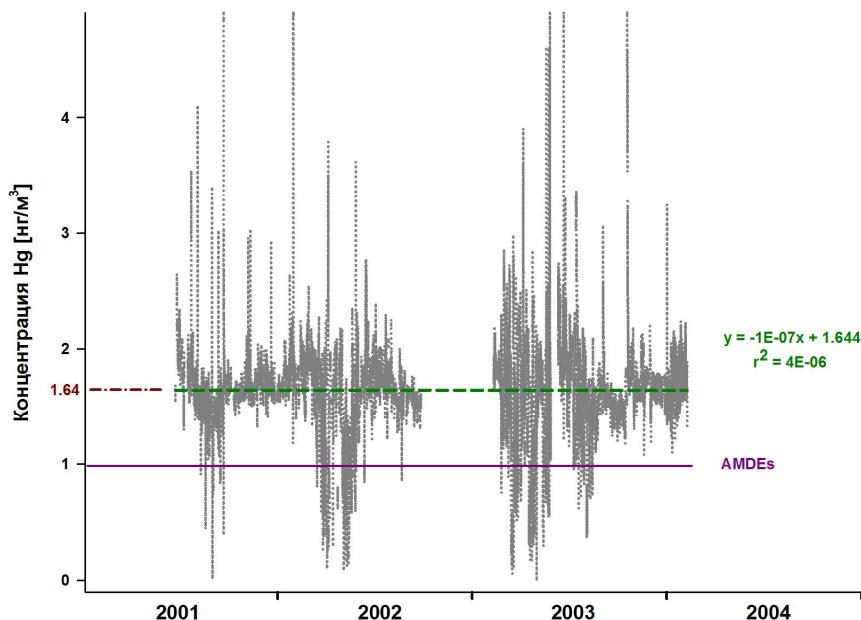


Рис. 23. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2001–2004 г.г. для полярной станции. «Амдерма»: линейная аппроксимация тренда среднесуточных значений (зеленая штриховая линия); среднее значение (коричневая штрихпунктирная линия); область AMDEs (фиолетовая сплошная линия).

Количество зарегистрированных повышенных значений концентрации ($C_{\text{Hg}} > 1,81$ нг/м³) оставалось неизменным, в течение всех сезонных периодов, что не характерно для общей тенденции с регистрируемым трендом понижения концентрации ЭГР в Арктическом регионе (рис. 22, А-В).

В то же время, для этого периода отмечается максимальная вариабельность концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы и расчетное значение стандартного отклонения (s) составило $\pm 1,91$ нг/м³. Как показано на рис.24(а), для сезонных значений концентрации ЭГР наблюдается незначительная тенденция к повышению $\Delta C_{\text{Hg}} = +0,02$ нг/м³, однако это значение можно рассматривать как погрешность с учетом того, что в некоторых месяцах имеются пропуски в данных. В то же время необходимо отметить тенденцию к понижению концентрации ЭГР в весенние сезоны (относительно осеннего

сезона 2001 г.), для 2002 г. – $1,42 \pm 0,54$ нг/м³ и для 2003 г. – $1,49 \pm 0,59$ нг/м³., что подтверждает наличие процессов истощения ртути в приземном слое атмосферы.

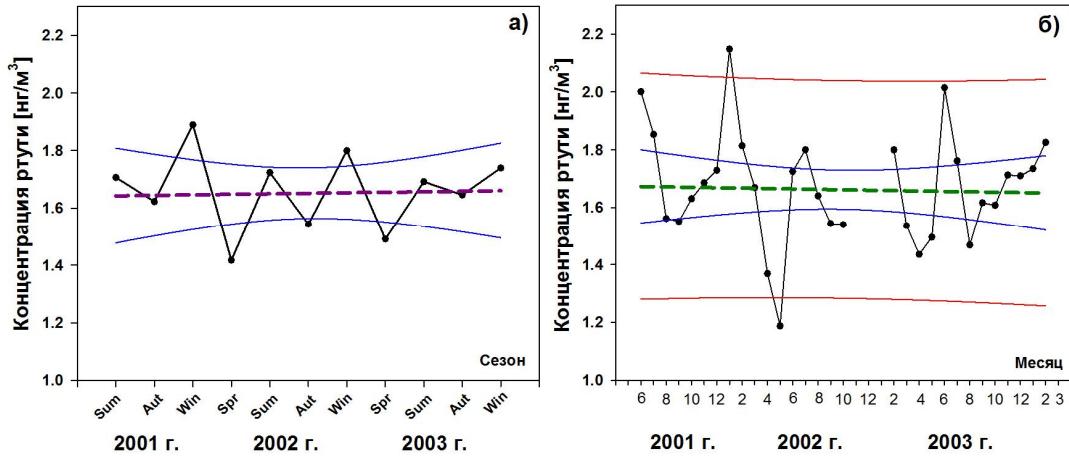


Рис.24. а) Средние сезонные значения концентрации ЭГР, линейная аппроксимация тренда (коричневая штриховая линия); б) среднемесячные значения концентрации ЭГР, линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Необходимо отметить, что для осенних сезонов в 2002 г. было рассчитано наименьшее значение – $1,15 \pm 0,11$ нг/м³ (рис.24(б)) в период проведения трехлетнего мониторинга (2001–2003 г.г.). В то же время полученные значения показали, что для зимнего сезона 2001 г. зафиксирована максимальная вариабельность – $s = 2,03$ нг/м³, относительно всего периода мониторинга 2001–2003 г.г.

Результат расчетов среднемесячных значений ЭГР представлен на рис. 24,б. Как видно из рисунка, наблюдается тенденция к незначительному понижению концентрации ЭГР, $\Delta C_{Hg} = -0,02$ нг/м³, но, как и для сезонной динамики зафиксированное понижение можно рассматривать как незначительное и не определяющее. Абсолютный минимум отмечается в мае месяце 2002 г. – $1,19 \pm 0,24$ нг/м³, а наибольшая концентрация ЭГР для средних значений была зафиксирована в декабре 2001 г. – $2,15 \pm 0,5$ нг/м³.

На основе средних сезонных и среднемесячных значений, полученных для периода измерений в точке № 1, можно сделать вывод, что не наблюдается тенденции, как на увеличение, так и на уменьшение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. В то же время с ноября 2001 по май 2002 г. зафиксирована максимальная вариабельность в поведении ртути (рис. 24,б). Подобная динамика может быть связана с тем, что в этот период времени анализатор находился на удалении около 9 км от побережья Карского моря. В линейных аппроксимациях сезонных трендов, для периода времени с 2001 по 2004 г. представленных на рис. 25, прослеживаются следующие закономерности: для концентрации ртути в весенние, летние, и зимние сезоны наблюдалась тенденция к понижению (ΔC_{Hg} = от -0,05 до -0,21 нг/м³); в то же время для осенних сезонов

наблюдается незначительная тенденция к повышению концентрации в приземном слое атмосферы ($\Delta C_{\text{Hg}} = +0,07 \text{ нг}/\text{м}^3$).

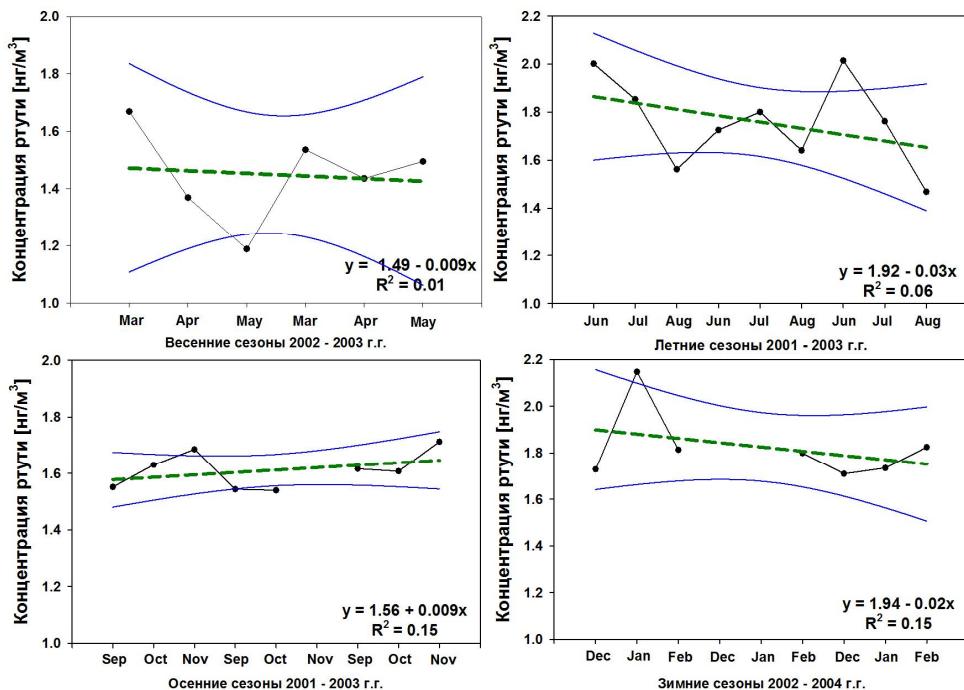


Рис. 25. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР для точки № 1 (2001–2004 г.г.); линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

На основании вышеизложенного, можно сделать следующий вывод, что точка №1 находится на границе области, где события истощения ртути проявляются менее интенсивно (около 9 км от побережья Карского моря (рис. 22)) по сравнению с береговой зоной арктических морей, точка №2 и №3 (рис. 16, С-Ф). При перемещении анализатора в точку №2 и далее в точку №3, расчетное значение s находилось в диапазоне от $\pm 0,41$ до $\pm 0,55 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для этого периода времени (2001–2004 г.г.) не зафиксирован понижающий тренд, что может косвенно указывать на континентальную динамику поведения ЭГР в приземном слое атмосферы, однако, для трех из четырех сезонов (рис. 25, весна, лето и зима), сезонная динамика показывает хотя и незначительную, но тенденцию к понижению.

Для полученных временных рядов применение нормального распределения позволило предположить, что 68% всех наблюдений находится в диапазоне ± 1 (стандартное отклонение от среднего), а диапазон ± 2 стандартного отклонения содержит 95% всех значений. Следовательно, при нормальном распределении стандартизованные наблюдения, меньшие -2 или большие +2, имеют относительную частоту менее 5% (это означает, что из исходного значения вычтено среднее и результат поделен на стандартное отклонение (корень из дисперсии)). Однако выборка значений концентрации ЭГР, полученная в ходе долговременного мониторинга на полярной станции «Амдерма», не соответствует закону нормального распределения, так как значения концентрации

находятся в диапазоне от 0,1 до 100 нг/м³. Следовательно, в данном случае для получения более корректных результатов статистических расчетов была использована модельная оценка логнормального распределения. Логнормальное распределение в теории вероятностей — это двухпараметрическое семейство абсолютно непрерывных распределений. Если случайная величина имеет логнормальное распределение, то её логарифм имеет нормальное распределение (Плохотников К., и др. 2006).

$$\text{плотность распределения: } F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt \quad (15)$$

$$\text{функция распределения: } f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)}{\sigma^2}\right] \quad (16)$$

где μ - математическое ожидание (медиана);

σ – стандартное отклонение;

σ^2 - дисперсия.

Аппроксимация линейного тренда для среднемесячных значений концентрации ЭГР (рис. 23) построена с использованием расчета математического ожидания (среднего значения концентрации), на основе объема выборки значений концентрации ЭГР для определенного периода времени (2001–2004 г.г.). В данном случае может возникнуть проблема, когда применялись тесты, основанные на предположении нормальности к данным выборкам концентрации ЭГР, которые не являются нормальными. Однако во многих случаях можно все же использовать тесты, основанные на предположении нормальности, если объем выборки исходных данных достаточно велик. При возрастании объема выборки, форма выборочного распределения (т.е. распределение выборочной статистики критерия) приближается к нормальному, даже если распределение исследуемых переменных не является нормальным. Тем не менее, с учетом того, что значений концентрации ЭГР не соответствует закону нормального распределения, для оценки динамики ртути в приземном слое атмосферы была рассчитана плотность вероятности (функция распределения исходной случайной величины) с параметром ($\sigma = 0,5$) для периода времени с июня 2001 по февраль 2004 г.

Использование модели логнормального распределения позволили получить значение плотности случайной величины логнормального распределения $f(x)$, для выборки за каждый год. В результате анализа было отмечено (рис.26-1), что наблюдается асимметрия относительно среднего арифметического значения в правостороннюю область, где чаще встречаются более высокие значения признака (значения концентрации ЭГР), особенно заметна асимметрия для выборки 2002 г. и 2003 г. Эксцесс – показатель,

отражающий высоту распределения, максимальен для 2001 г., что указывает на наличие преимущественно средних или близких к повышенным значениям данных концентрации ЭГР (с учетом ограниченной выборки данных). Анализ полученных распределений, относительно наблюдаемого среднего значения концентрации, показал, что максимальное наблюдаемое среднее значение рассчитано для 2004 г. – $C_{Hg} = 1.76 \pm 0.03 \text{ нг}/\text{м}^3$, а минимальное – $C_{Hg} = 1.66 \pm 0.21 \text{ нг}/\text{м}^3$ для 2002 г. соответственно. Следовательно, изменение среднего значения будет составлять $\Delta C_{Hg} = +0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$. Следует отметить, что наиболее фрагментирован диапазон пониженных значений концентрации, от 0,51 до ~1,81 $\text{нг}/\text{м}^3$ для 2002 г. (для более детальной информации см. Приложение, рис. 80-81).

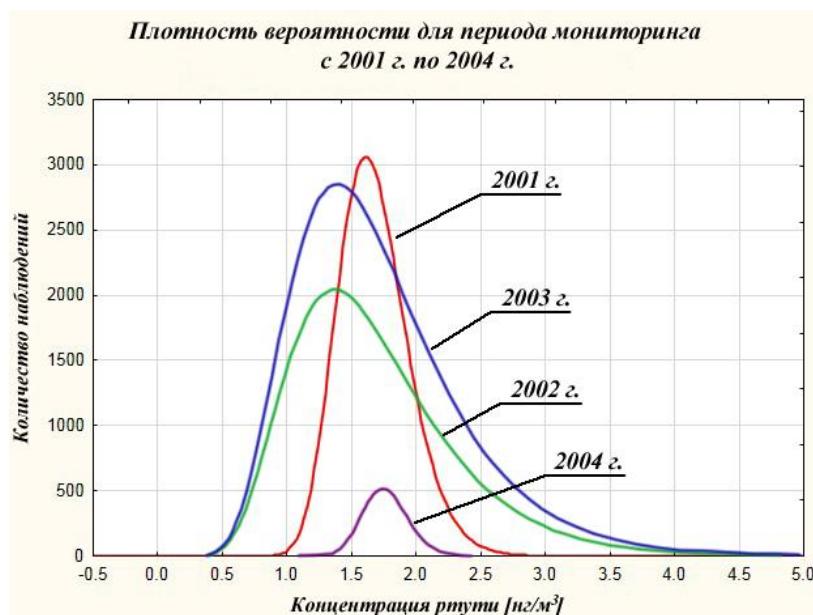


Рис. 26-1. Плотность вероятности логнормального распределения ежегодных выборок данных в период мониторинга с 2001 г. по февраль 2004 г.

Для всех выборок за все четыре года наблюдений в точке №1, был рассчитан р-уровень ($p < 0,01$), для всего данного временного периода (см. Приложение, рис. 84-86). Именно р-уровень представляет собой вероятность ошибки, связанной с распространением наблюдаемого результата на все значения концентрации ЭГР для каждого года наблюдений. Результаты, с доверительной вероятностью на уровне $p \leq 0,1$ обычно рассматриваются как статистически значимые, следовательно, полученные результаты анализа данных для периода мониторинга с июня 2001 по февраль 2004 г., можно рассматривать как статистически значимые. Для оценки динамики ЭГР в приземном слое атмосферы и на основе вышеперечисленного анализа данных концентрации ЭГР, был проведен расчет и построена линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений, полученных для логнормального распределения, с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,6$ (рис. 26-2).

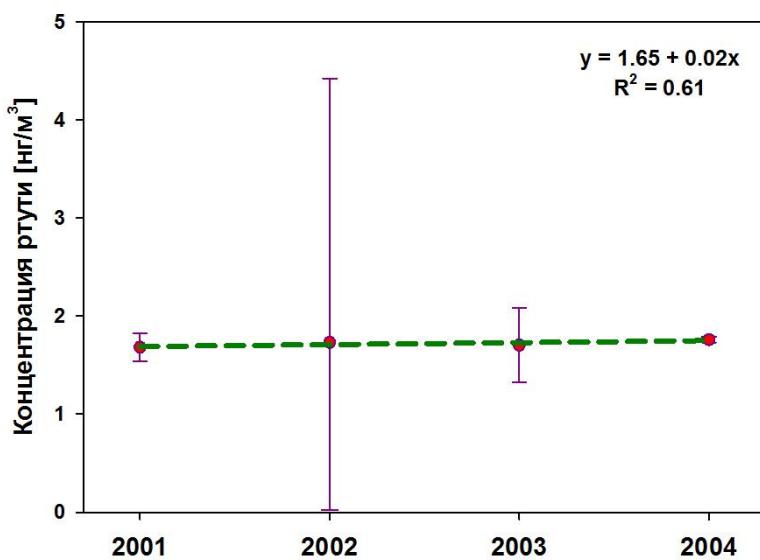


Рис. 26-2. Межгодовая изменчивость среднегодовых значений концентрации ЭГР для логнормального распределения в период мониторинга с 2001 г. по июнь 2004 г.; линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Для данного временного интервала было рассчитано следующее изменение среднего значения – $\Delta C_{Hg} = +0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$. В данном случае, на основе полученных результатов исследования, таких как среднегодовые (расчет математического ожидания), средние за сезоны, среднемесячные и среднегодовые (логнормальное распределения) зафиксировано незначительное повышение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Подобная динамика характерна для удаленных от береговой черты арктических морей сухопутных территорий, где не наблюдаются интенсивные процессы истощения ртути.

В марте 2005 г. анализатор был установлен в точке №2, на расстоянии около 2,5 км от береговой линии Карского моря. Анализ полученных данных показал, что за временной период (2005–2010 г.г.) получены следующие расчетные значения концентрации ЭГР: среднее - $1,48 \pm 0,41 \text{ нг}/\text{м}^3$, максимальное - $14,51 \text{ нг}/\text{м}^3$ и минимальное - $0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для данного временного периода, с 2005 по 2010 г. зафиксирован понижающий тренд (-0,23 нг/период) (рис. 27). Результаты анализа данных показали, что минимальное среднее значение ЭГР зафиксировано для 2009 г. ($1,32 \text{ нг}/\text{м}^3$) и это значение является минимальным для всего периода проводимых исследований на полярной станции «Амдерма» (2001–2012 г.г.). Для этого временного отрезка проведения мониторинга рассчитано среднее значение стандартного отклонения $s = \pm 0,41 \text{ нг}/\text{м}^3$. Необходимо отметить существенный момент, впервые, во время полярной ночи, с декабря 2006 г. по февраль 2007 г. были зафиксированы интенсивные случаи истощения ртути, при полном отсутствии солнечной радиации (рис. 18). Можно предположить, что при приближении точки мониторинга к береговой линии Карского моря происходит изменение динамики ЭГР в приземном слое атмосферы.

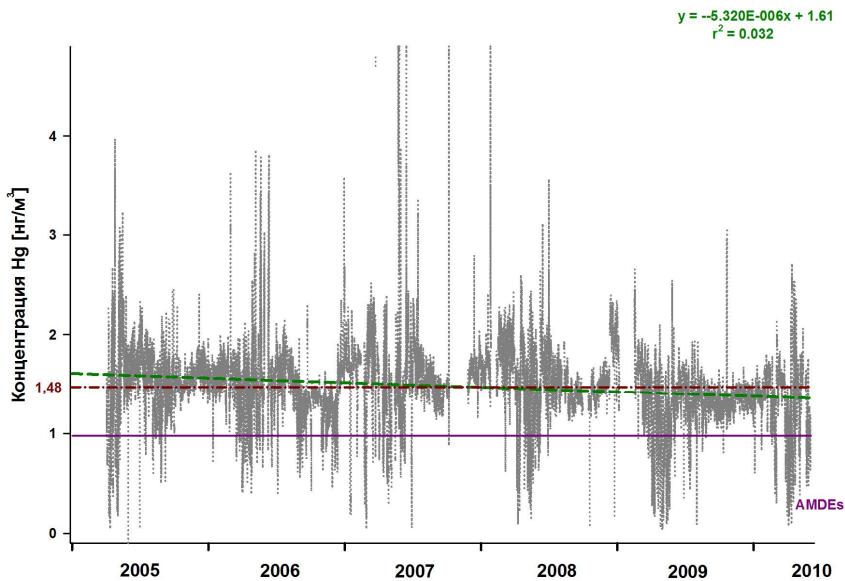


Рис. 27. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2005–2010 г.г. для полярной станции «Амдерма»: линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений (зеленая штриховая линия); среднее значение концентрации (коричневая штрихпунктирная линия); область AMDEs (< 1,01 нг/м³, фиолетовая сплошная линия).

Межсезонная изменчивость концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы для сезонов с 2005 г. до осени 2006 г. незначительна (рис. 28,а). Долговременные изменения концентрации ЭГР проходили наиболее интенсивно в период времени, начиная с 2007 г. по весенний сезон 2009 г., для этого периода мониторинга зафиксирована максимальная концентрация ЭГР, $C_{\text{Hg}} = 1.82 \pm 0.16$ нг/м³ (зима, 2008 г.) относительного всего временного промежутка с 2005 по 2010 г. Начиная с весеннего сезона 2009 г., когда была зафиксирована минимальная концентрация ЭГР ($C_{\text{Hg}} = 1.17 \pm 0.47$ нг/м³) вновь наблюдается незначительная изменчивость в поведении ЭГР, которая отмечалась для периода времени с 2005 по 2006 г.

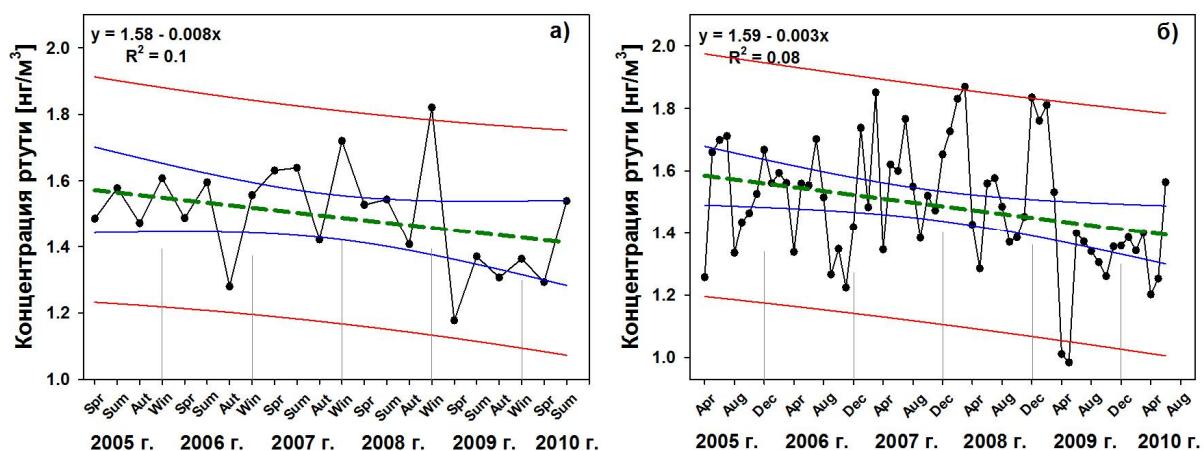


Рис.28.: а) Средние сезонные значения концентрации ЭГР (2005–2010 г.г.), линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия); **б)** среднемесячные значения концентрации ЭГР, линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Линейная аппроксимация тренда (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,1$) сезонных значений концентрации ЭГР показывает тенденцию к понижению, $\Delta C_{\text{Hg}} = -0,16 \text{ нг}/\text{м}^3$, что подтверждает предположение о том, что наблюдается постепенное понижение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Подобная тенденция отмечается и на двух других полярных станциях («Алерт» (Канада) и «Ню Олесунн» (Норвегия)), где проводится долговременный мониторинг ЭГР. Таким образом, можно говорить о том, что такая динамика характерна для всей территории Арктики.

На основании данных среднемесячных значений концентрации можно наблюдать аналогичную сезонным выборкам динамику на понижение концентрации ЭГР (рис. 28,б). Наиболее интенсивная изменчивость концентрации наблюдается с декабря месяца 2006 г. по апрель месяц 2009 г., и минимальное значение концентрации было зафиксировано весной 2009 г., $C_{\text{Hg}} = 1.01 \pm 0.04 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для этого, наиболее динамичного периода (зима 2006 г. по весну 2009 г.), зафиксировано и максимальное значение концентрации ЭГР – $C_{\text{Hg}} = 1.87 \pm 0.62 \text{ нг}/\text{м}^3$. Линейная аппроксимация тренда (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,1$) среднемесячных значений концентрации ЭГР показывает тенденцию к понижению ($\Delta C_{\text{Hg}} = -0,19 \text{ нг}/\text{м}^3$), что характерно для общей тенденции понижения концентрации ртути в Арктике.

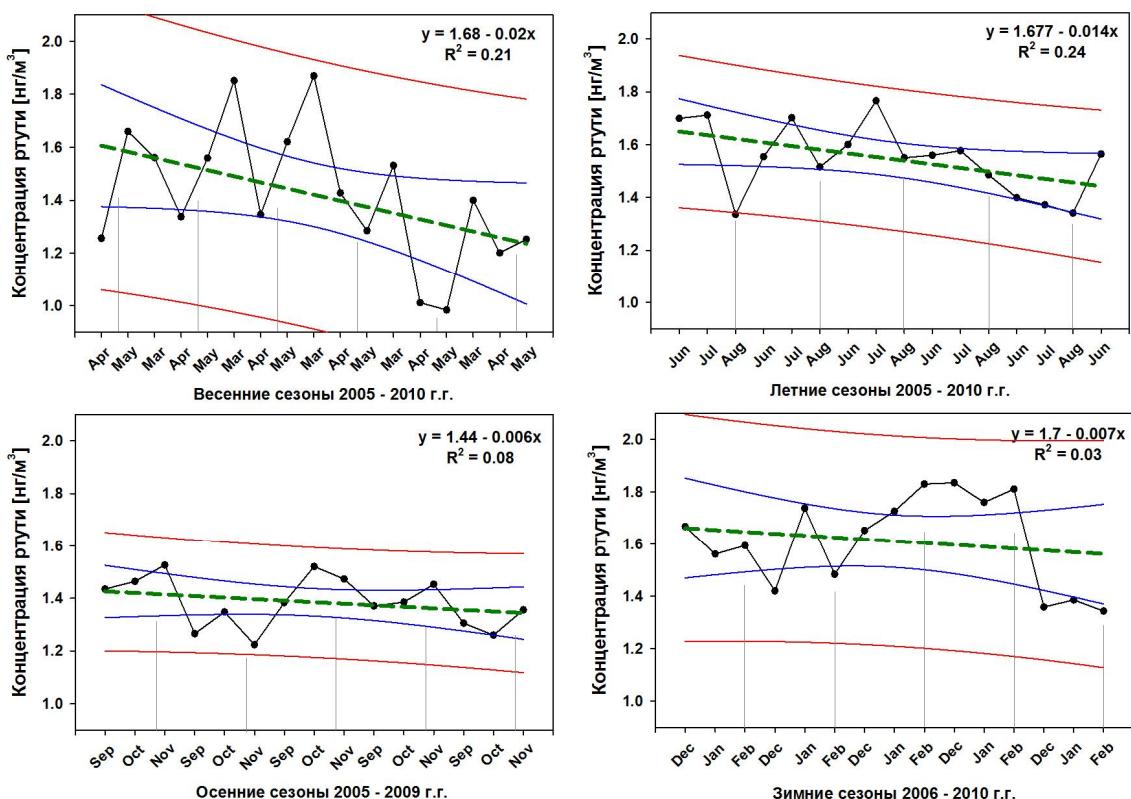


Рис. 29. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР для точки № 2 (2005–2010 г.г.); линейная аппроксимация тренда среднемесячных значений (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

Как показали исследования, существует определённая ограниченная область вдоль побережья арктических морей, где наблюдаются наиболее интенсивные процессы вывода

ртути из приземного слоя атмосферы (анализатор находился в точке №2, 2,5 км относительно береговой черты Карского моря). В поведении ЭГР для всех сезонов, в период проведения мониторинга с 2005 по июнь 2010 г., прослеживается общая тенденция к уменьшению концентрации ртути в приземном слое атмосферы (рис. 29). Относительно предыдущего периода (2001–2004 г.г.) для осенних сезонов 2005–2010 г.г. зафиксирована незначительная тенденция к уменьшению значений концентрации ЭГР – $\Delta C_{Hg} = -0,09$ $\text{нг}/\text{м}^3$ (наименьшая относительно остальных сезонов), что указывает на то, что продолжает наблюдаться общая динамика на понижение концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Наиболее интенсивное изменение значений ЭГР, в сторону уменьшения, зафиксировано для весенних сезонов – $\Delta C_{Hg} = -0,37$ $\text{нг}/\text{м}^3$, в то же время, весной, наблюдается максимальная изменчивость в поведении ЭГР: $s = \pm 1,21$ $\text{нг}/\text{м}^3$ (май 2007 г.). Следует отметить, что впервые за время проведения мониторинга в зимние сезоны, зафиксировано уменьшение концентрации ртути, за счет возросшего количества случаев истощения. Так, среднее значение ЭГР для зимних сезонов, в период с 2001 по 2004 г. составило $C_{Hg} = 1.82 \pm 0.15$ $\text{нг}/\text{м}^3$, а для аналогичных сезонов в период с 2005 по июнь 2010 г. – $C_{Hg} = 1.61 \pm 0.18$ $\text{нг}/\text{м}^3$ соответственно. Уменьшение среднего значения концентрации ЭГР может указывать на изменение в физико-химических процессах протекающих в приземном слое атмосферы при отсутствии суммарной солнечной радиации. Исходя из анализа данных о концентрации ЭГР, можно утверждать, что не только реакции с реакционными галогенами в период полярной весны влияют на столь интенсивный вывод ЭГР из приземного слоя атмосферы. В эти годы для зимних сезонов зафиксировано отсутствие ледового покрова в прибрежной полосе Карского моря, и данный фактор может способствовать процессам вывода ртути из приземного слоя при её осаждении на частицах морского аэрозоля, который в больших объемах присутствует в приземном слое атмосферы. Необходимо отметить, что подобная отрицательная тенденция в поведении ЭГР, наблюданная для всех сезонов, подтверждает предположение о том, подобная динамика характерна и для всей территории Арктики, где проводится долговременный мониторинг ЭГР.

Для подтверждения выдвинутой ранее гипотезы о том, что наблюдается тенденция, на уменьшение концентрации ртути, начиная с 2005 по 2010 г. был использован расчет математического ожидания (среднего значения концентрации), на основе определенного объема выборки значений концентрации ЭГР. Но, так как значения концентрации ртути лучше подчиняются логнормальному распределению, был проведен расчет с построением графика плотности и функции логнормального распределения показанных на рис. 30-1.

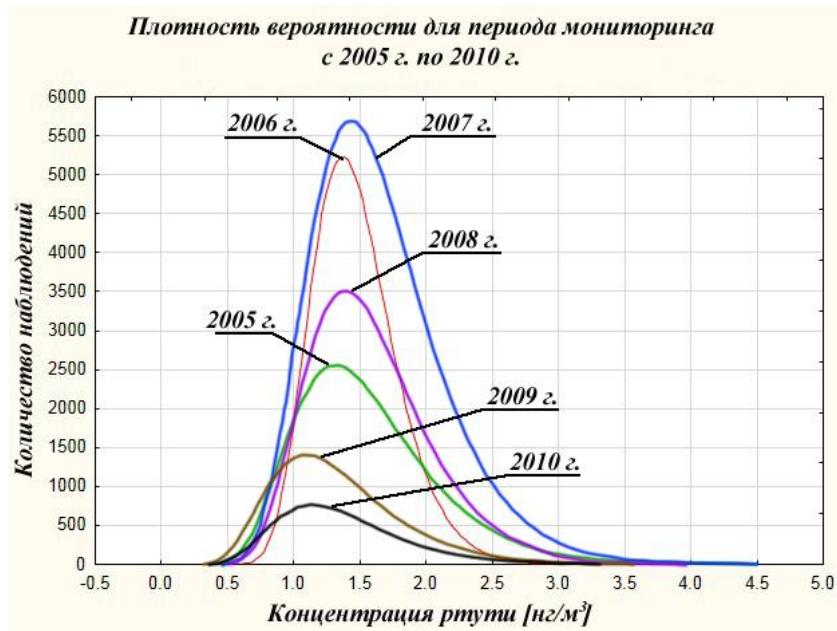


Рис. 30-1. Плотность вероятности логнормального распределения концентрации ЭГР в период мониторинга с 2005 по июнь 2010 г.

Использование логнормального распределения при моделировании переменных, в виде значений концентрации за определенный промежуток времени позволили получить значение плотности вероятности логнормального распределения $f(x)$ для выборки за каждый год. В результате анализа было отмечено (рис.30-1), что наблюдается асимметрия относительно среднего арифметического значения в левостороннюю область, где чаще встречаются более низкие значения признака (значения концентрации ЭГР). Эксцесс – показатель, отражающий высоту распределения, максимален для 2007 г., что показывает наличие преимущественно средних или близких к средним значениям данных концентрации ЭГР. Если провести анализ полученных распределений относительно наблюдаемого среднего значения концентрации ЭГР, то наблюдается следующее соотношение: максимальное наблюдаемое среднее значение рассчитано для 2007 г. – $C_{Hg} = 1.61 \pm 0.32 \text{ нг}/\text{м}^3$, а минимальное – $C_{Hg} = 1.32 \pm 0.11 \text{ нг}/\text{м}^3$ для 2009 г. соответственно. Следовательно, изменение среднего значения составило $\Delta C_{Hg} = -0,29 \text{ нг}/\text{м}^3$. Следует отметить, что наиболее фрагментирован диапазон низких значений концентрации, от 0,11 до $\sim 1,21 \text{ нг}/\text{м}^3$ для 2009 г. и 2010 г. (для более детальной информации см. Приложение, рис. 82-84).

Для всех выборок за все пять лет наблюдений в точке №2, был рассчитан один из параметров, такой как р-уровень, и получено значение $< 0,01$ для всего данного временного периода (см. Приложение, рис. 82-84). Результаты с доверительной вероятностью на уровне $p \leq 0,1$ обычно рассматриваются как статистически значимые, следовательно, полученные результаты анализа данных для периода мониторинга с апреля 2005 г. по июнь 2010 г., можно рассматривать как статистически значимые.

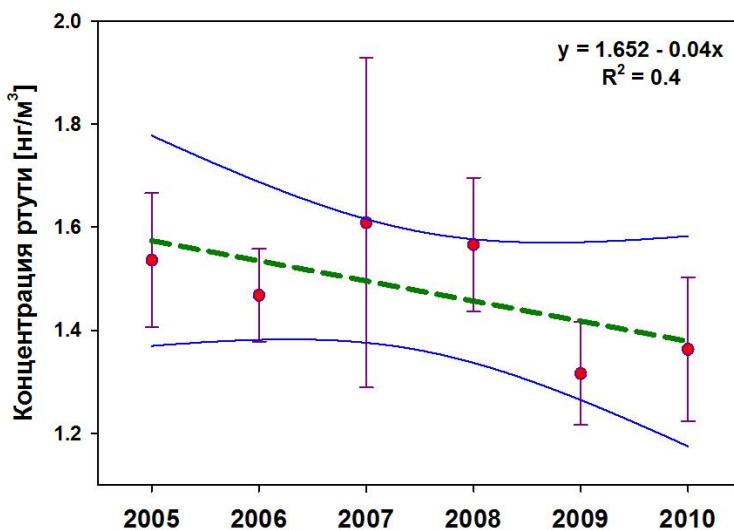


Рис. 30-2. Межгодовая изменчивость среднегодовых значений концентрации ЭГР логнормального распределения в период мониторинга с апреля 2005 по июнь 2010 г.; линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Для оценки динамики ЭГР в приземном слое атмосферы и на основе вышеперечисленного анализа данных концентрации ЭГР был проведен расчет и построена линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений, полученных для логнормального распределения с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,4$ (рис. 30-2). Для данного временного интервала изменение среднего значения составляет $-\Delta C_{Hg} = -0,19$ нг/м³. Следовательно, на основе полученных результатов, таких как среднегодовые (расчет математического ожидания), средние за сезоны, среднемесячные и среднегодовые (логнормальное распределение) было подтверждено предположение о том, что наблюдается понижение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Подобная динамика зафиксирована впервые, с момента начала проведения исследований на полярной станции «Амдерма».

В июне 2010 г. анализатор был установлен в точке №3, на расстоянии около 200 м от береговой линии Карского моря. В период проведения мониторинга (весна - лето 2010 г.) были зафиксированы значения с повышенными концентрациями ЭГР, что не характерно для весеннего периода с учетом общей динамики уменьшения концентрации ЭГР в Северном полушарии (рис. 31). Модельные оценки с использованием метода обратных траекторий показали, что атмосферный фронт с северо-западного направления мог принести в район мониторинга аэрозоль и вулканический пепел активного в этот период вулкана Eyjafjallajökull (Исландия). Анализ полученных данных показал, что за этот период проведения мониторинга с 2010 по 2013 г. значение концентрации ЭГР составило: среднее - $1,37 \pm 0,55$ нг/м³, максимальное - 94,5 нг/м³ и минимальное - 0,11 нг/м³. Рассчитанное среднее значение концентрации ($1,37 \pm 0,55$ нг/м³) приблизительно равно

среднему значению, рассчитанному для предыдущего периода (2009 г. - 1,32 нг/м³), и именно это значение (1,32 нг/м³) является минимальным средним значение концентрации для всего периода мониторинга.

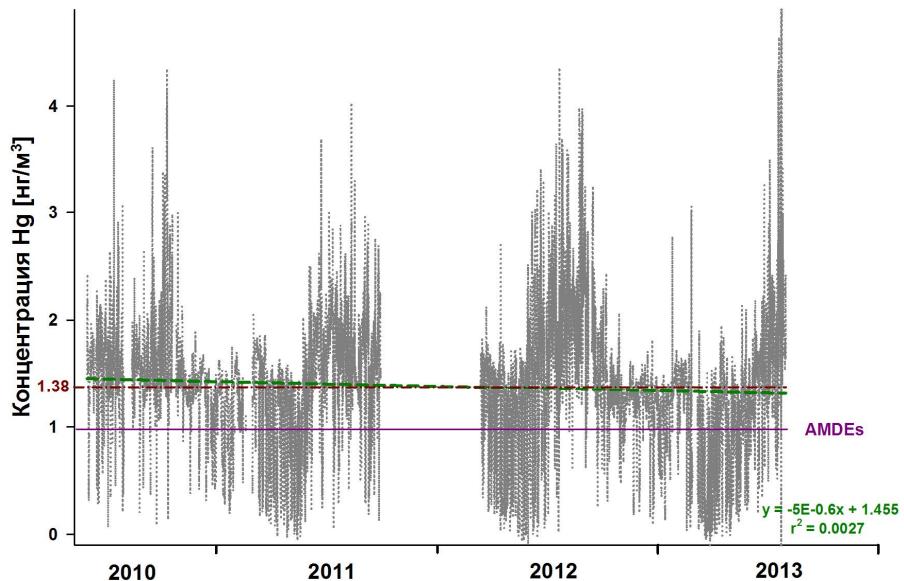


Рис. 31. Долговременный ряд значений концентрации атмосферной ртути за период 2010–2013 г.г. для полярной станции «Амдерма»: линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений (зеленая штриховая линия); среднее значение (коричневая штрихпунктирная линия); область AMDEs (фиолетовая сплошная линия).

В данном случае, большое количество значений концентрации ртути, которые не превышали 1,01 нг/м³, были зарегистрированы начиная с июня 2010 г. по май 2013 г. Для данного временного отрезка был зафиксирован понижающий тренд (-0,23 нг/период) (рис. 31) и эта динамика соответствует общей тенденции к снижению концентрации ртути, которая начинается с 2005 г. Следует отметить, что с 2010 по 2013 г. наблюдается постепенное увеличение значения s : ±0,42 нг/м³ (2010 г.), ±0,51 нг/м³ (2011 г.), ±0,6 нг/м³ (2012 г.) и ±0,42 нг/м³ (до августа 2013 г.). Среднее значение s составило: ±0,49 нг/м³ (2010–2013 г.г.). Если общая тенденция к уменьшению концентрации ртути в приземном слое атмосферы, для периода мониторинга в точке №3 (около 200 м от побережья Карского моря) все еще сохраняется, то в зимние сезоны концентрация ртути уменьшается наиболее интенсивно за счет интенсивных процессов истощения (рис. 32). Анализ данных для временного отрезка (с октября 2010 г. по январь 2011 г.) показал, что наблюдается резкое уменьшение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы и для этого периода времени рассчитанное значение составило $\Delta C_{\text{Hg}} = -0,91$ нг/м³, концентрация ртути уменьшилась более чем вдвое. Однако, наиболее интенсивный вывод ЭГР из приземного слоя атмосферы был зарегистрирован в период с августа 2012 г. по март 2013 г. С августа

2012 г. по январь 2013 г. концентрация ртути уменьшилась более чем в два раза, $\Delta C_{Hg} = -1,13 \text{ нг}/\text{м}^3$ (относительно предыдущего периода мониторинга 2005–2009 г.г.).

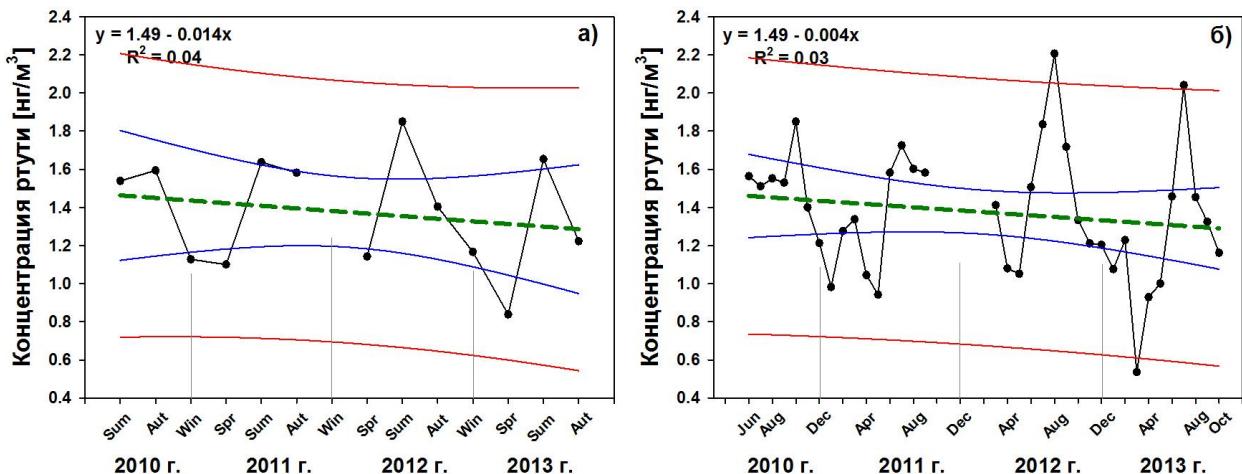


Рис.32.: а) Средние сезонные значения концентрации ЭГР (2010–2013 г.г.), линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия); **б)** среднемесячные значения концентрации ЭГР, линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Но если не учитывать незначительное увеличение концентрации ЭГР в феврале 2013 г., то расчетное значение для периода с августа 2012 г. по март 2013 г., составило $\Delta C_{Hg} = -1,67 \text{ нг}/\text{м}^3$, концентрация ртути уменьшилась более чем в три раза. Данный факт интересен с той точки зрения, что для арктических регионов характерно повышение концентрации СЗВ в зимние сезоны, за счет полярного вихря. Прогретый воздух поступает к полюсам в верхних слоях тропосферы из средних и южных широт. Достигая Северного полюса, воздух охлаждается и опускается, что способствует поступлению СЗВ в Арктику и при этом, образуя зону высокого давления – полярный антициклон. Однако, основываясь на результатах мониторинга можно сказать, что в зимние сезоны 2010–2011 г.г. и 2012–2013 г.г. наблюдается обратный процесс, концентрация ЭГР интенсивно уменьшалась, и возможной причиной такого поведения ртути могли быть процессы, которые проявляются за счет изменения климатических условий в Арктике.

Сезонная динамика ЭГР в период мониторинга с июня 2010 г. по октябрь 2013 г. не показывает общую тенденцию к понижению концентрации ртути, которая была характерна для предыдущего периода проведения мониторинга в точке №2 (около 2,5 км от побережья Карского моря). Если в весенне-осенние сезоны наблюдается тенденция к понижению концентрации ртути, то для летних сезонов 2010–2013 г.г. зафиксирован повышающий тренд, $\Delta C_{Hg} = +0,31 \text{ нг}/\text{м}^3$. Следует отметить, что в весенне-летние сезоны 2010 и 2011 г. увеличение концентрации ртути происходило в основном за счет дальнего атмосферного переноса в северном полушарии, в период активных фаз извержений вулканов в Исландии. Резкое повышение концентрации ртути в летний сезон 2012 г.

можно предположительно объяснить еще и тем, что большое количество различных форм ртути, осажденной на подстилающую поверхность в период прохождения вулканических облаков над Югорским п-овом, испарилось, в связи с этим было зафиксировано повышение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы.

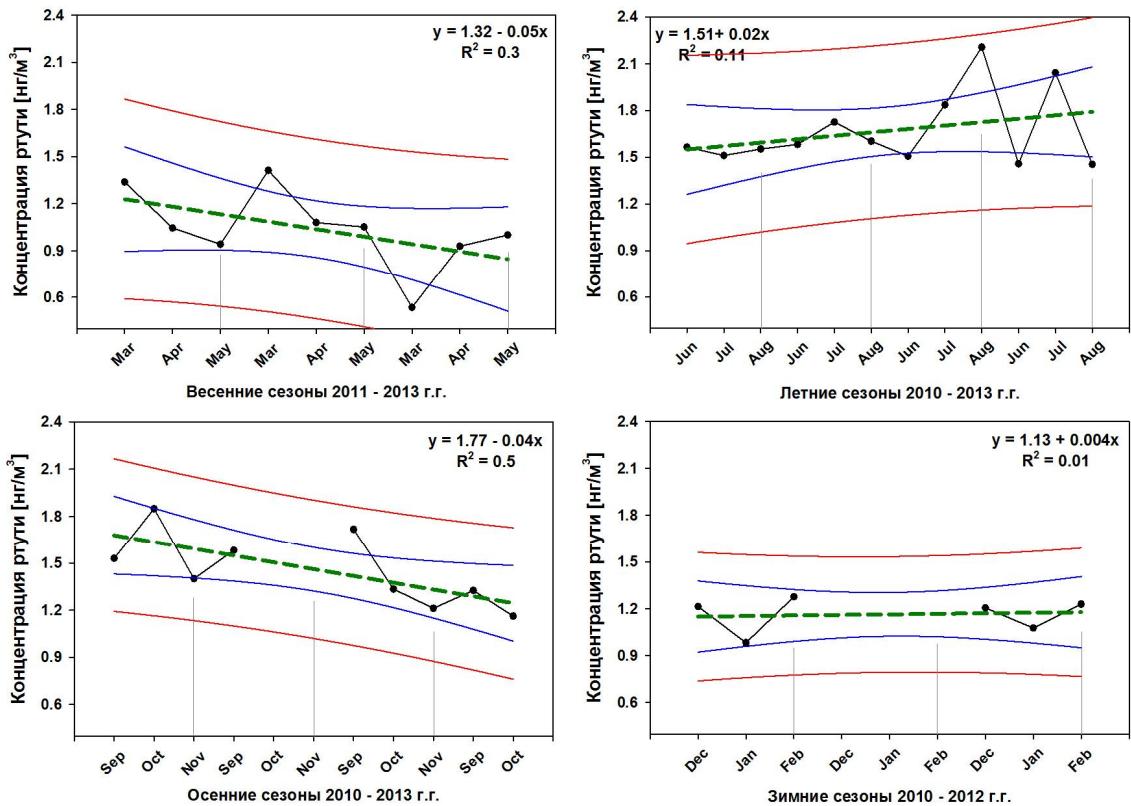


Рис. 33. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР для точки № 3 (2010–2013 г.г.); линейная аппроксимация тренда среднемесячных значений (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

Не столь интенсивное повышение концентрации ртути в летний сезон 2013 г. проявилось за счет повышения концентрации в течение нескольких часов до значения 94,51 нг/м³, если не учитывать эту максимальную концентрацию при расчете среднего значения для летнего сезона 2013 г., то увеличение концентрации ЭГР будет не столь значительным.

В то же время необходимо отметить, что для зимних сезонов 2010–2011 г.г. и 2011–2012 г.г. были зафиксированы пониженные значения концентрации ЭГР, минимальное значение составило $C_{Hg} = 0,98$ нг/м³. Столь низкое значение концентрации ЭГР полученное для зимних сезонов, когда анализатор находился в 200 м от побережья Карского моря можно объяснить тем, что в прибрежной зоне арктических морей наблюдаются наиболее интенсивные процессы истощения ртути, по сравнению с более удаленными от береговой черты суходутными территориями. Именно с этими процессами связано значительное понижение концентрации ртути в приземном слое атмосферы, особенно в зимние сезоны.

Основываясь на расчете математического ожидания (среднего значения концентрации) при определенном объеме выборки и начиная с июня 2010 по 2013 г. наблюдается тенденция к уменьшению значений концентрации ЭГР. Для подтверждения данного предположения, на основе вышеперечисленных расчетов, был выполнен анализ с использованием модели логнормального распределения (рис. 34-1).

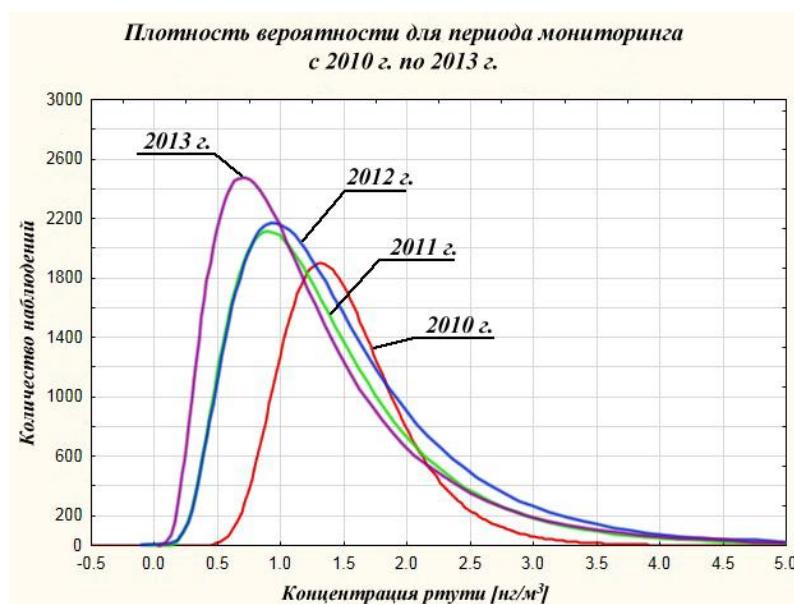


Рис. 34-1. Плотность вероятности логнормального распределения для концентрации ЭГР в период мониторинга с июня 2010 по 2013 г.

Полученные значения плотности вероятности логнормального распределения для выборки за каждый год показали, что наблюдается значительная асимметрия относительно среднего арифметического значения в левостороннюю область, где чаще встречаются более низкие значения признака (значения концентрации ЭГР). Особенно явно проявляется асимметрия для графика функции плотности логнормального распределения за 2013 г. (см. Приложение, рис. 85-86). Смещение в область пониженных значений концентрации ЭГР основано на увеличении количества событий истощения ртути в зимние сезоны 2010–2013 г.г. Анализ полученных распределений, относительно наблюдавшего среднего значения концентрации ЭГР, показал, что наблюдается следующее соотношение: максимальное наблюдавшее среднее значение рассчитано для 2010 г. – $C_{Hg} = 1.52 \pm 0.2$ нг/м³ а минимальное – $C_{Hg} = 1.24 \pm 1.63$ нг/м³ для 2013 г. соответственно. Следовательно, изменение среднего значения составляет – $\Delta C_{Hg} = -0.28$ нг/м³. Полученное значение совпадает и изменением среднего значения для временного периода 2005–2010 г.г. ($\Delta C_{Hg} = -0.29$ нг/м³), что косвенно подтверждает схожесть происходящих процессов, в приземном слое атмосферы начиная с 2005 г. (для более детальной информации см. Приложение, рис. 84-86).

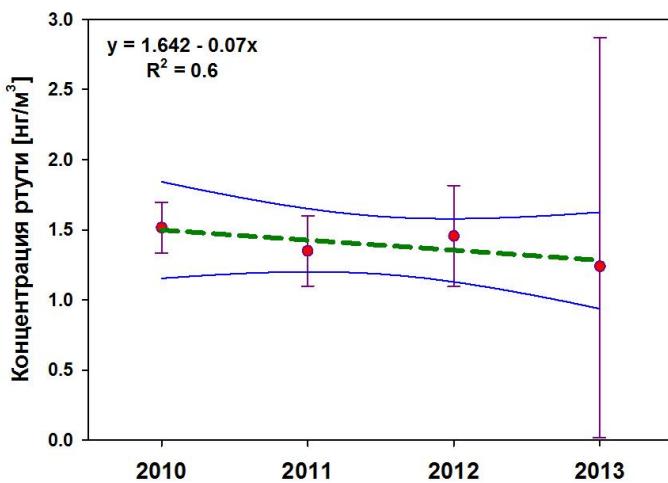


Рис. 34-2. Межгодовая изменчивость средних значений концентрации ЭГР для логнормального распределения в период мониторинга с 2010 по 2013 г.; линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

На основе выборок для каждого года наблюдений в точке №3, был рассчитан уровень ($p < 0,01$), для всего данного временного периода (см. Приложение, рис. 84-86). Результаты, с доверительной вероятностью на уровне $p \leq 0,1$ обычно рассматриваются как статистически значимые, следовательно, полученные результаты анализа временного ряда для периода мониторинга с июня 2010 г. по октябрь 2013 г., можно рассматривать как статистически значимые.

Для оценки динамики ЭГР в приземном слое атмосферы и на основе вышеперечисленного анализа данных о концентрации ЭГР, был проведен расчет и построена линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений, полученных для логнормального распределения, с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,6$ (рис. 34-2). Для данного временного интервала было рассчитано следующее изменение среднего значения – $\Delta C_{Hg} = -0,22 \text{ нг}/\text{м}^3$. Следовательно, на основе полученных результатов исследования, таких как среднегодовые (расчет математического ожидания), средние за сезоны, среднемесячные и среднегодовые (логнормальное распределения) было подтверждено одно из основных предположение, что наблюдается понижение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы.

В 2012 г. зарегистрировано самое большое количество измерений (1197), значение которых превышало $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ и самое большое количество случаев истощения ртути (84 случая), чем за весь предыдущий период мониторинга. Необходимо отметить, что только за весенний сезон 2013 г. было зафиксировано 58 случаев истощения ртути, некоторые из которых имели максимальную продолжительность по времени, составившую 145 часов.

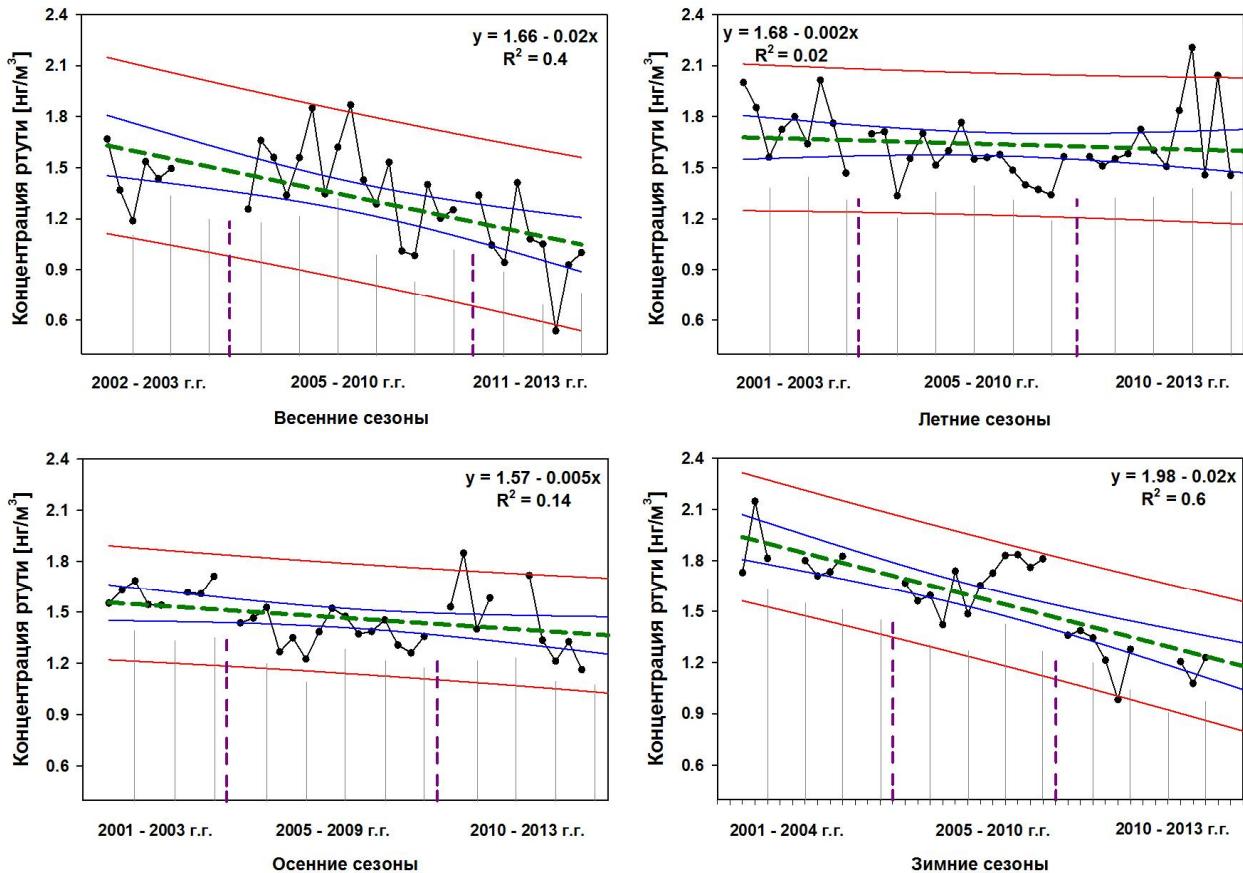


Рис. 35-1. Сезонная изменчивость концентрации ЭГР в период долговременного мониторинга (2001–2013 г.г.); линейная аппроксимация тренда среднемесячных значений ЭГР (зеленая штриховая линия) для всех сезонов.

Следует учесть, что для всего периода проведения мониторинга, время регистрации пониженных значений концентрации ртути является максимальным (145 часов) и подобные интенсивные процессы вывода ртути из приземного слоя атмосферы ($\Delta C_{Hg} = -0,59 \text{ нг}/\text{м}^3$) зарегистрированы для весенних месяцев (апрель – май). Однако, помимо процессов истощения ртути было зарегистрировано несколько последовательных случаев с повышенными значениями концентрации ЭГР, и 23 июля 2013 г. в 23:00 было отмечено наибольшее значение, составившее $94,51 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для периода проведения исследований с 2010 по 2013 г. это значение является максимальным, но не единственным случаем регистрации высоких значений концентрации ЭГР. В период с 2001 по 2004 г. в точке №1 так же было зарегистрировано высокое значение концентрации ЭГР, которое составило $75,51 \text{ нг}/\text{м}^3$.

Полученная количественная оценка среднемесячных значений концентрации ЭГР для различных сезонов (рис. 35-1), рассчитанных для всего периода мониторинга показали, что наименее интенсивно протекают процессы вывода ртути из приземного слоя атмосферы в летние сезоны, $\Delta C_{Hg} = -0,07 \text{ нг}/\text{м}^3$. В данном случае это говорит о том, что происходит либо поступление ртути из локальных или глобальных источников (извержение вулканов в Исландии), либо происходит интенсивное испарение различных

форм ртути с подстилающей поверхности. Наиболее часто случаи истощения ртути регистрируются в весенние сезоны (рис. 35-1). Тем не менее, следует отметить, что наиболее интенсивно происходило уменьшение концентрации ЭГР и в зимние сезоны ($\Delta C_{Hg} = -0,75 \text{ нг}/\text{м}^3$). Особенно это заметно для периода мониторинга с 2010 по 2013 г. Подобные результаты достаточно неожиданны, если учесть, что в зимний период времени за счет полярного вихря, происходит поступление СЗВ в Арктику.

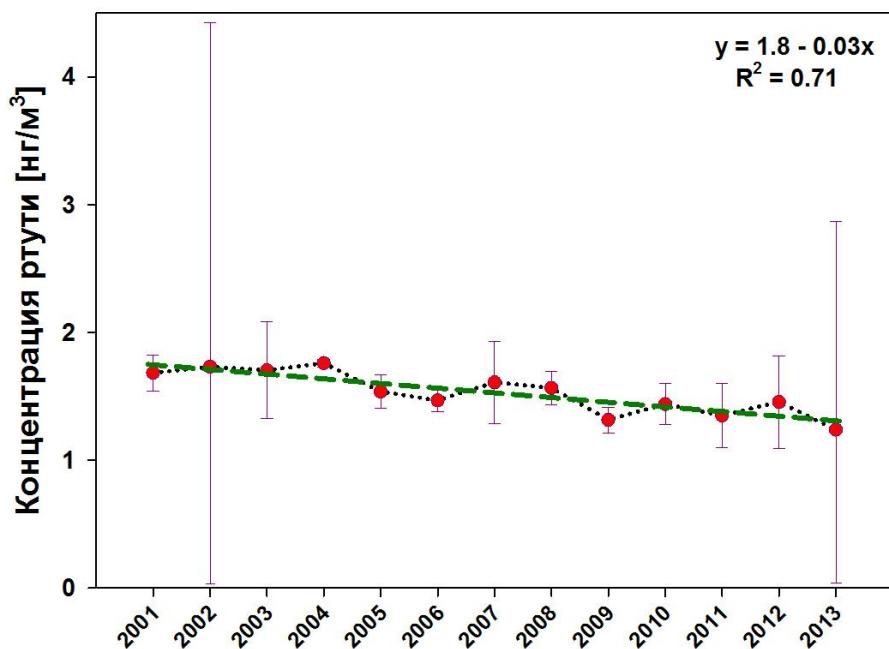


Рис. 35-2. Межгодовая изменчивость среднегодовых значений концентрации ЭГР плотности вероятности логнормального распределения в период мониторинга с 2001 по 2013 г.; линейная аппроксимация тренда (зеленая штриховая линия).

Однако, в случае с процессом потепления в Арктике наблюдается отсутствие в зимние сезоны ледового покрова в прибрежной полосе Карского моря, что может приводить к интенсивному сухому осаждению, так как скорость сухого осаждения над водной поверхностью всегда выше, чем над сушей. В этом случае диффузационные и турбулентные процессы играют важную роль. В данном случае можно говорить о том, что наблюдается качественная закономерность, свойственная именно этому процессу, выводу ртути из приземного слоя атмосферы в зимние сезоны.

Для оценки динамики ЭГР в приземном слое атмосферы для всего периода проведения мониторинга (июнь 2001 г. по октябрь 2013 г.) был проведен расчет и построена линейная аппроксимация тренда среднегодовых значений, полученных для логнормального распределения с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,7$ (рис. 35-2). Для данного временного интервала было рассчитано следующее изменение среднего значения $- \Delta C_{Hg} = -0,43 \text{ нг}/\text{м}^3$. Полученные результаты исследования, на основе применения различных статистических методов подтверждают, что зафиксирована тенденция к уменьшению ЭГР в приземном слое атмосферы.

Выходы:

- Полученные экспериментальные данные и данные метеонаблюдений позволяют сделать вывод, что подобная динамика ЭГР может быть обусловлена изменением климатических условий в Арктике за последнее десятилетие, так как в атмосфере происходит достаточно быстрый перенос влаги и тепла из средних и южных широт в арктические регионы. В то же время, полученные оценки могут использоваться для прогнозирования поведения ЭГР в приземном слое атмосферы и влияния различных форм ртути, осажденной на подстилающую поверхность в результате интенсивного осаждения в зимние сезоны на экосистему Арктики в целом.
- В данном случае можно предположить, что на динамику ЭГР влияют атмосферные процессы, которые наблюдаются в прибрежной полосе Карского моря или подобное поведение ЭГР обусловлено изменениями таких параметров как, температура, скорость ветра и влажность в приземном слое атмосферы. Отдельно хотелось бы отметить тот факт, что на сегодняшний день существуют данные о повышенных концентрациях метана в приземном слое атмосферы, который образуется в результате оттаивания веной мерзлоты. В свою очередь это может приводить к различным физико-химическим реакциям в приземном слое атмосферы, с участием элементарной ртути, тем самым способствовать более интенсивному выводу ее из приземного слоя на подстилающую поверхность. Более точно о таком варианте развития событий можно будет говорить только после проведения измерений концентрации метана совместно с измерением ЭГР.
- Следовательно, зафиксированный тренд на понижение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы может являться следствием вышеперечисленных факторов, которые наблюдаются в последние годы в Российской Арктике, на полярной станции «Амдерма».

3.4. Изменчивость значений концентрации атмосферной ртути в зависимости от метеорологических параметров.

При описании случаев истощения ртути используется следующая терминология. Если процесс уменьшения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы протекает в течение короткого периода времени (не менее 1 часа), регистрируются единичное минимальное значение ($0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$), но затем концентрация ртути возвращается к исходным для данного региона значениям ($1,51\text{--}1,71 \text{ нг}/\text{м}^3$), то такой эпизод принято

считать «коротким» случаем истощения ртути. Если случай истощения протекает от нескольких часов до нескольких суток и значения концентрации ЭГР в этот период времени остаются ниже порогового уровня $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$, (от $0,11$ до $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$), то такой случай принято читать «длительным» событием истощения ртути.

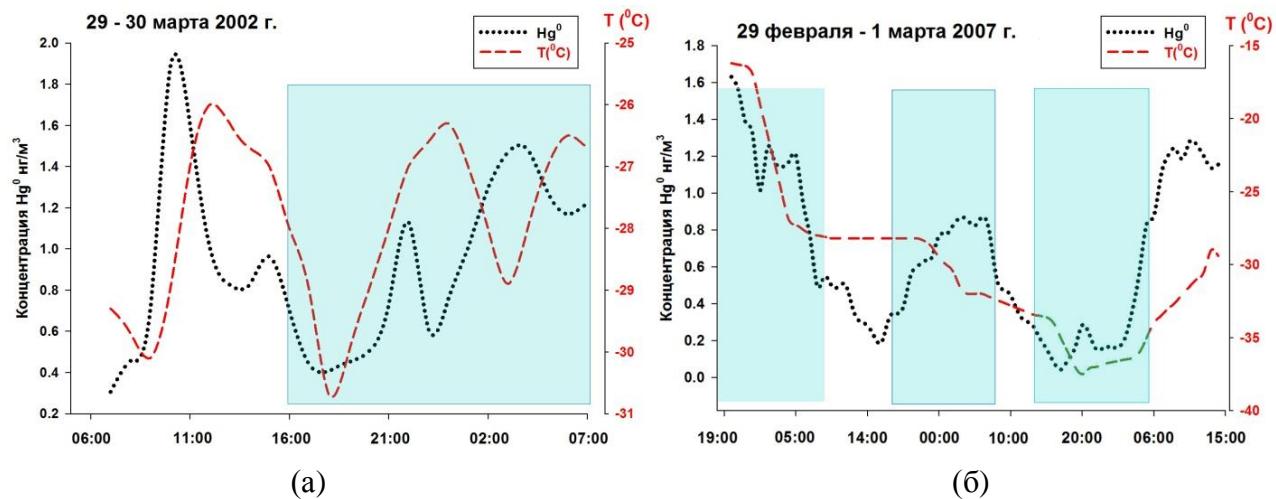


Рис. 36. а) Симбатные кривые концентрации ЭГР (точечные линии) и температуры (штриховые линии) в приземном слое для двух случаев истощения ртути: а) эффект AMDEs за период с 29 по 30 марта 2002 г., б) с 29 февраля по 1 марта 2007 г.

В соответствии с этим (рис. 36 а,б) приведен пример «короткого» и «длительного» случая истощения ртути, а также суточный ход температуры в приземном слое атмосферы для двух эпизодов: март 2002 г. и февраль-март 2007 г. Для данных примеров показано, что длительность светового периода не влияет на изменение концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Во время первого эпизода (с 29 по 30 марта 2002 г.) температура воздуха в течение суток менялась в диапазоне от $-26,1$ до $-31,1^\circ\text{C}$ (рис. 36,а). Когда температура в приземном слое атмосферы достигла минимального значения, был зафиксирован случай истощения ртути, с минимальным значением концентрации ($0,39 \text{ нг}/\text{м}^3$). Следует отметить, что это значение ЭГР было зафиксировано в период отсутствия интенсивного солнечного излучения (темный прямоугольник на рис. 36,а).

Как показано в данных примерах случаи истощения ртути фиксируются при понижении температуры в приземном слое атмосферы и при незначительных скоростях ветра (от 1 до 10 м/с). Один из «длительных» эпизодов истощения ртути был зарегистрирован с 29 февраля по 1 марта 2007 г. (рис. 20,б). Температура в этот период уменьшалась с $-16,4$ до $-37,1^\circ\text{C}$ и значение концентрации ртути на момент достижения минимальной температуры составило менее $0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$. В то же время, скорость ветра в обоих случаях не превысила значения 8 м/с (в 2002 г. – 5 м/с, и 8 м/с в 2007 г.). В основном, случаи истощения ртути не регистрируются, если скорость ветра превышает 10 м/с, хотя в некоторых случаях уменьшение концентрации ртути наблюдалось и при более высоких скоростях ветра. Следует отметить, что, процессы низкотемпературной

сублимации водяного пара с осаждением ртути на образующиеся в приземном слое атмосферы кристаллы льда играет основную роль в процессе образования атмосферных осадков, и данный процесс существенный влияет на вывод ртути из приземного слоя атмосферы. Необходимо отметить, что процесс истощения ртути также может быть вызван осаждением ртути на частицах морского аэрозоля, концентрация которого возрастает в случае освобождения от льда прибрежной зоны Карского моря. В то же время процесс образования частиц сульфата аммония, в периоды юго-западного и юго-восточного атмосферного переноса, может привести к захвату атмосферной ртути аэрозольными частицами и как следствие к возникновению случаев истощения. По данным из литературных источников исследования, проводимые на Северной Земле, и на Земле Франца-Иосифа показали, что в атмосфере Арктики подобным сезонным изменениям подвержены такие антропогенные металлы как Pb, V, As, Ni, Zn и Cd, т.е. для них также наблюдается уменьшение концентрации в весенний период. (Аэрозоли Сибири, 2006).

3.5. Суточная динамика концентраций ЭГР для случаев истощения ртути.

Статистический анализ полученных данных показал, что случаи истощения ртути распределены по времени достаточно неравномерно и для оценки динамики ЭГР в приземном слое атмосферы необходимо провести детальный анализ всех случаев регистрации низких концентраций в различные как временные, так и сезонные периоды времени. Для периода июнь-декабрь 2001 г., было выявлено 45 случаев истощения ртути (N_{AMDE}), когда значение концентрации ртути в приземном слое атмосферы было ниже порогового уровня ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$). Случаи истощения были зарегистрированы в период с 12 августа по 18 сентября 2001 г. (в августе - $N_{AMDE} = 9$ и в сентябре - $N_{AMDE} = 36$). Среднее значение концентрации атмосферной ртути составило $1.68 \pm 0.37 \text{ нг}/\text{м}^3$, максимальное - $11.57 \text{ нг}/\text{м}^3$ и минимальное – $0.11 \text{ нг}/\text{м}^3$. Так же необходимо отметить, что низкие значения концентрации атмосферной ртути нехарактерны для этого периода времени. Хотя в период осень-зима и регистрируются невысокие значения, по сравнению с периодом весна-лето, но до этого момента для осенних сезонов не отмечалось понижение концентрации ртути в приземном слое до значения менее $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$. Подобные явления не регистрировались ни на одной международной полярной станции, такой как например, канадская полярная станция «Алерт» (Канада) (Schroeder и Munthe, 1995). В период осень-зима регистрируются низкие значения температуры в приземном слое атмосферы, и в связи с этим менее интенсивный процесс испарения различных форм ртути с поверхности тундры и поверхности пресноводных озер. Единственными значительными источниками поступления ртути в атмосферу могут быть водная

поверхность Карского моря или локальные источники, либо глобальный перенос ртути в полярный регион атмосферными потоками из средних и южных широт.

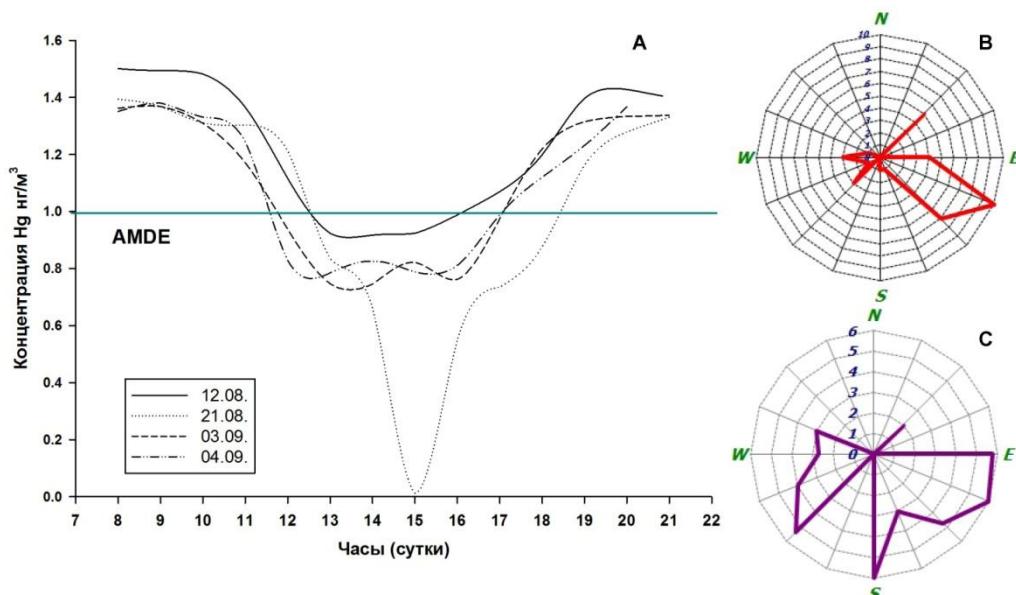


Рис. 37. (А) Случаи пониженных концентраций атмосферной ртути в различные периоды времени за 2001 г.; (В) Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса и (С) диаграмма скорости ветра для случаев с пониженными значениями концентрации атмосферной ртути.

В случаях с регистрацией пониженных значений ЭГР (рис. 37,а) было отмечено, что эти значения зафиксированы в определенный период времени с 11 до 18 часов. Для этих случаев была построена роза ветров и график скорости ветра (рис. 37 б,с). Как видно на этих графиках атмосферный перенос наблюдался преимущественно с юго-восточного направления и с незначительными по времени периодами с западного, юго-западного и северо-восточного направления. Согласно полученным данным скорость ветра для этих случаев достигала 6 м/с, преобладающее направление ветра было зарегистрировано с юго-восточного направления.

4. Анализ случаев истощения ртути.

4. 1. Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2001 – 2004 г.г.

В период наблюдения с ноября 2001 г. по сентябрь 2004 г. анализатор находился на значительном удалении от побережья Карского моря (около 9 км), и в последствие подобного расположения явного периода проявления интенсивных случаев истощения ртути, которые должны быть в весенние месяцы не наблюдалось. В то же время для всего зимнего сезона (декабрь - февраль, с 2001 по 2004 г.) отмечалась высокая вариабельность в поведении ЭГР ($s = \pm 1,87 \text{ нг}/\text{м}^3$). Следует отметить, что впервые с момента начала исследований для зимнего периода 2003 г. были зафиксированы единичные случаи истощения ртути. В данный период времени было отмечено незначительное количество как единичных значений с низкой концентрацией ЭГР, $C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (12 эпизодов), так

и случаев истощения ртути, $N_{AMDE} = 2$, и самый длительный по времени период истощения протекал около 2 часов (23 февраля 2003 г.) (рис. 38).

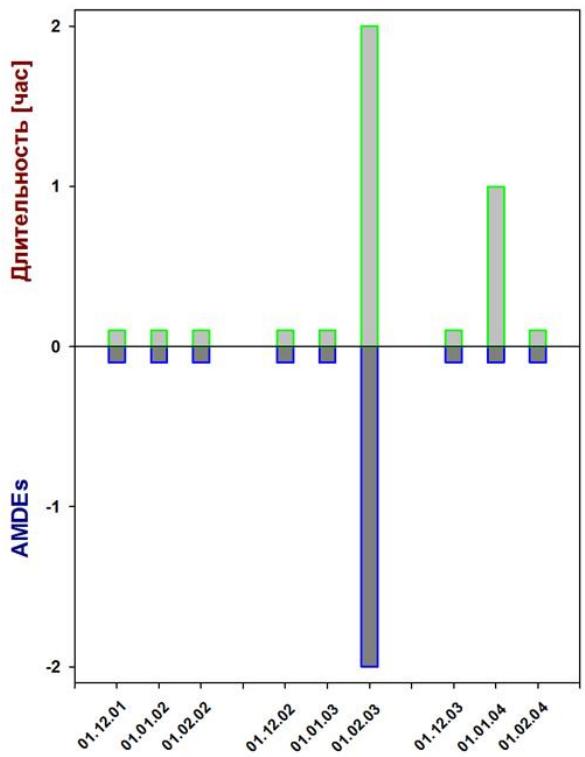


Рис. 38. Динамика длительности и количество случаев AMDEs в зимние периоды времени 2001 – 2004 г.г.

В то же время был зафиксирован случай истощения ртути в январе 2004 г., длительностью около одного часа. В зимнее время в этих широтах отсутствует прямое солнечное излучение и отмечается незначительная длительность светового дня, однако и в этих условиях наблюдаются случаи пониженных значений концентрации ЭГР и были зафиксированы единичные случаи истощения ртути. Можно предположить, что процессы вывода ЭГР из

приземного слоя атмосферы в зимние месяцы происходят без интенсивного влияния фотохимических реакций, за счет сублимации водяного пара или при осаждении ртути на частицах как морского так и антропогенного аэрозоля. Если в зимние периоды 2001–2004 г.г. было зафиксировано минимальное количество случаев истощения ртути, то количество измерений ЭГР с повышенными значениями концентрации элементарной ртути, продолжительностью 2 часа и более (случаи AMEEs), было зарегистрировано значительно больше (рис. 40,с). Как показано на рис. 39, для средних и повышенных значений концентрации ртути в период декабрь - февраль 2001–2002 г.г. зафиксировано понижение, как относительной влажности, так и температуры в приземном слое атмосферы. В то же время, для повышенных значений зафиксирован незначительный положительный тренд, относительно средних значений, но сохраняющий общую тенденцию к уменьшению значений температуры и относительной влажности в приземном слое атмосферы. Наблюдаемая незначительная разница между относительной влажностью для средних и повышенных значений ЭГР в декабре 2001 г. (1,8%) возрастает до 5,5% к февралю 2002 г., в то же время значение температуры для средних значений в декабре 2001 г. было больше чем значение температуры для повышенных значений, $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ ЭГР на $1,5^0\text{C}$. Однако в феврале 2002 г. значение температуры для средних значений концентрации ЭГР ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) составило $T^0\text{C} = -28,5^0\text{C}$, что ниже на $10,7^0\text{C}$ аналогичного показателя для повышенных значений ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$; $T^0\text{C} = -17,8^0\text{C}$). В связи с эти необходимо отметить, что для периода времени (декабрь -

февраль 2001–2002 г.г.) зафиксирован общий понижающий тренд, для температуры, и относительной влажности в приземном слое атмосферы и повышенные значения концентрации ЭГР были зарегистрированы при более высоких значениях температуры и относительной влажности.

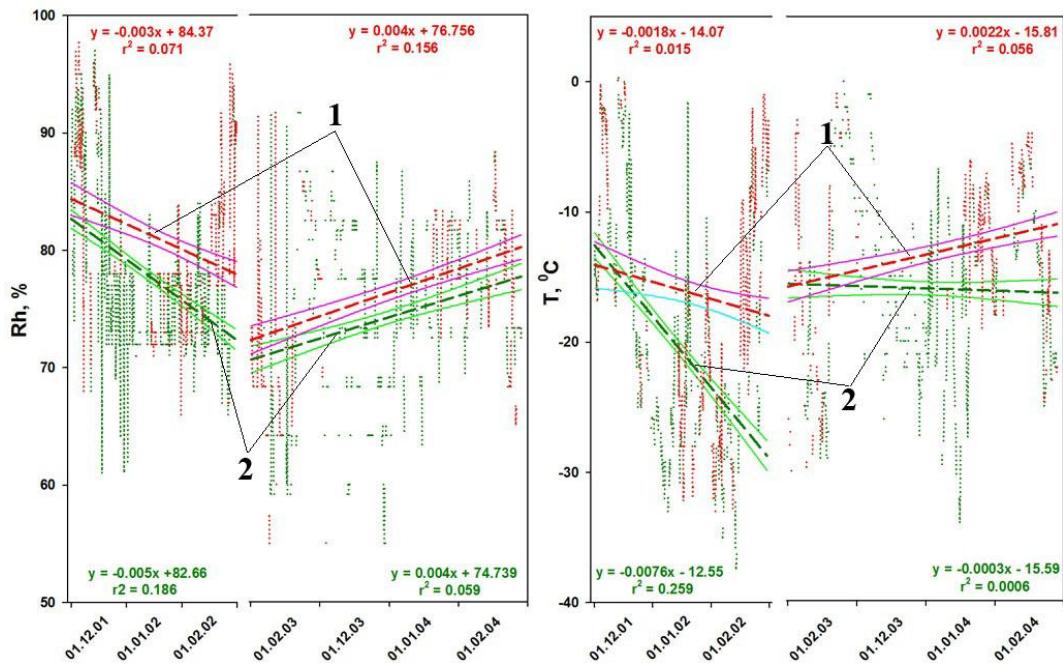


Рис. 39. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы для зимних периодов с 2001 по 2004 г. для средних значений концентрации (зеленый) и высоких значений (красный); линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений концентрации для повышенных значений (красная штриховая линия - 1) и средних (зеленая штриховая линия - 2).

Динамика ЭГР для временного периода с февраля 2003 г. по февраль 2004 г., имеет тенденцию к увеличению значений относительной влажности и температуры для средних и для повышенных значений концентрации ЭГР (рис. 39). Для значений относительной влажности (концентрации ЭГР - $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ и $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) была зафиксирована положительная динамика, и линейные аппроксимации тренда располагаются параллельно ($\Delta T_{cp} = 8,4\%$, $\Delta T_{max} = 9,3\%$). В то же время наблюдается расхождение в динамике значений температуры для двух диапазонов концентрации ЭГР, $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ и $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для повышенных значений ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) временной ряд значений температуры показывает наличие положительного тренда ($\Delta T = +4,8^0\text{C}$), однако для средних значений концентрации ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) был зафиксирован понижающий тренд - $\Delta T = -0,8^0\text{C}$ (рис 39, $T^0\text{C}$).

Для случаев истощения ртути (зимние сезоны) в период мониторинга (2001–2004 г.г.) поступление воздушных масс наблюдалось преимущественно с северо-северо-западного направления, с акватории Карского моря (рис.40,б). Можно предположить, что в это время уменьшение концентрации атмосферной ртути связано с наличием большого

количества морского аэрозоля в приземном слое атмосферы, что приводит к осаждению ЭГР на этих частицах.

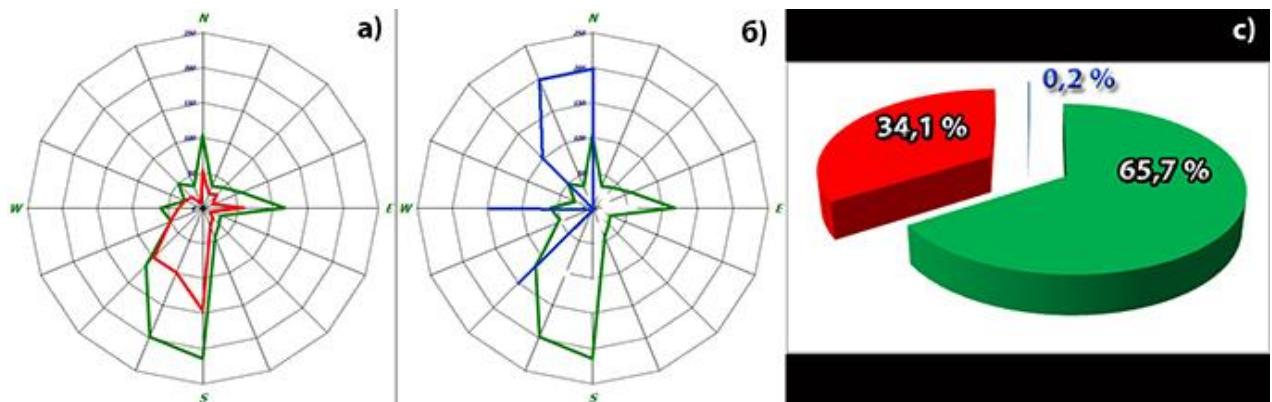


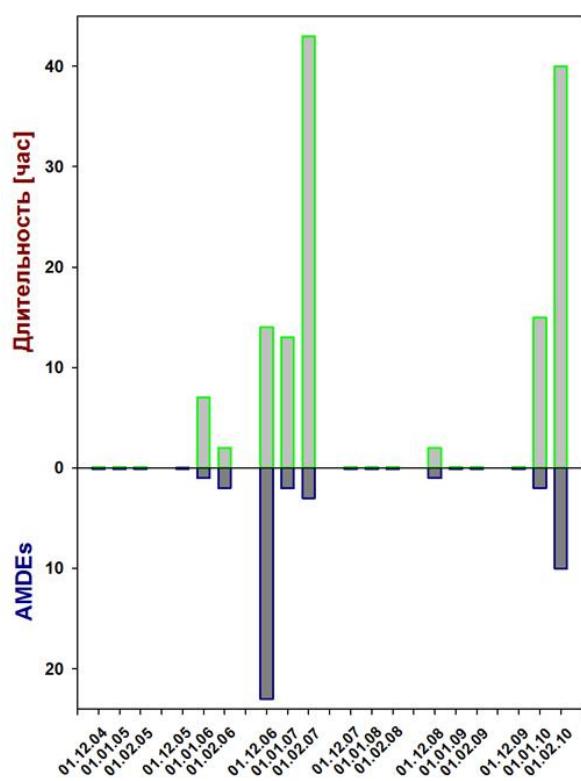
Рис. 40. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса 2001–2004 г.г.: а) для средних значений концентрации ЭГР (зеленая линия), для значений концентрации $C_{Hg} > 1,81 \text{ ng/m}^3$ (красная линия), б) для значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ ng/m}^3$, (синяя линия); в) круговая диаграмма, вклад $C_{Hg} < 1,01 \text{ ng/m}^3$ - 0,2 % (синий сектор), вклад средних значений – 63,1 % (зеленый сектор), вклад $C_{Hg} > 1,81 \text{ ng/m}^3$ – 34,1 % (красный сектор)

В то же время, для зарегистрированных средних ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ ng/m}^3$) и повышенных значений концентрации ЭГР отмечается преимущественно юго-западный атмосферный перенос, с незначительным поступлением атмосферных потоков с восточного и северного направления (рис.40,а). Значение скорости ветра находилось в диапазоне от 1 до 12 м/с. Анализ метеоданных для этих зимних сезонов показал, что среднее значение температуры (T_{mean}) составило $T_{mean} = -18,1 {}^\circ\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 8,6 {}^\circ\text{C}$. Максимальное значение температуры (T_{max}) составило $T_{max} = 0,4 {}^\circ\text{C}$ и минимальное значение температуры (T_{min}) составило $T_{min} = -37,5 {}^\circ\text{C}$.

В период регистрации случаев истощения ртути, среднее значение температуры составило $T_{mean} = -10,9 {}^\circ\text{C}$, стандартное отклонение - $s = \pm 4,9 {}^\circ\text{C}$ и минимальная температура - $T_{min} = -15,7 {}^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что в данном временном диапазоне значения температуры для случаев истощения были выше, чем среднее значение температуры, которое было зафиксировано для всех остальных значений ЭГР.

Распределение значений концентрации ЭГР по секторам за период 2001–2004 г.г. представлен на рис. 40,с. Вклад средних значений ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ ng/m}^3$) концентрации ЭГР составил 65,7%, вклад повышенных значений концентрации ($C_{Hg} > 1,81 \text{ ng/m}^3$) составил 34,1% относительно всего количества полученных измерений. Следует отметить незначительный вклад пониженных значений ($C_{Hg} < 1,01 \text{ ng/m}^3$) концентрации ЭГР, который составил 0,2% относительно средних значений концентрации ЭГР.

4.2. Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2005 – 2010 г.г.



Начиная с 2005 по 2010 г. анализатора был перемещен в точку №2, которая удалена от прибрежной полосы Карского моря примерно на 2.5 км (*Панкратов Ф. Ф и др., 2013*). Как показали результаты полученных данных, начиная с 2002 г., на этом месте впервые был зарегистрирован характерный и явно выраженный долговременный период, когда в весенние сезоны (март–июнь) отмечались пониженные значения концентрации ЭГР и случаи истощения ртути за все время проведения измерений, (*Steffen A., et al., 2005; Панкратов Ф. Ф и др., 2012*).

Рис. 41. Динамика длительности и количество случаев AMDEs в зимние периоды времени 2005–2010 г.г.

Впервые за все время наблюдений в зимние сезоны было зарегистрировано значительное количество пониженных значений концентрации ЭГР ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) в приземном слое атмосферы. Начиная с января 2006 г. отмечались единичные пониженные значения концентрации атмосферной ртути ($N_{\text{AMDE}} = 2$) (рис.41). Большое количество единичных случаев пониженных значений концентрации ЭГР зафиксировано в декабре 2006 г. ($N = 50$), и незначительное количество случаев истощения ртути в феврале ($N_{\text{AMDE}} = 6$). В 2007 г., с февраля месяца, было зарегистрировано значительное количество ($N = 65$), единичных случаев пониженных значений концентрации ЭГР, а также несколько случаев истощения ртути ($N_{\text{AMDE}} = 6$). Согласно расчетам, было зарегистрировано несколько случаев с наиболее длительными периодами истощения ртути, в декабре 2006 г. (14 часов), 2007 г., январь (13 часов) и февраль (43 часа) (рис. 41). Для всего зимнего сезона (2005–2006 г.г.), характерна низкая вариабельность ЭГР ($s = \pm 0,27 \text{ нг}/\text{м}^3$).

Следует отметить, что в декабре 2006 г. впервые было зафиксировано значительное количество случаев истощения ртути в период полярной ночи ($N_{\text{AMDE}} = 23$). В связи с этим необходимо отметить отсутствие случаев истощения ртути в зимние сезоны 2007–2008 г.г., но в то же время фиксировались единичные случаи истощения зимой 2008–2009 г.г. Однако, в январе ($N_{\text{AMDE}} = 2$) и феврале 2010 г. ($N_{\text{AMDE}} = 10$) вновь были зафиксированы достаточно интенсивные случаи истощения с длительным по времени периодом вывода ртути из приземного слоя атмосферы (январь – 15 часов, февраль – 40 часов) (рис. 41).

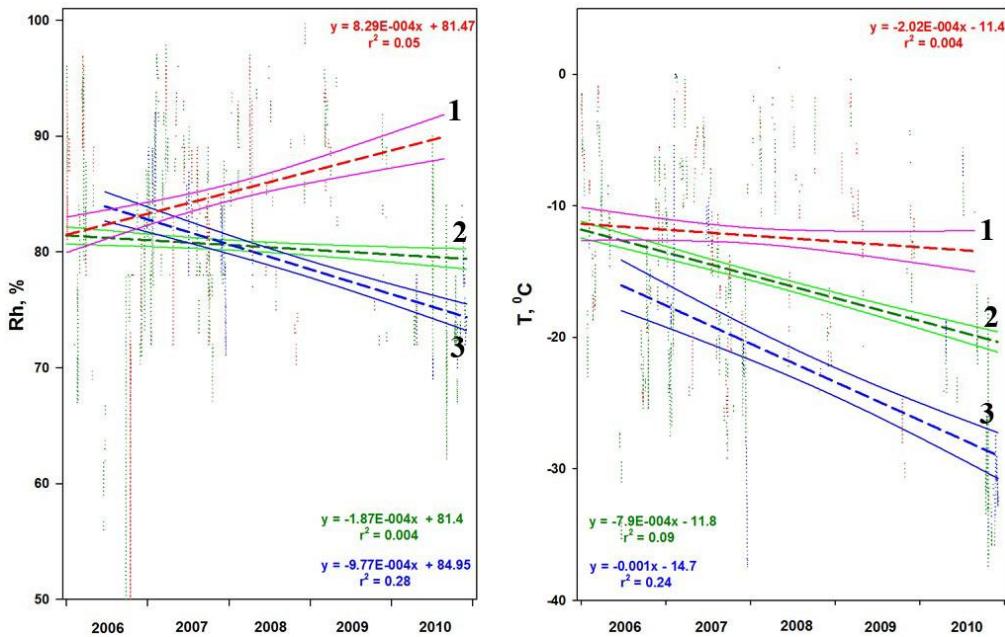


Рис. 42. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы и линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений концентрации для зимних периодов (декабрь - февраль) с 2006 по 2010 г.: для средних значений концентрации (зеленый - 2), для повышенных значений $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ (красный - 1), для пониженных значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (синий - 3).

В многолетнем ходе средних значений концентрации ЭГР ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) для временного ряда с 2006 по 2010 г. прослеживается тенденция к незначительному понижению значений относительной влажности. Для данного временного периода ход изменений величины RH и полученный линейный тренд можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,004$ (рис. 42, RH) и достаточно слабой тенденцией к уменьшению относительной влажности в представленный зимний период времени (-0,4% /год).

Обращает на себя внимание более значительная тенденция на уменьшение относительной влажности для пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений ЭГР (-1,9%/год) с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,28$ (рис. 42). Для средних и пониженных значений концентрации ЭГР линейная аппроксимация тренда среднегодовой относительной влажности имеет тенденцию на понижение и усредненное значение для обоих случаев составило (-1,4%/5 лет). В то же время для повышенных значений концентрации ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) наблюдается положительная динамика значений относительной влажности, линейная аппроксимация тренда рассчитана со значением (1,7%/год) и временной ход изменения величины RH можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,05$.

Графики среднегодовых значений температуры для временного периода с 2006 по 2010 г. вместе с линиями тренда представлены на рис. 42. Для данного временного периода наблюдается интенсивное понижение температуры (-2,6%/год) для пониженных значений ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) концентрации ЭГР. Временной ход изменения температуры

можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,24$, что практически повторяет картину линейной аппроксимации тренда для значений относительной влажности (коэффициент достоверности $R^2 = 0,28$). Более умеренная тенденция к уменьшению температуры в приземном слое атмосферы проявляется для средних ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР. Так временной ход изменения величины $T^0\text{C}$, для средних значений концентрации, можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,1$ и тенденция к уменьшению температуры составила $-1,7^0\text{C}/\text{год}$. В то же время, для повышенных значений концентрации рассчитан с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,004$, и незначительная тенденция к уменьшению температуры $-0,4^0\text{C}/\text{год}$ соответственно (рис.42).

В связи с этим необходимо отметить, что для этого периода проведения мониторинга (декабрь - февраль 2005–2010 г.г.) важной сезонной особенностью в зимние сезоны для средних и пониженных значений концентрации ЭГР, (как относительной влажности, так и температуры) является тенденция к уменьшению. Максимальные коэффициенты достоверности R^2 ($0,28\% - RH$, $0,24\% - T^0\text{C}$) получены для пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений ЭГР во время регистрации случаев истощения. Для повышенных значений концентрации в случае с относительной влажностью отмечается положительная, а для значений температуры в приземном слое атмосферы отрицательная динамика.

Анализ метеоданных для этих зимних сезонов показал, что среднее значение температуры для средних значений концентрации ртути составляет $T_{mean} = -15,6^0\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 8,9^0\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 0,8^0\text{C}$, минимальное значение температуры составило $T_{min} = -38,2^0\text{C}$.

В период регистрации случаев истощения среднее значение температуры составило $T_{mean} = -23,1^0\text{C}$, стандартное отклонение - $s = \pm 9,7^0\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 0,0^0\text{C}$, минимальная температура - $T_{min} = -37,5^0\text{C}$ (рис. 42). В случае регистрации повышенных значений концентрации ЭГР были получены следующие данные: $T_{mean} = -12,3^0\text{C}$, $T_{max} = 0,9^0\text{C}$ и $T_{min} = -29,8^0\text{C}$.

В связи с этим рассчитанные средние значения температуры для всех вышеперечисленных диапазонов показывают, что в период активного проявления случаев истощения ртути, минимальное среднее значение рассчитано для пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР. Во время регистрации случаев истощения (с 2005 по 2008 г. и с 2009 по 2010 г.) в зимние сезоны наблюдается преимущественно восточное и северо-восточное направление перемещения воздушных масс (рис. 43,а-б). В то же время в 20% случаев при регистрации истощения ртути (с декабря 2008 г. по февраль 2009 г.) наблюдается южное и юго-западное (рис. 43, б) направление ветра. В целом, поступления воздушных масс наблюдается преимущественно с восточного, северо-восточного

направления. Распределение значений концентрации ЭГР по секторам за рассматриваемый период представлено на рис. 43,с.

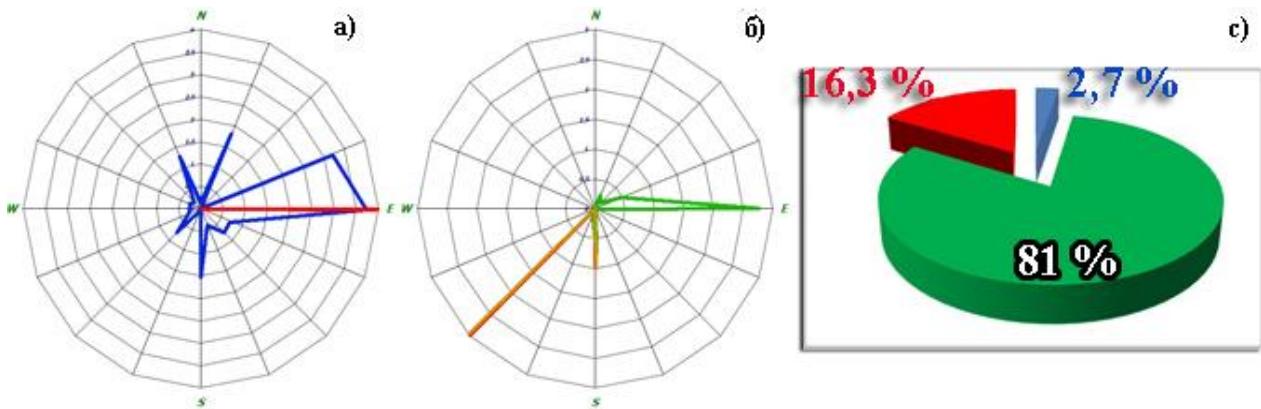


Рис. 43. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса для значений концентрации $C_{Hg} < 1,01 \text{ ng/m}^3$ (декабрь – февраль: а) 2005–2006 г.г. (красная); б) 2006–2007 г.г. (синяя); б) 2008–2009 г.г. (коричневая), 2009–2010 г.г (зеленая); в) круговая диаграмма: вклад $C_{Hg} < 1,01 \text{ ng/m}^3$ - 2,7 % (синий сектор), вклад средних значений – 81 % (зеленый сектор), вклад $C_{Hg} > 1,81 \text{ ng/m}^3$ – 16,3 % (красный сектор).

Вклад сектора средних значений концентрации составил 81%, что превышает аналогичный показатель для зимних сезонов 2001–2004 г.г. на 15,3%. Отдельно следует отметить тенденцию к уменьшению количества зарегистрированных значений для повышенных концентраций ЭГР. Так если вклад этих значений для зимних сезонов с 2001 по 2004 г. составил 34,1%, то для рассматриваемого периода мониторинга вклад повышенных значений составил только 16,3% (меньше почти в три раза) от общего количества значений. Вклад сектора пониженных значений концентрации ЭГР составил 2,7%, что более чем в 10 раз больше зафиксированного для зимних сезонов 2001–2004 г.г. значений.

4.3. Регистрация случаев истощения ртути в зимний сезон 2010 – 2013 г.г.

В данный период (декабрь-февраль) с 2010 г. по 2013 г. анализатор был перемещен в точку №3, которая удалена примерно на 200 м, от прибрежной полосы Карского моря. Как показали результаты полученных данных мониторинга ЭГР на этом новом месте, впервые за все время проведения измерений, начиная с 2009 г. зафиксирован характерный и явно выраженный долговременный период низких значений концентраций ЭГР в зимние сезоны (декабрь – январь), а также увеличение длительности случаев истощения ртути. Анализ данных показал, что в январе месяце как для 2011 г. ($N_{AMDE} = 18$) так и 2012 г. ($N_{AMDE} = 15$) отмечается наибольшее количество случаев истощения ртути относительно аналогичных зимних сезонов в предыдущие годы. Так же отмечается большая длительность процессов истощения ртути (2011 г. - 46 час, 2012 г. – 37 час) в этот

зимний месяц (рис.44). В то же время в этот зимний сезон зафиксировано большое количество единичных случаев с пониженными значениями концентрации ЭГР (495 случаев).

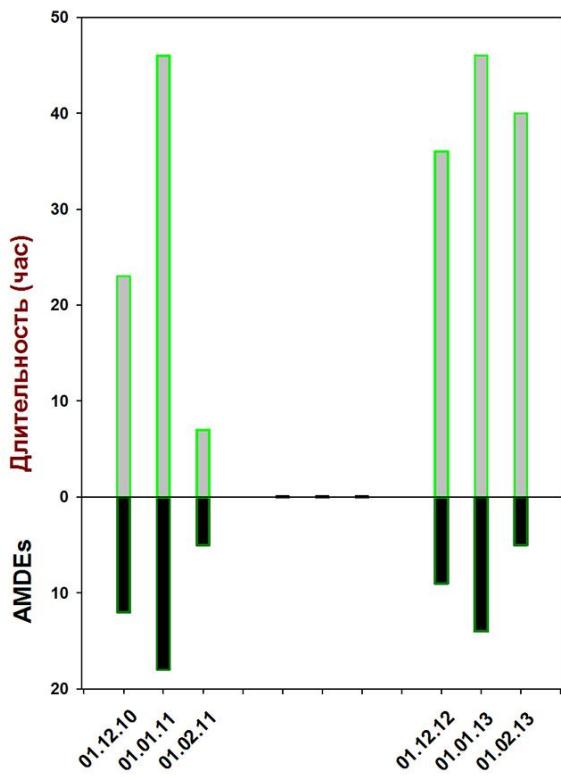


Рис. 44. Динамика длительности и количество случаев AMDEs в зимний период времени 2010 – 2013 г.г.

Следует отметить, что в декабре 2011 г. не проводилось измерений ЭГР и данные для этого периода времени отсутствуют, тем не менее, было зарегистрировано несколько случаев с наиболее длительными периодами истощения в декабре 2010 г. (17 и 25 часов) и в январе 2011 г. (36, 38, 37, 45, 46 и 44 часа). Из всех зимних сезонов можно выделить период с декабря 2012 г. по февраль 2013 г. В эти месяцы было зарегистрировано большое количество случаев истощения ртути (декабрь

2012 г. – 10, январь 2013 г. – 12) с максимальной по времени длительностью этих событий за весь период мониторинга (декабрь 2012 г. – 36 час, январь 2013 г. – 46 час и февраль 2013 г. – 39 час). Ход среднегодовых значений концентрации ЭГР показал отсутствие повышенных значений, превышающих пороговый уровень $1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$. Если рассматривать средние значения концентрации ЭГР (с декабря 2010 г. по февраль 2011 г.), в данном случае ($C_{\text{Hg}} = 1,01 – 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), то полученные расчетные значения парной корреляции подтверждают тенденцию к значительному понижению относительной влажности для рассматриваемого временного ряда.

Для данного временного периода ход изменений величины RH и линейная аппроксимация тренда рассчитана с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,26$ (рис. 45, Rh%) и значительной тенденцией к уменьшению относительной влажности, особенно ощутимый в представленный зимний сезон (-10,7%/период). Обращает на себя внимание значительно менее характерная тенденция на уменьшение относительной влажности для пониженных ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений ЭГР (-1,0%/период) с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,001$ (рис. 45, Rh%). В обоих рассматриваемых случаях линейная аппроксимация тренда для значений временного ряда среднегодовой относительной влажности имеет тенденцию на понижение и наблюдается не только для средних, но и для пониженных значений концентрации ЭГР. С декабря 2012 г. по февраль 2013 г. для

средних значений концентрации ЭГР, ($C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) данные подтверждают тенденцию к незначительному понижению значений относительной влажности. Для данного временного периода ход изменений величины RH, линейная аппроксимация тренда и тенденция к уменьшению относительной влажности, характеризуется как незначительная для данного зимнего периода времени (-0,8%/период) (рис. 45,Rh).

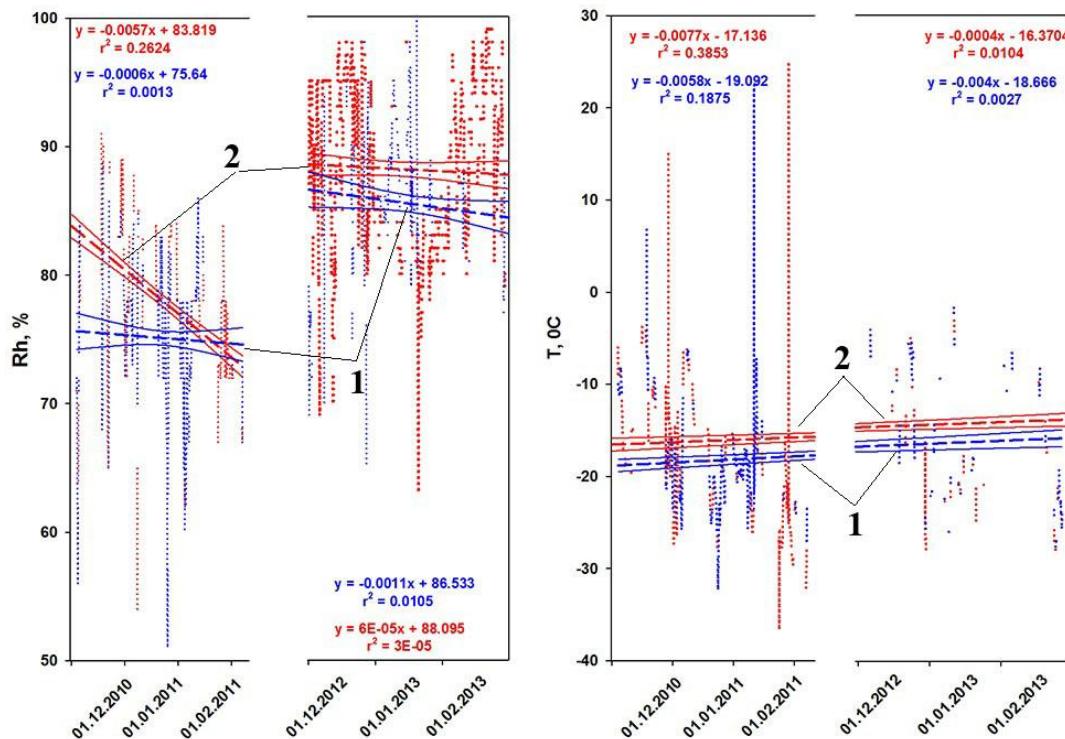


Рис. 45. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы для зимних периодов с 2011 по 2013 г. как в случае регистрации AMDEs (синий) так и в случае отсутствия AMDEs (красный) ($C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$); линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений концентрации для случаев AMDEs (синяя штриховая линия - 1) и для случаев, когда отсутствовали AMDEs (красная штриховая линия - 2).

Практически повторяющаяся динамика отмечается и для пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР. В этом случае проявляется слабая тенденция к уменьшению относительной влажности, и полученная линейная аппроксимация тренда характеризуется как незначительная (-2,1%/период). Временной ход изменений величины относительной влажности можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,23$.

В отличие от значений относительной влажности, данные температуры в приземном слое атмосферы для обоих периодов подтверждают тенденцию к росту этих значений. Рассчитанная линейная аппроксимация тренда в период с декабря 2010 г. по февраль 2011 г. для средних и пониженных значений концентрации ЭГР характеризуется как незначительная. Слабая тенденция к увеличению температуры проявляется как для значений $C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ – $0,9^\circ\text{C}$ /период, так и для $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ – $1,1^\circ\text{C}$. В то же время временной ход изменений величины $T^\circ\text{C}$ можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,39$ ($C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $0,19\%$ ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) соответственно.

Для рассматриваемого периода, с декабря 2012 г. по февраль 2013 г., динамика температуры практически повторяет картину аппроксимации трендов для предыдущего периода (с декабря 2010 г. по февраль 2011 г.). Линейная аппроксимация тренда в период с декабря 2012 г. по февраль 2013 г. для средних и пониженных значений концентрации ЭГР характеризуется как незначительная, со слабой тенденцией к росту среднегодовой температуры как для значений $C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3 - 0,8^0\text{C}/\text{период}$, так и для $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3 - 0,9^0\text{C}/\text{период}$. В то же время, временной ход изменений величины $T^0\text{C}$ можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,01$ ($C_{Hg} > 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $0,003$ ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$). Необходимо отметить, что в зимние сезоны, в основном, при понижении температуры в последние три года возрастает активизация процессов истощения ртути, что приводит к увеличению количества ртути осажденной на подстилающую поверхность.

Анализ метеоданных показал, что в зимние периоды времени для случаев истощения ртути наблюдается устойчивый южный и юго-западный атмосферный перенос (рис.46,б), как для периода 2010–2011 г.г. так и для 2012–2013 г.г. (декабрь - февраль). Необходимо отметить, что в этом районе находится Воркутинский угольный бассейн и частицы аэрозоля, образующиеся при сжигании угля (сажа), могут служить ядрами конденсации для осаждения ртути находящейся в приземном слое атмосферы. В то же время, с северо-восточным атмосферным переносом в точку проведения мониторинга поступает морской аэрозоль с открытой акватории Карского моря, что также может оказывать значительное влияние на физико-химические процессы, которые способствуют возникновению процесса вывода ртути из приземного слоя атмосферы (рис.46,б). Для случаев регистрации средних значений концентрации ЭГР наблюдается преимущественно юго-западный (2010–2011 г.г.) и восточный, северо-восточный (2012–2013 г.г.) атмосферный перенос (рис.46,а).

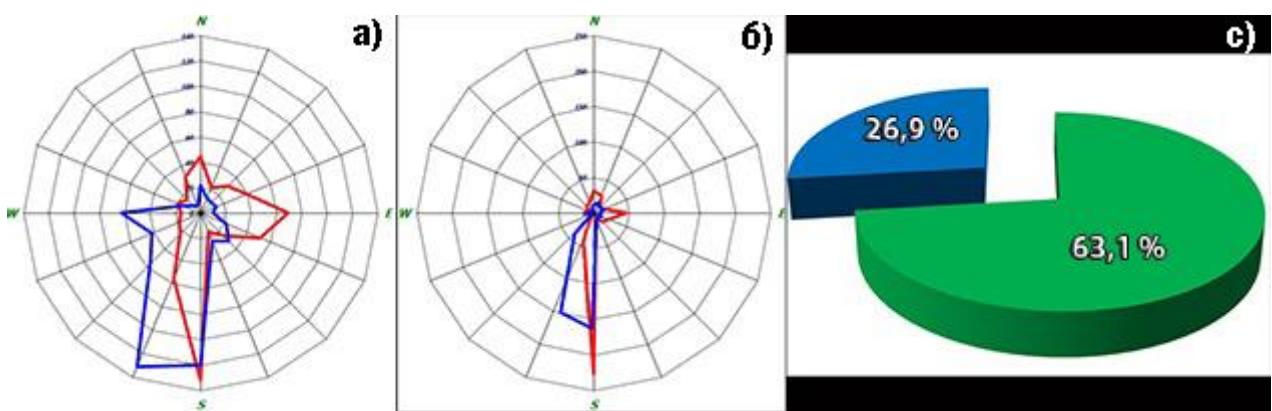


Рис. 46. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса, 2010–2011 г.г. (красная линия), 2012–2013 г.г. (синяя линия): а) для средних значений концентрации ЭГР, б) для случаев AMDEs ($< 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$); в) круговая диаграмма, вклад случаев AMDEs - 26,9 % (синий сектор), вклад средних значений – 63,1 %.

Полученные данные метеовеличин в зимние периоды, для значений концентрации ЭГР $C_{Hg} > 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ показали, что среднее значение температуры составило $T_{mean} = -15,2^0\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 7,9^0\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = -0,4^0\text{C}$ и минимальное значение температуры составило $T_{min} = -42,3^0\text{C}$. В тоже время в период регистрации случаев истощения ртути среднее значение температуры составило $T_{mean} = -17,6^0\text{C}$, стандартное отклонение $s = \pm 5,9^0\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = -1,2^0\text{C}$ и минимальная температура $T_{min} = -32,3^0\text{C}$. Распределение значений концентрации ЭГР по секторам за рассматриваемый период представлен на рис. 4б,с. Вклад сектора средних значений концентрации составил 63,1%, что практически совпадает с аналогичный показатель для зимних сезонов 2001–2004 г.г., но меньше на 17,9% по сравнению с аналогичным периодом 2005–2010 г.г. Необходимо в данном случае отметить отсутствие зарегистрированных значений из области больших концентраций ЭГР.

Выводы:

Анализ полученных значений концентрации ЭГР в приземном слое за все зимние сезоны с 2001 по 2013 г. показал:

- Все случаи истощения ртути ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) регистрируются при более низких значениях температуры и относительной влажности, относительно средних ($C_{Hg} = 1,01 – 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и повышенных значений концентрации ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$).
- Самое большое количество единичных случаев с низким значением ЭГР зарегистрировано в период с декабря 2012 г. по февраль 2013 г. ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ - 541). В это время измерения проводились в точке №3 (~ 200 м от береговой полосы Карского моря);
- Выявлена характерная изменчивость в динамике поведения ртути, проявление более интенсивного периода истощения ртути в весенне время и рост количества пониженных значений концентрации ЭГР в зимнее время года, после того как анализатор был перемещен к береговой черте Карского моря.
- В тоже время обращает на себя внимание интенсивный рост сектора пониженных значений концентраций, который составил 26,9%, что в 10 раз больше по значению для аналогичных зимних сезонов в 2005–2010 г.г. и почти в 100 раз превышает аналогичный показатель для зимы 2001–2004 г.г.

4.4. Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2002 – 2003 г.г.

В этот период времени измерения проводились в точке №1, на удалении около 9 км от побережья Карского моря. Обращает на себя внимание высокая вариабельность поведения ЭГР в приземном слое атмосферы ($s = \pm 1,52 \text{ нг}/\text{м}^3$), схожая с зимним сезоном 2001–2002 г.г. Так в марте 2002 г. было зарегистрировано большое количество случаев с пониженными значениями концентрации ЭГР ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3 = 66$), в том числе случаев истощения ртути ($N_{\text{AMDE}} = 10$). В тоже время для всего весеннего сезона, с 2002 по 2003 г., характерна самая низкая вариабельность в поведении ЭГР ($s = \pm 1,52 \text{ нг}/\text{м}^3$) за весь период наблюдения в точке №1., что нехарактерно для поведения атмосферной ртути за полярным кругом для этих широт. Известно, что в период полярной весны и начала лета наблюдается возрастающая изменчивость в поведении ЭГР в приземном слое атмосферы. Данные подтверждают тенденцию к росту количества случаев истощения ближе к концу весеннего периода (рис.47), так наибольшее количество случаев истощения атмосферной ртути было зарегистрировано в мае месяце 2002 г. (22 случая). В то же время наибольшая по времени продолжительность случаев истощения отмечается для апреля месяца 2002 г. (51 час) и самые длительные периоды зафиксированы в апреле месяце как в 2002 г. так и в 2003 г.

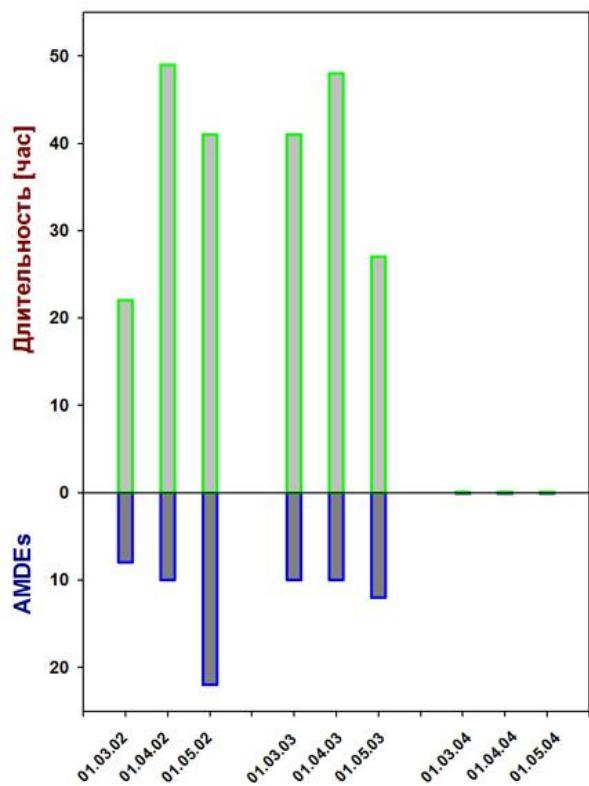


Рис. 47. Динамика длительности и количество случаев AMDEs для весенних периодов времени март – май 2002–2004 г.г.

Во всех рассматриваемых случаях (для повышенных, средних и пониженных значений концентрации ЭГР) линейная аппроксимация тренда для среднегодовых значений относительной влажности и температуры положительна. Подобная тенденция к росту отмечается и для весеннего сезона, март – май 2002 г. Данные подтверждают тенденцию к значительному росту среднегодовой относительной влажности (рис. 31, Rh%) для всех значений концентрации ЭГР - повышенных ($C_{\text{Hg}} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), средних ($C_{\text{Hg}} = 1,01 – 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и пониженных ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$).

Так характерная тенденция к росту для пониженных значений ЭГР составила 15,6%/год (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,29$). Тенденция для средних значений 16,1%/год (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,31$), и для повышенных значений ЭГР составила

22,3%/год, (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,35$). Следует отметить, что значения концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) фиксировались при более низкой относительной влажности (около 0,5% относительно средних значений). Данные температуры в приземном слое атмосферы практически повторяет динамику линейной аппроксимации трендов для периода март - май 2002 г. и подтверждают тенденцию к росту этих значений. Рассчитанная линейная аппроксимация тренда для этого сезона характеризуется как значительная. Интенсивный рост значений температуры в приземном слое атмосферы проявляется следующим образом: для $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3 - 14,8^0\text{C}/\text{год}$, для $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3 - 23,7^0\text{C}/\text{год}$ и для $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3 - 18,6^0\text{C}/\text{год}$.

В то же время, временной ход температуры можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,34$ - ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), $R^2 = 0,63$ - ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $R^2 = 0,61$ - ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$). Обращает на себя внимание наиболее интенсивный рост температуры для средних значений концентрации ЭГР - $+9,7^0\text{C}/\text{год}$ и линейная аппроксимация тренда (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,63$). Похожая динамика наблюдается и для относительной влажности при регистрации средних значений концентрации ЭГР (рис. 48).

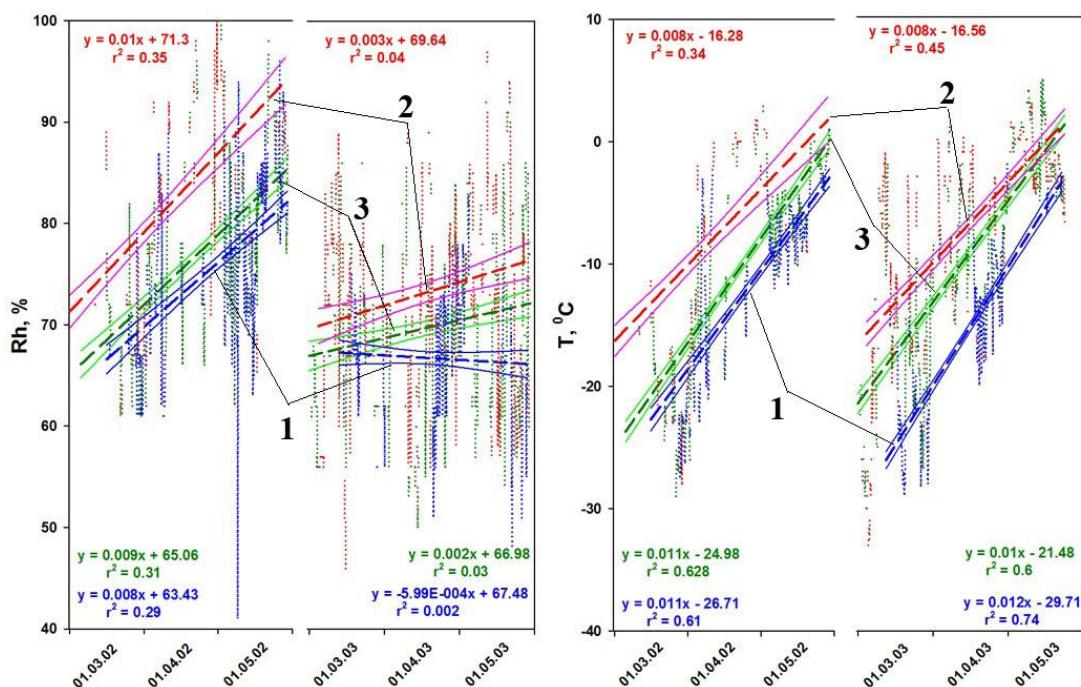


Рис. 48. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы для весенних периодов 2002 г. и 2003 г.; линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений для $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (синяя штриховая линия - 1), для $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ (красная штриховая линия - 2), для средних значений (зеленая штриховая линия - 3).

Для весеннего сезона (март – май 2003 г.) наблюдается аналогичная тенденция, рост значений относительной влажности для средних и повышенных значений ЭГР. Для этих рассматриваемых случаев ощутимый рост составил: $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3 - 5,1\%/\text{год}$, а для $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3 - 6,4\%/\text{год}$ соответственно. Однако, для пониженных

значений концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$) отмечается тенденция к понижению - 1,2%/год (рис. 48, Rh%). В то же время, временной ход изменений величины RH,% можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,04$ - ($C_{Hg} > 1,8 \text{ нг}/\text{м}^3$), $R^2 = 0,03$ - ($C_{Hg} = 1,0 - 1,8 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $R^2 = 0,002$ - ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$).

Для весеннего сезона 2003 г. значения температуры в приземном слое атмосферы подтверждают тенденцию к повышению. Это относится ко всем трем диапазонам значений концентрации ЭГР, что подтверждено следующими расчетами: для $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$: $+7,2^0\text{C}/\text{год}$, для $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$: $+9,8^0\text{C}/\text{год}$, и для $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$: $+10,6^0\text{C}/\text{год}$ соответственно. Для данного сезонного периода (март – май 2003 г.), временной ход изменений величины $T, ^0\text{C}$ можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,45$ - ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), $R^2 = 0,6$ - ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $R^2 = 0,74$ - ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$). Значения температуры для весеннего периода 2003 г. практически повторяет картину аппроксимации линейного тренда, полученную для аналогичного периода 2002 г., что указывает на одинаковую тенденцию в поведении ЭГР, когда анализатор находился в точке №1, на расстоянии 8,9 км от береговой линии Карского моря (рис. 48, $T, ^0\text{C}$).

Распределение значений концентрации ЭГР по секторам за рассматриваемый период представлен на рис. 49,с. Обращает на себя внимание практически симметричное распределение для трех диапазонов концентрации ЭГР, что было не характерно для зимних периодов времени. Вклад сектора средних значений ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) концентрации составил 41,9%, высоких значений ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) – 34,9% и пониженных значений ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) – 23,2% соответственно.

Анализ метеоданных показал, что в весенние периоды времени для случаев истощения ртути, наблюдается преимущественно северо-северо-восточный, и юго-западный атмосферный перенос (рис. 49,а).

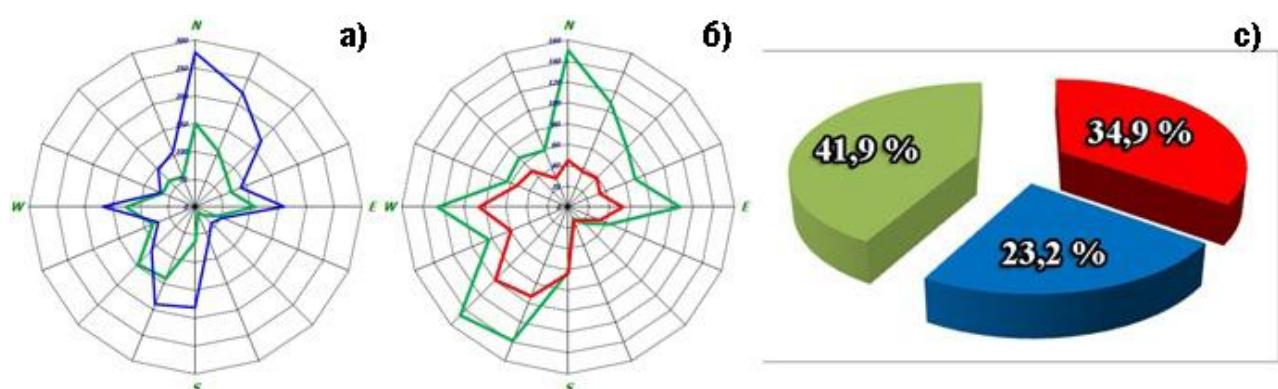


Рис. 49. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса 2002–2003 г.г.: а) для случаев средних значений концентрации ЭГР (зеленая линия) и случаев AMDEs (синяя линия); б) для случаев средних значений концентрации ЭГР (зеленая линия) и случаев AMEEs ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) (красная линия); с) круговая диаграмма, вклад случаев AMDEs - 23,2 % (синий сектор), вклад средних значений – 41,9 %, вклад AMEEs – 34,9 %.

Преимущественное перемещение воздушных масс для повышенных значений концентраций ртути наблюдается в основном с юго-западного направления (рис. 33,б). Необходимо отметить, что в южном направлении находится Воркутинский угольный бассейн и частицы аэрозоля, образующиеся при сжигании угля (сажа), могут служить ядрами конденсации для осаждения ртути находящейся в приземном слое атмосферы. В то же время с северо-восточным атмосферным переносом в точку проведения мониторинга поступает морской аэрозоль с открытой акватории Карского моря, что также может оказывать значительное влияние на физико-химические процессы, которые способствуют возникновению случаев истощения ртути (рис.49,б). Для случаев регистрации повышенных значений концентрации ЭГР, наблюдается преимущественно юго-западный атмосферный перенос.

Анализ метеоданных для этих весенних сезонов показал, что среднее значение температуры для значений концентрации ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) составило $T_{mean} = -10,1^{\circ}\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 8,4^{\circ}\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 5^{\circ}\text{C}$ и минимальное значение температуры (T_{min}) составило $T_{min} = -34^{\circ}\text{C}$.

В то же время, в период регистрации случаев истощения ртути ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) среднее значение температуры составило $T_{mean} = -13,2^{\circ}\text{C}$, стандартное отклонение - $s = \pm 7,5^{\circ}\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 1^{\circ}\text{C}$ и минимальная температура - $T_{min} = -29,1^{\circ}\text{C}$.

Для периодов, когда регистрировались повышенные значения концентрации ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) среднее значение температуры составило $T_{mean} = -8,2^{\circ}\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 8,5^{\circ}\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 13,1^{\circ}\text{C}$ и минимальное значение температуры (T_{min}) составило $T_{min} = -33,1^{\circ}\text{C}$.

4.5. Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2005 – 2010 г.г.

С 2005 г. по июнь месяц 2010 г. включительно измерения проводились в точке №2, на удалении около 2,5 км от побережья Карского моря. Для этого временного периода была зарегистрирована (как и в зимние сезоны 2001–2002 г.г.) не высокая вариабельность $s = \pm 0,4 \text{ нг}/\text{м}^3$ в поведении ЭГР в приземном слое атмосферы. Временное распределение значений ЭГР в период истощения ртути, подтверждают тенденцию к росту среднемесячных значений для этих случаев (рис. 50). С марта 2007 г. (3 случая) по май 2009 г. (19 случаев) наблюдается почти 20 кратный рост случаев истощения ртути, но в мае месяце 2010 г. зафиксировано уменьшение количества случаев истощения – (13 случаев) соответственно. В то же время необходимо отметить, что для апреля месяца 2006

г. зафиксировано максимальное для этого периода мониторинга количество случаев истощения ртути (19 случаев).

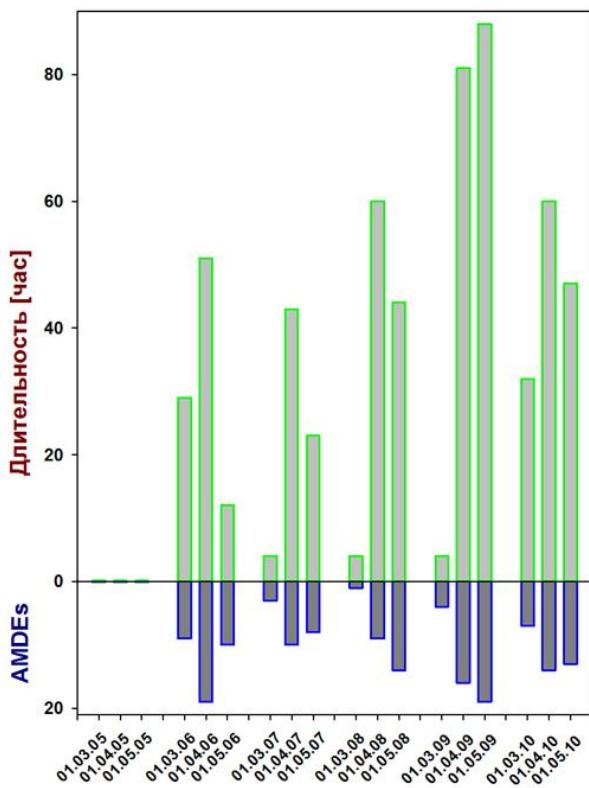


Рис. 50. Динамика длительности и количество случаев AMDEs для весенних периодов времени 2005–2010 г.г.

Тенденция к росту случаев истощения подтверждается также и для рассчитанных по времени эпизодов (суммируется количество часов, когда регистрировались низкие значения концентрации), когда были выделены «короткие» и «продолжительные» случаи истощения ртути (рис. 50). Для всего весеннего сезона, с 2005 по 2010 г., когда наблюдались случаи истощения рассчитана вариабельность поведения ЭГР, которая составила ($s = \pm 0,25 \text{ нг}/\text{м}^3$) за весь период наблюдения в точке №2. Следует отметить,

что в период полярной весны и первых недель летнего сезона наблюдается возрастающая изменчивость в поведении ЭГР в приземном слое атмосферы.

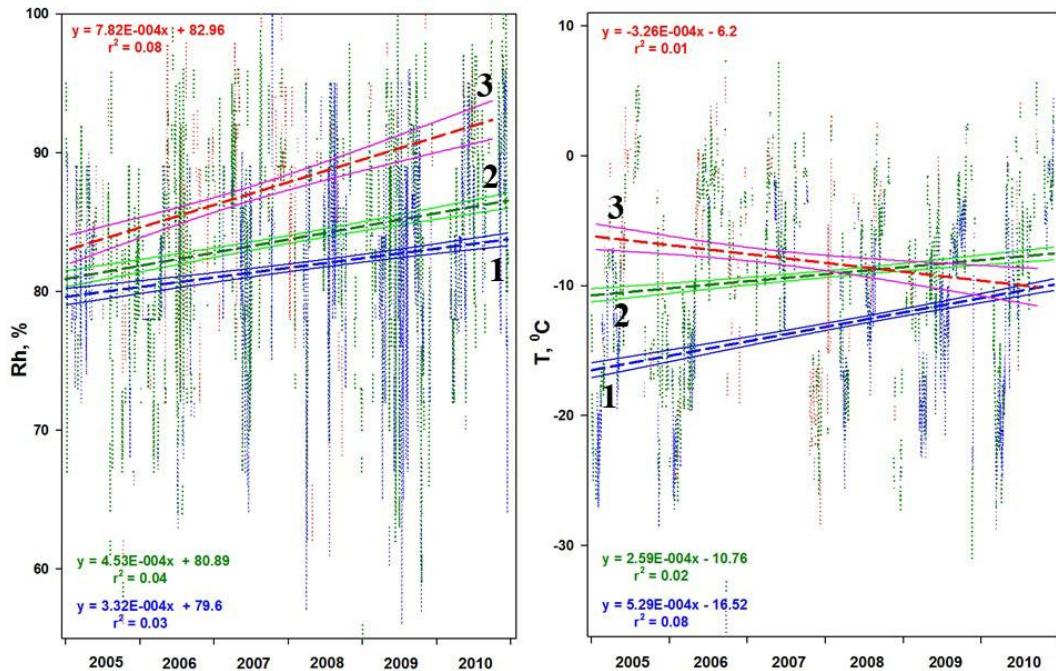


Рис. 51. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы для весенних периодов с 2005 по 2010 г.; линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений концентрации: для случаев AMDEs (синяя штриховая линия - 1), для средних значений (зеленая штриховая линия - 2), для случаев AMEEs (красная штриховая линия - 3).

Значительная тенденция к увеличению относительной влажности проявляется в весенний период (2005–2010 г.г.) для всего диапазона концентраций ЭГР в приземном слое атмосферы (рис. 51, Rh%). Для весенних сезонов 2005–2010 г.г. полученные данные подтверждают тенденцию умеренного роста многолетних значений относительной влажности (рис. 51, Rh%) для всех значений концентрации ЭГР - повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), средних ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и пониженных ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$). В данном случае, характерная тенденция к росту пониженных значений ЭГР составила +0,7%/год, с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,03$. Для средних значений +0,9%/год (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,04$), и для высоких значений ЭГР тенденция составила +1,6%/год, (с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,08$). Следует отметить, что значения концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) фиксировались при более низкой относительной влажности (в среднем менее 1,5% относительно средних значений).

Для рассматриваемого периода, с апреля 2005 г. по июнь 2010 г. динамика температуры практически повторяет картину трендов для предыдущего периода (с марта 2002 г. по май 2003 г.). Единственным отличием является зафиксированная значительная тенденция к уменьшению значений температуры для повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР. Линейная аппроксимация тренда для данного периода мониторинга характеризуется как значительная, с динамичной тенденцией к росту среднегодовой температуры для средних и пониженных значений концентрации ЭГР, соответственно было рассчитано для значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$: +1,1⁰С/год, а для $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$: +0,6⁰С/год. В то же время, временной ход изменений значений T⁰С для этих диапазонов концентрации ЭГР можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,08$ ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $R^2 = 0,02$ – ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$). Для повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений обращает на себя внимание динамичная тенденция к уменьшению T⁰С в течение данного периода мониторинга (рис. 51, T⁰С). Обращает на себя внимание, что для повышенных значений концентрации зафиксировано понижение температуры, в то время как для аналогичного периода (2002–2003 г.г.) было отмечено повышение.

Необходимо отметить, что в весенние сезоны происходит активизация процессов истощения ртути в основном при понижении температуры в приземном слое атмосферы, что приводит к её осаждению на подстилающую поверхность.

Для всего весеннего сезона с 2005 по 2010 г., когда наблюдалась случаи истощения, рассчитана вариабельность поведения ЭГР, которая составила ($s = \pm 0,25 \text{ нг}/\text{м}^3$) за весь период наблюдения в точке №2. Следует отметить, что в период полярной весны и начала лета наблюдается возрастающая изменчивость в поведении ЭГР в приземном слое атмосферы.

В течение весенних сезонов (2005–2006 г.г.) при регистрации случаев истощения наблюдается преимущественно восточное и северо-восточное направление перемещения воздушных масс, но для 2007 г. регистрируются атмосферные потоки в приземном слое атмосферы преимущественно с северо-восточного и юго-юго-западного направления (рис. 52,а).

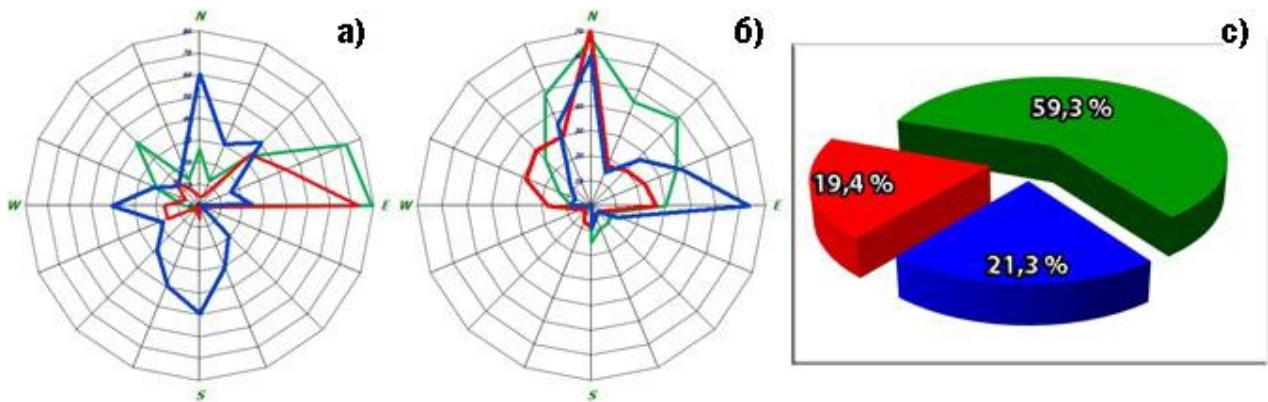


Рис. 52. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса (март – май) для значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$: а) 2005 г. (зеленая линия), 2006 г. (красная линия), 2007 г. (синяя линия); б) 2008 г. (зеленая линия), 2009 г. (красная линия), 2010 г. (синяя линия); в) круговая диаграмма, вклад значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ - 21,3% (синий сектор), значений концентрации ЭГР в диапазоне от 1,01 до $1,79 \text{ нг}/\text{м}^3$ - 59,3% (зеленый сектор) и значений $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ - 19,4% (красный сектор).

В весенние сезоны (2008–2010 г.г.) зафиксировано северное и восточное перемещение воздушных масс с незначительным поступлением с северо-западного направления. Следовательно, для этих весенних периодов наблюдается поступление воздушных масс преимущественно со стороны Карского моря и процессы истощения ртути могут быть вызваны взаимодействием ЭГР с большим количеством морского аэрозоля находящимся в приземном слое атмосферы (рис. 52,б).

Распределение значений концентрации ЭГР по секторам за рассматриваемый период представлен на рис. 52,с. Вклад сектора средних значений ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), концентрации составил 59,3%, повышенных значений ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) – 19,4% и пониженных значений ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) – 21,3% соответственно. Практически повторяет картину данного распределения суммарный вклад всех трех диапазонов, который был рассчитан для предыдущего периода (2002–2003 г.г.), однако обращает на себя внимание увеличение доли сектора средних значений концентрации относительно весенних сезонов 2002–2003 г.г.

Анализ метеоданных для этих весенних сезонов показал, что среднее значение температуры составляет $T_{mean} = -10,7 {}^\circ\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 7,3 {}^\circ\text{C}$. Максимальное значение температуры составило $T_{max} = 8,5 {}^\circ\text{C}$ и минимальное значение температуры составило $T_{min} = -36,7 {}^\circ\text{C}$.

В тоже время в период регистрации случаев истощения ртути, среднее значение температуры составило $T_{mean} = -11,8^{\circ}\text{C}$, стандартное отклонение $s = \pm 7,1^{\circ}\text{C}$ и минимальная температура $-T_{min} = -36,7^{\circ}\text{C}$.

4.6. Регистрация случаев истощения ртути в весенний сезон 2011 – 2013 г.г.

В этот период времени измерения проводились в точке № 3 на удалении около 200 м. от побережья Карского моря. Для данного периода времени отмечается устойчивая тенденция на увеличение количества случаев истощения ртути с апреля по май месяц

(рис. 53). Следует отметить, что для весеннего сезона 2011 г. наблюдается одинаковое количество случаев истощения (26 случаев) как в апреле, так и в мае месяце. Однако, если для весеннего сезона 2012 г. в мае месяце отмечено незначительное увеличение случаев истощения (28 случаев) по сравнению с апрелем (27 случаев), то в 2013 г. зафиксировано увеличение более чем в 2 раза количества случаев истощения в мае месяце (30 случаев) по сравнению с апрелем месяцем того же года (13 случаев).

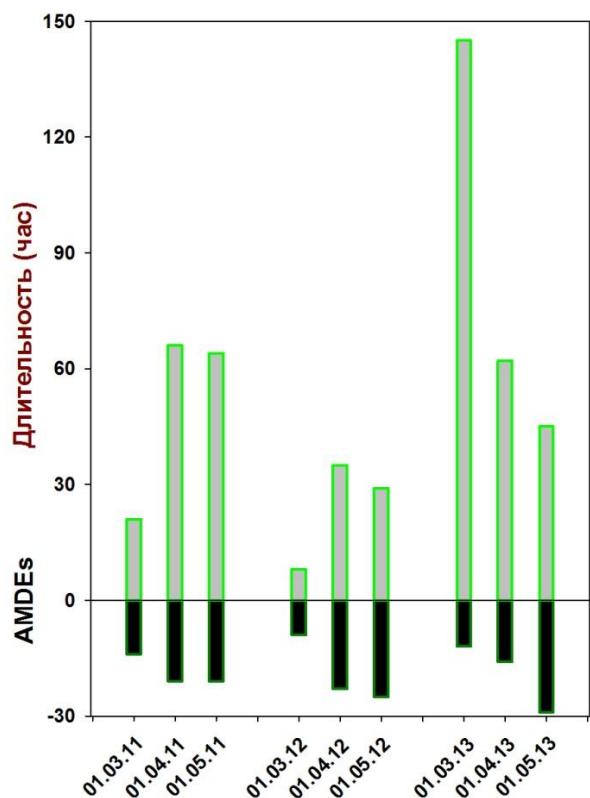


Рис. 53. Динамика длительности и количество случаев AMDEs для весенних периодов времени 2011–2013 г.г.

Следует отметить, что для весенних сезонов с 2011 по 2013 г. отмечается динамика на увеличение длительности процессов истощения ртути происходящих в приземном слое атмосферы. Если рассматривать результаты данных за апрель месяц для трех лет наблюдений, то отмечается многократное увеличение длительности процессов истощения с минимальных значений в 2012 г. (8 час.) до максимальных значений в 2013 г. (148 час.). Однако, для двух других весенних месяцев (март и май) не наблюдалось столь существенного увеличения длительности истощения ртути. Для апреля месяца максимальная длительность событий истощения была зарегистрирована в 2011 г., минимальная в 2012 г. (рис. 53), в то же время для мая месяца максимальная продолжительность случаев истощения ртути была зарегистрирована в 2011 г. а минимальная в 2012 г. Необходимо отметить, что для всех весенних сезонов, с 2011 по 2013 г. рассчитано низкое значение вариабельность ЭГР ($s = \pm 0,48 \text{ нг}/\text{м}^3$), это нехарактерно для поведения атмосферной ртути в этих широтах за полярным кругом. В

период полярной весны и начала лета наблюдается возрастающая изменчивость в поведении ЭГР в приземном слое атмосферы. Для весенних сезонов 2011–2013 г.г. полученные данные подтверждают тенденцию к умеренному росту многолетних значений относительной влажности (рис. 54, Rh%) для всех значений концентрации ЭГР - повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), средних ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$).

В эти весенние периоды для низких значений ЭГР характерная тенденция к росту составила +1,5%/год (коэффициент достоверности $R^2 = 0,03$), для средних значений - +3,2%/год (коэффициент достоверности $R^2 = 0,1$), и для высоких значений ЭГР тенденция составила +3,1%/год, (коэффициент достоверности $R^2 = 0,27$). Следует отметить, что значения концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) фиксировались при более низкой относительной влажности (около 5,2% относительно средних значений).

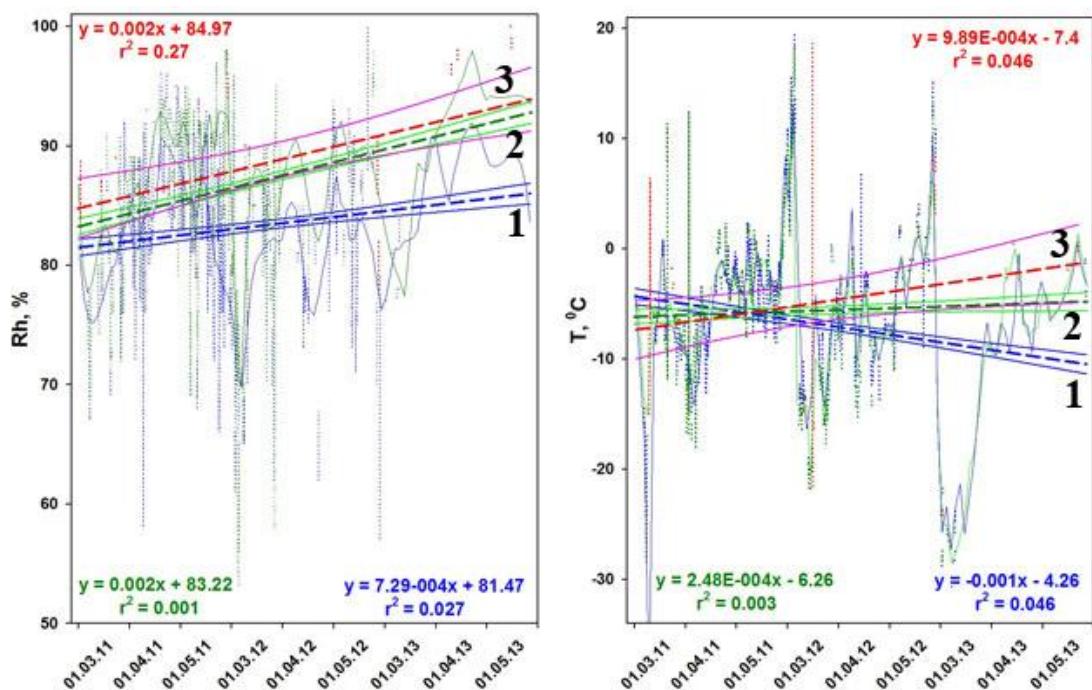


Рис. 54. Временной ряд значений относительной влажности и температуры в приземном слое атмосферы для весенних периодов с 2011 по 2013 г.; линейная аппроксимация тренда среднечасовых значений концентрации: для случаев AMDEs (синяя штриховая линия - 1), для средних значений (зеленая штриховая линия - 2), для случаев AMEEs (красная штриховая линия - 3).

Для весеннего сезона, с апреля 2011 г. по май 2013 г., динамика температуры практически повторяет картину трендов для предыдущего периода (с марта 2005 г. по май 2010 г.). Единственным отличием является зафиксированная значительная тенденция к уменьшению значений температуры для пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР. Для средних и повышенных значений концентрации ЭГР рассчитана линейная аппроксимация тренда. Для данного периода мониторинга эту тенденцию можно охарактеризовать как умеренную с ростом среднегодовой температуры.

Соответственно, для значений $C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ было рассчитано значение $+1,9^{\circ}\text{C}/\text{год}$, а для $C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$: $+0,5^{\circ}\text{C}/\text{год}$. В то же время, временной ход изменений величины $T^0\text{C}$ для этих диапазонов концентрации ЭГР можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,05$ ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и $R^2 = 0,003$ ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$). Для низких ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений обращает на себя внимание динамичная тенденция к уменьшению $T^0\text{C}$ в течение данного периода мониторинга (рис. 38, $T^0\text{C}$). Аппроксимация линейного тренда характеризуется как значительная и данные подтверждают тенденцию к уменьшению: $-1,9^{\circ}\text{C}/\text{год}$, временной ход изменений величины $T^0\text{C}$ для концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$) можно описать с коэффициентом достоверности $R^2 = 0,05$. Обращает на себя внимание, что зафиксировано понижение температуры при регистрации пониженных значений концентрации, в то время как для аналогичного периода (2005–2010 г.г.) было отмечено понижение температуры только для повышенных значений концентрации ЭГР. Следует отметить, что если для весны 2011 г. случаи истощения ртути фиксировались, когда наблюдалась более положительная температура, относительно средних и повышенных значений концентрации. Однако, начиная с 2012 по 2013 г. пониженные значения концентрации ЭГР находились в области более низких значений температуры, что характерно для активизации процессов истощения ртути. Несмотря на этот факт, следует отметить, что значения концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$), для периода мониторинга в точке №3, фиксировались при более низких значениях температуры (около $-2,5^{\circ}\text{C}/\text{год}$, относительно средних значений).

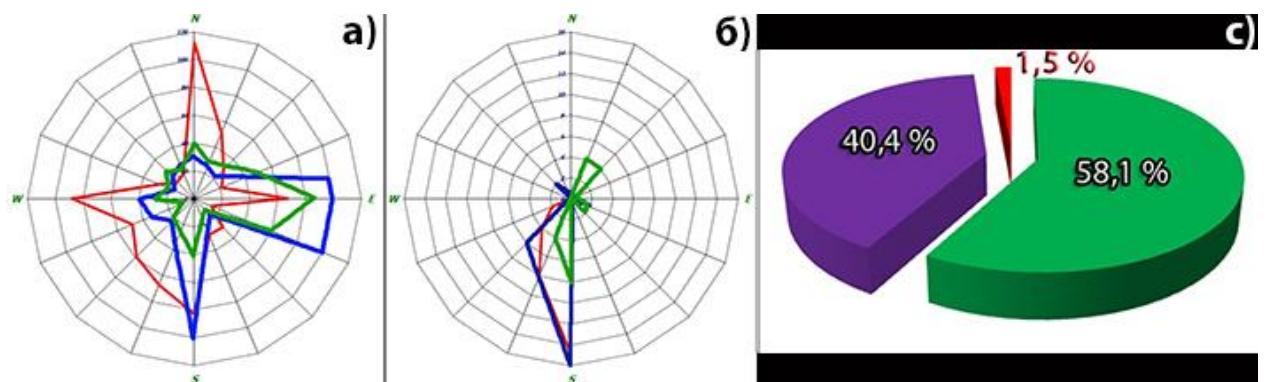


Рис. 55. Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса для случаев AMDEs: а) 2011 г. (красная линия), 2012 г. (синяя линия), 2013 г. (зеленая линия); б) для случаев повышенных значений концентраций ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$); в) круговая диаграмма, вклад случаев AMDEs - 40,4% (фиолетовый сектор), случаев повышенных значений концентрации ЭГР - 1,5% (красный сектор) и значений концентрации ЭГР в диапазоне от 1,01 до 1,81 $\text{нг}/\text{м}^3$ - 58,1%.

Анализ данных показал (рис. 55,а, что для случаев истощения ртути в 2011 г. преобладающее направление ветра регистрировалось как с северо-северо-восточного, так и юго-западного направления (красная линия), в тоже время наблюдается незначительное перемещение воздушных масс с восточного направления. Для случаев

истощения, зарегистрированных в 2012 г. (синяя линия), наблюдается преимущественно юго-восточное и южное направление ветра.

Необходимо отметить, что для 2013 г. в период регистрации случаев истощения было зафиксировано преимущественно восточное и юго-восточное направление перемещения атмосферных потоков в приземном слое атмосферы (рис. 55,а – зеленая линия). Как видно на диаграмме для 2012 г. и 2013 г. в период истощения наблюдается преимущественно восточное и южное направление ветра.

Для весенних периодов, за последние 3 года (2011–2013 г.г.), когда регистрировались повышенные значения концентрации ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) (рис.55,б) наблюдалось устойчивое перемещение атмосферных потоков с юго-юго-западного направления. В 2013 г. для случаев, когда регистрировались повышенные концентрации, был зарегистрирован незначительный атмосферным перенос с северо-восточного направления. В данном случае можно сделать предположение, что с атмосферным переносом в район мониторинга было поступление ртути из Воркутинского угольного бассейна, где интенсивно сжигают и перерабатывают добываемый уголь.

Вклад значений концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы для всех трех диапазонов, когда мониторинг проводился в точке №3 (около 200 метров от побережья Карского моря) представлен на рис. 55,с.

Основной вклад вносят средние значения ЭГР ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), что в процентном отношении составило 58,1% относительно всего количества измерений. В то же время в весенние сезоны доля зарегистрированных случаев повышенных значений концентрации ЭГР составило только 1,5% от общего количества данных. Согласно полученным результатам зафиксировано значительное количество случаев истощения ртути, и вклад пониженных значений концентрации составил 40,4% относительно общего количества измерений. Случаи истощения ртути являются основным механизмом вывода ЭГР из приземного слоя атмосферы, что приводит к увеличению поступления и накопления ртути в различных экосистемах Арктики.

Анализ метеоданных для этих весенних сезонов показал, что среднее значение температуры для средних значений ЭГР ($C_{Hg} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) составило $T_{mean} = -5,6^\circ\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 7,3^\circ\text{C}$, максимальное значение температуры составило $T_{max} = 18,3^\circ\text{C}$ и минимальное значение температуры составило $T_{min} = -30,9^\circ\text{C}$.

Среднее значение температуры для максимальных значений ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) составило $T_{mean} = -5,1^\circ\text{C}$, при этом стандартное отклонение составило $s = \pm 8,7^\circ\text{C}$, максимальное значение температуры составило $T_{max} = 18,6^\circ\text{C}$ и минимальное значение температуры составило $T_{min} = -26,2^\circ\text{C}$. В тоже время, в период регистрации случаев

истощения ртути, среднее значение температуры составило $T_{\text{mean}} = -8,9^{\circ}\text{C}$, стандартное отклонение - $s = \pm 8,4^{\circ}\text{C}$, максимальное значение температуры составило $T_{\text{max}} = 19,5^{\circ}\text{C}$ и минимальная температура - $T_{\text{min}} = -31,1^{\circ}\text{C}$.

Для относительной влажности в приземном слое атмосферы в период истощения ртути были получены следующие значения: максимальное значение относительной влажности составило - 100%, среднее значение - 83,4% и минимальное значение - 53%. Стандартное отклонение составило $s = \pm 7,3\%$.

Вывод:

Анализ полученных значений концентрации ЭГР в приземном слое за все весенние сезоны с 2002 по 2013 г. показал:

- Все случаи истощения ртути (пониженные значения концентрации – $C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) регистрируются при более низких значениях относительной и влажности температуры, относительно средних ($C_{\text{Hg}} = 1,01 - 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и повышенных значений концентрации ЭГР ($C_{\text{Hg}} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$).
- Самое большое количество единичных случаев пониженных значений ЭГР зарегистрировано в период с марта по май 2013 г. ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ - 1151). В это время измерения проводились в точке №3 (~ 200 м от береговой полосы Карского моря); Максимальное количество случаев истощения отмечается для весеннего сезона 2011 г. – 62 случая.
- Выявлена характерная изменчивость в динамике поведения ртути, проявление более интенсивного периода истощения ртути в весеннее время и рост количества низких значений концентрации ЭГР при перемещении анализатора к береговой полосе Карского моря.
- Данные подтверждают тенденцию к постоянному росту количества пониженных значений концентрации ($C_{\text{Hg}} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) с 23,2% для весеннего сезона 2002–2003 г.г. до 40,4% рассчитанных для периода 2010–2013 г.г. Обращает на себя внимание резкое уменьшение количества повышенных значений ЭГР ($C_{\text{Hg}} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), с 34,9% для весеннего периода 2002–2003 г.г. до 1,5% рассчитанных для весны 2010–2013 г.г.

Характерная динамика показывает, что наблюдается устойчивое уменьшение ЭГР в весенние сезоны, когда происходит активизация процессов истощения ртути при понижении температуры в приземном слое атмосферы. В это период мониторинга (2010–2013 г.г.), анализатор был расположен примерно в 200 м от береговой полосы Карского моря. В прибрежной полосе арктических морей происходит более интенсивное осаждение ртути на подстилающую поверхность, чем это наблюдалось для начального периода

проведения исследований (2001–2004 г.г.), когда анализатор был расположен в точке №1 на расстоянии 8,9 км от береговой черты.

4.7. Эпизод истощения ртути в весенний период 2002 г., точка № 1.

В качестве примера можно рассмотреть 2002 г., когда в течение всего года не фиксировалось значительных перерывов в долговременном ряду наблюдений. В течение этого года было зарегистрировано значительное количество случаев истощения ртути ($N_{AMDE} = 65$), когда концентрация длительное время в течение суток не превышала $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (рис.56,А). Существенным моментом является то, что один период истощения ртути может включать в себя до нескольких десятков случаев, когда концентрация ртути меньше или близка значению $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$. В то же время, за весь 2002 г. суммарное количество измерений, когда концентрация регистрировалась ниже уровня $1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$, составило 492 случая ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$) или 8.5% от общего числа измерений. Можно предположить, что случаи истощения ртути были вызваны наличием в приземном слое атмосферы большого количества аэрозоля морского происхождения (направление ветра преимущественно со стороны Карского моря). В этом случае находящаяся в приземном слое ртуть интенсивно осаждается на аэрозольных частицах, а затем выводится из атмосферы на подстилающую поверхность.

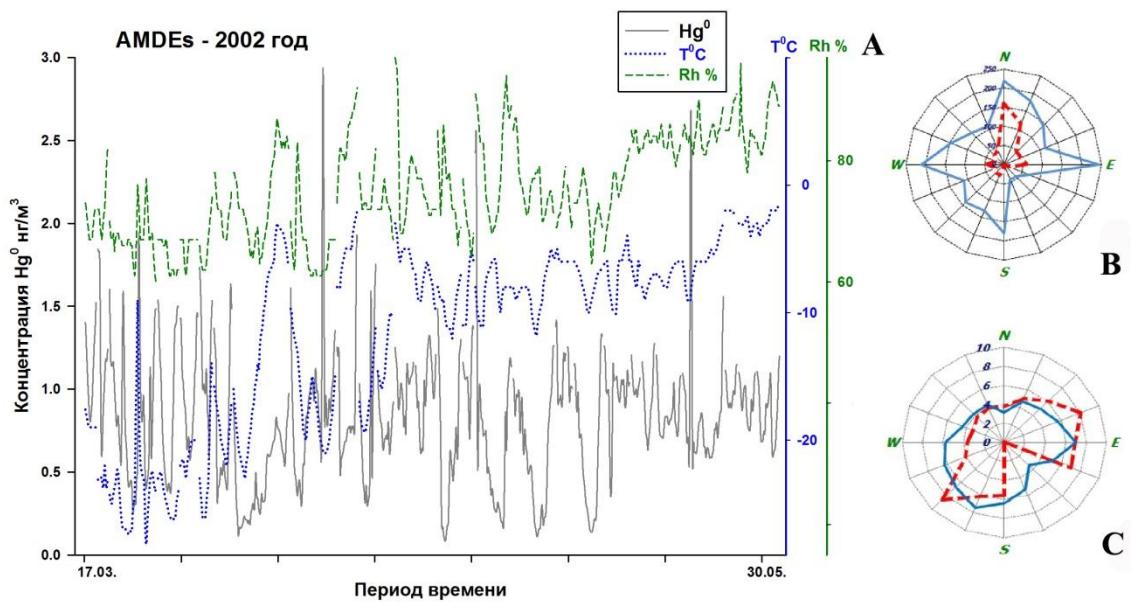


Рис. 56. Март-май 2002 г.: (А) Случаи пониженных значений концентрации атмосферной ртути в весенний период времени (черная сплошная линия), (Б) Векторная диаграмма направлений атмосферного переноса и (С) диаграмма скорости ветра для случаев с пониженными значениями концентрации ртути (штриховая красная линия), для средних и повышенных значений концентрации атмосферной ртути за 2005 г. (сплошная синяя линия).

Рассчитанное для этого периода среднее значение концентрации составило $1,73 \pm 1,62 \text{ нг}/\text{м}^3$, максимальное – $75,46 \text{ нг}/\text{м}^3$ и минимальное – $0,07 \text{ нг}/\text{м}^3$. Для анализа значений метеорологических параметров во время истощения ртути была построена роза

ветров рис. 56,В. Как видно на данной диаграмме для случаев истощения ртути с марта по май 2002 г. направление ветра имеет преимущественно северное и северо-восточное направление. Однако следует отметить, что скорость ветра была практически одинаковой (< 10 м/с) (рис. 56,С), как для случаев истощения ртути, так и для всех остальных значений концентрации ЭГР зарегистрированных в рассматриваемый период времени.

В период с февраля по июнь, сезонное истощение паров ЭГР в приземном слое атмосферы после полярного восхода солнца носит не локальный, а глобальный для всего арктического региона характер. Именно в это время могут протекать как фотохимические реакции с реакционными галогенами Br^- и Cl^- так и термодинамические процессы, которые сопровождаются низкотемпературной сублимацией водяного пара с осаждением ртути на образующиеся в этот момент кристаллы льда. В рассматриваемом случае в приземном слое атмосферы происходило уменьшение концентрации ЭГР, когда регистрировалось низкие значения температуры и влажности (рис. 56,а). С большой вероятностью можно предположить, что подобное явление обусловлено в основном сублимационными, а не фотохимическими процессами.

4.8. Эпизод истощения ртути для периода зима - весна 2010 г., точка № 2.

В процессе исследования условий, при которых наблюдаются эффекты истощения ртути на полярной станции «Амдерма» было сделано предположение, что на истощение атмосферной ртути помимо фотохимических реакций, могут также влиять и метеорологические параметры, такие как скорость ветра, температура окружающего воздуха и влажность в приземном слое атмосферы.

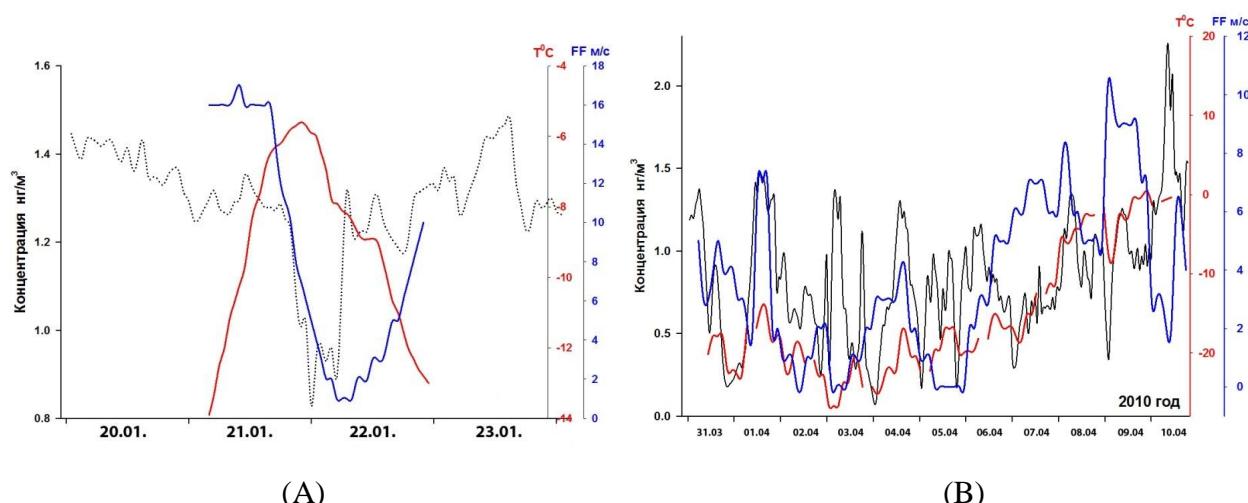


Рис. 57. (А) Эффект AMDE зарегистрированный 21 января 2010 г. и динамика температуры и скорости ветра для этого периода времени, Временной ряд значений для апреля 2010 г.; (В) динамика значений концентрации ртути (черная линия), температуры воздуха (красная линия) и скорости ветра (синяя линия) в приземном слое атмосферы.

Важным фактором, определяющим протекание процесса фотохимической трансформации ЭГР, при активном участии в этом процессе реакционных галогенов,

является то, что в этот момент необходима энергия солнечного излучения. Однако, как показывают результаты исследования для рассматриваемого случая, длительность светового периода напрямую не влияла на проявление эффекта истощения ртути. В качестве примера можно рассмотреть следующий эпизод, на рис. 57,а изображен процесс истощения атмосферной ртути наблюдаемый с 21 января по 22 января 2010 г. Это нехарактерные условия в приземном слое атмосферы (период полярной ночи) для возникновения эффекта истощения, так как отсутствует суммарная солнечная радиация в этот период времени. Процесс уменьшения концентрации наблюдался в течение 8 часов, пик минимальной концентрации был зарегистрирован 21 января в 23:00 и равен $C_{Hg} = 0,83$ нг/м³ соответственно.

В этот момент температура возрастала и находилась в противофазе с концентрацией ЭГР, но содержание ртути в приземном слое в данном случае хорошо коррелирует с зарегистрированными значениями скорости ветра (минимальные значения ЭГР наблюдаются при низких скоростях ветра). Наименьшее значение концентрации зафиксировано в тот момент, когда значение скорости ветра не превышало значения 4 м/с и в дальнейшем, на протяжении 10 часов, скорость ветра оставалась в пределах 2 – 4 м/с. В данном случае можно предположить, что отсутствие в нижней части приземного слоя атмосферы мелкомасштабной турбулентности, которая возникает при обтекании ветром неровностей и шероховатостей снежного покрова в тундре и послужило условием возникновения эффекта истощения ртути.

Однако, если рассматривать процессы истощения ртути за весь период полярной весны то необходимо отметить, что если происходит инверсия температуры (рис. 57,б) (температура стремится к нулевым значениям) а также в это время регистрируются низкие значения скорости ветра, то в этом случае, концентрация атмосферной ртути в приземном слое атмосферы стремится к минимальным значениям. Для данного периода, начиная с 31.03. по 03.04. включительно, наблюдается отрицательный тренд, в этот период значения концентрации атмосферной ртути достигают минимальных значений 0,11 нг/м³, температура понижается до -24,8⁰С и скорость ветра имеет значение около 2 м/с. Как видно (рис. 57,б) именно при таких значениях метеопараметров регистрируются минимальные концентрации атмосферной ртути. В то же время в последующие дни, с 04.04 и до 10.04 заметна положительная тенденция для значений температуры и скорости ветра. Температура с минимального значения -25,0⁰С, за рассматриваемый период времени, достигает значения 0⁰С к 16:00 10.04., скорость ветра усилилась и достигала при порывах значений 11 м/с и соответственно наблюдается увеличение значения концентрации ЭГР и до значения 2,2 нг/м³ для 10 апреля 2010 г.

4.9. Динамика концентрации ЭГР в зависимости от суммарной солнечной радиации.

4.9.1. Суточная динамика ЭГР в период полярной весны.

В качестве примера рассмотрен суточных ход пониженных значений концентрации ($C_{Hg} < 1,0 \text{ нг}/\text{м}^3$), рассчитанный для весеннего периода (март – май) 2005 г. и аналогичного периода в 2011 г. (рис.58 а,б). Как показано на (рис. 58,а), для весеннего периода 2005 г. интенсивность суммарной солнечной радиации напрямую не влияет на увеличение количества пониженных значений концентрации. Что характерно, с возрастанием суммарной солнечной радиации в течение суток, наблюдается обратный эффект, уменьшение количества значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ с 9:00 до 15:00 часов (4 случаев истощения ртути в период максимальной активности). В то же время для вечернего периода, с 17:00 до 02:00 часов, зарегистрировано наибольшее количество значений $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (9 случаев истощения ртути). Можно предположить, что подобная динамика может зависеть от наличия ледового покрова в прибрежной зоне Карского моря. Зарегистрированный в 2005 г. эпизод, когда случаи истощения ртути не наблюдаются в момент достижения дневного максимума солнечной активности, связан с отсутствием большого количества морского аэрозоля в приземном слое атмосферы (рис. 58,а) хотя процессы фотохимических реакций не прекращались.

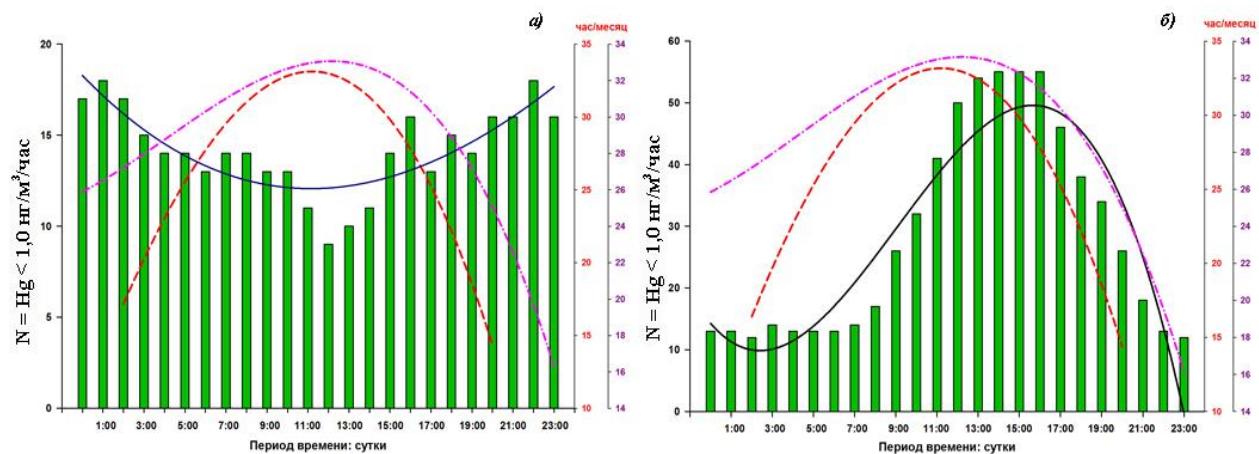


Рис. 58. Суточная динамика $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ (сплошная линия – полиномиальная линия тренда), длительность светового периода: в марте (штриховая линия – полиномиальная линия тренда) и в мае (штрих пунктирная линия – полиномиальная линия тренда) для весенних сезонов (а) 2005 г. и (б) 2011 г.

Для другого примера в весенний период 2011 г. наблюдается увеличение случаев истощения ртути в период максимальной суммарной солнечной радиации в течение суток (рис. 58,б). Однако необходимо отметить, что в этот год отсутствовал ледовый покров в прибрежной зоне, и вследствие этого в приземном слое атмосферы могло находиться большое количество морского аэрозоля. В весенний период времени активизируется процесс фотохимических реакций с участием галогенов Br^- и Cl^- , однако как показано для случая 2005 г., это не являлось основной причиной возникновения случаев истощения

ртути. Следовательно, вывод ртути из приземного слоя атмосферы происходил за счет осаждения паров ртути на частицах морского аэрозоля.

4.9.2. Суточная динамика ЭГР в летний период времени.

Летом 2003 г. зафиксированы уникальные случаи истощения ртути в период с 29 июня по 20 августа включительно. Подобный эффект не характерен для летнего периода времени в связи с отсутствием как основного снежного покрова, так и интенсивных фотохимических реакций, протекающих в приземном слое атмосферы. Необходимо отметить, что в течение лета регистрируются большие концентрации атмосферной ртути в связи с интенсивным прогревом подстилающей поверхности тундры, и вследствие этого активным испарением летучих форм ртути. Тем не менее, зафиксировано 5 случаев истощения ртути для данного периода времени (рис. 59).

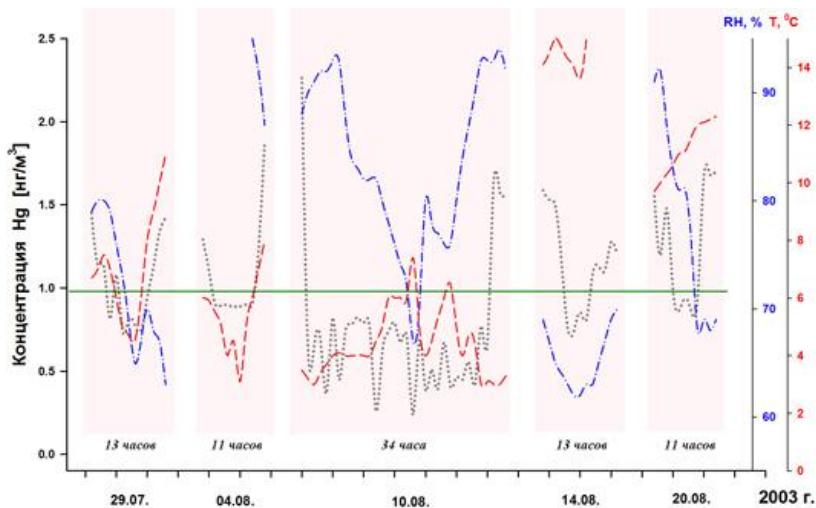


Рис. 59. Регистрация случаев AMDEs с 29 июня по 20 августа (точечный график, темная линия); график температуры (штриховая линия, красная), график относительной влажности (штрих пунктирная линия, синяя); область AMDEs (горизонтальная сплошная линия, зеленая).

Следует отметить, что для рассматриваемых случаев характерна общая тенденция: во время регистрации истощения ртути зафиксировано уменьшение значения температуры и относительной влажности в приземном слое атмосферы. В то же время, диапазон значений, как температуры, так и относительной влажности достаточно широкий (температура: от 3 до 14,5⁰C; относительная влажность: от 62 до 98%) (рис. 60).

В качестве примера рассмотрен график с наиболее длительным периодом истощения (34 часа, с 09.08. – 11.08.) и с рассчитанными значениями парной регрессии между концентрацией ртути, температурой и относительной влажностью (рис. 60 а,б). Следует отметить, что основное количество значений, для рассчитанных парных регрессий находится в области истощения ртути (область, левее зеленой вертикальной линии) и минимальные значения концентрации ЭГР отмечаются в области низких значений температуры (2,3–7,1⁰C) (рис. 60,б). Анализ метеоданных направления и скорости ветра показал, что для зарегистрированных случаев истощения ртути

наблюдается общая тенденция, во всех случаях преимущественное направление воздушных масс наблюдается с южного и юго-восточного направления (рис. 60,с).

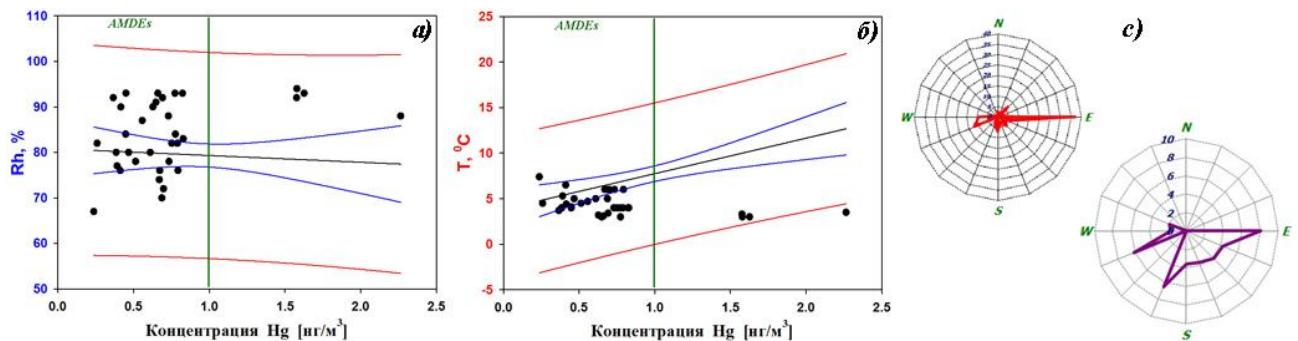


Рис. 60. Парная регрессия для значений концентрации ЭГР (10.08, 34 часа) в период AMDEs: а) влажности и б) температуры в приземном слое атмосферы; область AMDEs (левый сектор от вертикальной зеленой линии); с) Векторные диаграммы направлений атмосферного переноса (красная линия на верхнем рисунке) и скорости ветра (фиолетовая линия на нижнем рисунке), рассчитанные для данного случая.

Следует отметить, что также наблюдались случаи истощения ртути при атмосферном переносе с западного и северо-восточного направления, но в процентном отношении количество таких случаев не превышает 10% от общего количества случаев истощения ртути. В юго-восточном секторе Арктики, относительно места мониторинга, находится Воркутинский угольный бассейн и установки по сжиганию попутного газа. Соответственно частицы сажи, образующиеся при сжигании органического топлива, могут служить центрами сорбции ртути, что в дальнейшем приводит к ее выводу из приземного слоя атмосферы и осаждению на подстилающую поверхность. Следовательно, вывод ртути из приземного слоя атмосферы происходит за счет её осаждения на аэрозольных частицах, образующихся при сжигании органического топлива.

4.9.3. Суточная динамика ЭГР в период полярной ночи.

Зимой 2010–2011 г.г. были зарегистрированы случаи истощения ртути, которые в этот период времени (декабрь–январь) как правило, не наблюдаются (рис. 61,а) и можно предположить, что выведение элементарной ртути из атмосферы было вызвано другими физико-химическими процессами не связанными с фотохимическими реакциями. В зимний период времени отсутствует прямое солнечное излучение, в связи с этим склонение солнца над горизонтом имеет отрицательное значение (красная линия на уровне оси периода времени). С середины января начинает увеличиваться продолжительность дня но суммарной солнечной радиации недостаточно для активизации фотохимических реакций, т.к. доминирует рассеянная а не прямая солнечная радиация (рис. 61,а – фиолетовая линия).

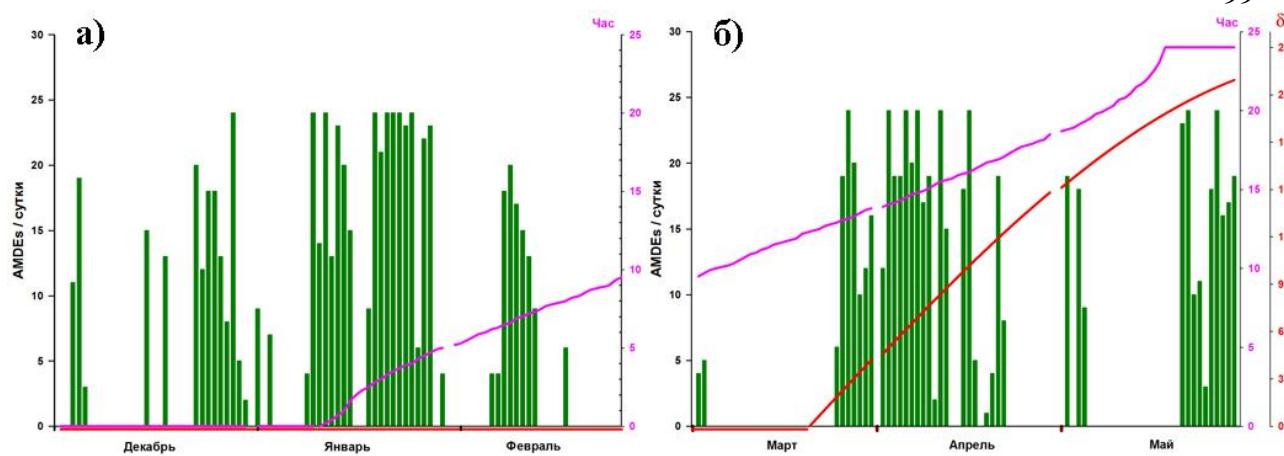
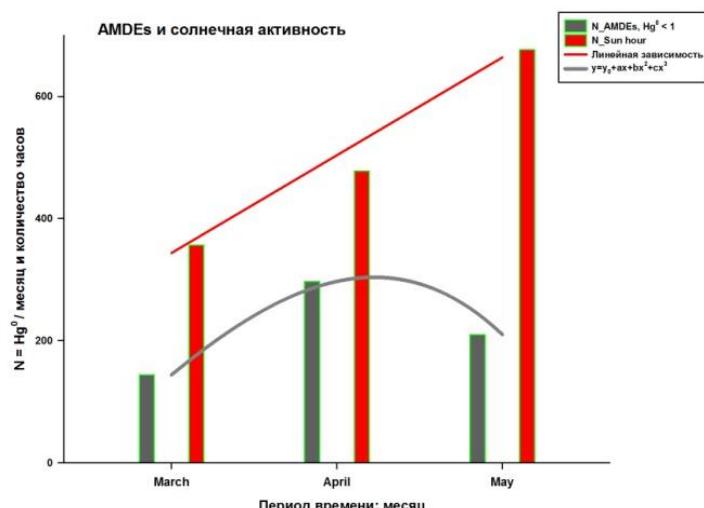


Рис. 61. Количество AMDEs в течение суток (столбчатая диаграмма), долгота дня (час, фиолетовая линия - 1), и склонение солнца (δ , красная линия - 2) над горизонтом: (а) декабрь-январь 2010-2011 г.г. и (б) март-май 2011 г.

Однако в это время был зарегистрирован интенсивный процесс истощения ртути и максимальное количество случаев зафиксировано в январе 2011 г. (46 случаев). Весной, начиная со второй половины марта (рис. 61,б), увеличивается угол склонения солнца над горизонтом и поступающей суммарной солнечной радиации достаточно, для активизации фотохимических реакций. Однако весной (март – май) не наблюдается линейной зависимости между увеличением суммарной солнечной радиации и количеством случаев истощения ртути (рис. 61,б). Максимальное количество случаев истощения ртути (23 случая) с максимальной длительностью (66 часов) было зарегистрировано в апреле месяце, хотя в это время наблюдалась не самая продолжительная длительность светового периода (рис. 62). Вывод ртути из атмосферы, в этом случае, предположительно связан с



наличием в приземном слое атмосферы больших концентраций морского аэрозоля, в связи с отсутствием ледяного покрова в прибрежной зоне Карского моря.

Рис. 62. Количество AMDEs (серый цвет) и период активности солнца (часы, красный цвет) с марта по май 2011 г.

4.9.4. Динамика ЭГР во время событий истощения и увеличения.

Анализ данных концентрации ЭГР позволит получить представление о динамике элементарной ртути в приземном слое атмосферы. Следует отметить, что на изменение концентрации ЭГР будут оказывать влияние природные и антропогенные источники ртути

находящиеся в средних и южных широтах Северного полушария. Для обозначения случаев, когда в течение длительного времени (не менее 2 часов) в приземном слое атмосферы регистрируются повышенные концентрации ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) аналогично термину события истощения атмосферной ртути (AMDEs) используется термин AMEEs (Atmospheric Mercury Enhancement Events – события увеличения атмосферной ртути).

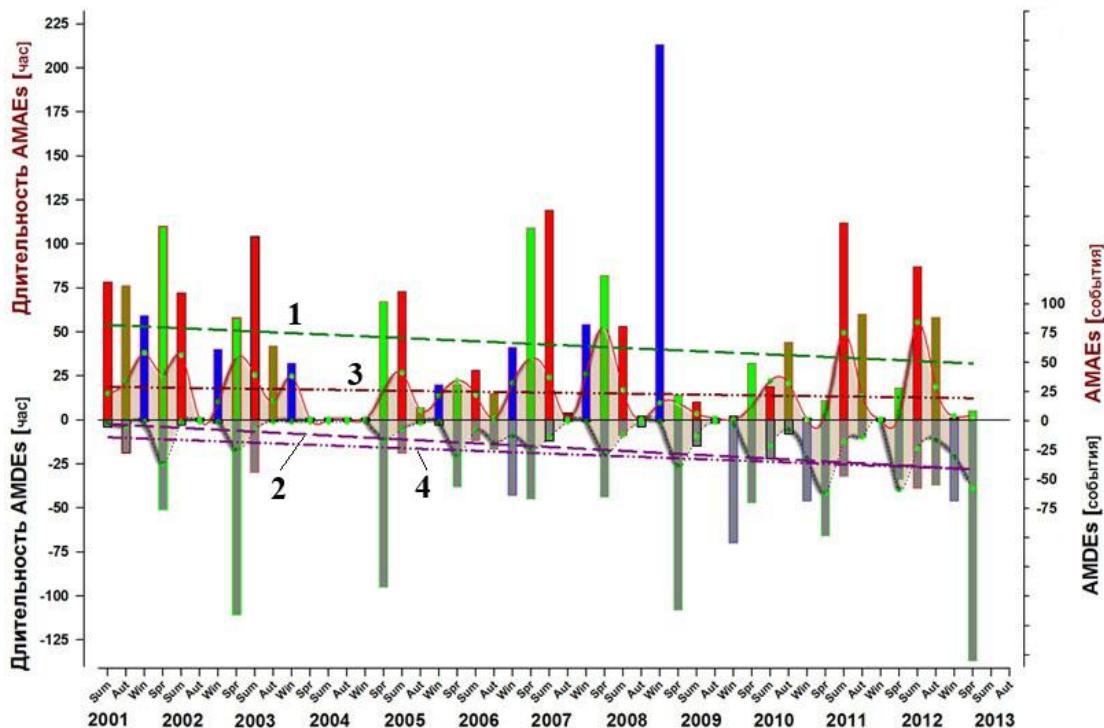


Рис. 63. Сезонная динамика AMDEs и AMEEs в период проведения мониторинга (2001–2013 г.г., синусоидальная выделенная область); длительность событий AMDEs и AMEEs (столбчатая диаграмма; красный цвет – лето, зеленый – весна, темно-желтый – осень, синий – зима); линейная аппроксимация тренда для длительности AMEEs в весенний период времени (зеленая штриховая линия - 1) и AMDEs, в зимний период времени (фиолетовая штриховая линия - 2), для всех случаев AMEEs (коричневая штрихпунктирная с двумя точками - 3) и для всех случаев AMDEs (фиолетовая штрихпунктирная с двумя точками - 4).

В период с 2001 по 2004 г. (рис. 63) для случаев увеличения ртути регистрируются близкие значения (2001 г. – 58, 2002 г. – 56 и 2003 г. – 54 случая соответственно), что говорит об отсутствии для Арктического региона характерной тенденции к уменьшению концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы (рис. 63). Возможно в данном случае проявляется эффект удаленности точки мониторинга на расстояние около 9 км от прибрежной зоны Карского моря. Ход сезонных значений и длительности событий увеличения ртути показывает достаточно однородное распределение. Однако для летних сезонов (2001–2003 г.г.) отмечается умеренная тенденция к возрастанию продолжительности случаев увеличения ртути (13 ч./год). Для всех других рассматриваемых сезонов (весна, осень и зима) отмечается динамично поникающая

тенденция (-55ч./год, -18ч./год и -19ч./год) соответственно. Максимальная длительность случаев увеличения зарегистрирована для весны 2002 г. – 110 часов.

Обращает на себя внимание тот факт, что в весенний период 2002 г. и 2003 г. были зарегистрированы случаи истощения ртути, хотя подобные события не характерны для континентального поведения ЭГР, однако, для этих случаев наблюдается незначительная тенденция к понижению (-16/год). В то же время длительность случаев истощения ртути (2002–2003 г.г.) имеет обратную тенденцию, зафиксировано увеличение количества часов во время этих событий для весеннего периода (60ч./год) соответственно. Максимальная длительность случаев истощения ртути зарегистрирована для весны 2003 г. – 111 часов, а максимальное количество получено для весеннего сезона 2002 г. (37 случаев) (рис. 63).

Для периода 2005–2010 г.г. наблюдается тенденция с интенсивно протекающими процессами истощения ртути, характерная для полярного региона (точка №2 – 2,5 км от побережья Карского моря).

В случае регистрации случаев увеличения ртути для весеннего сезона с 2005 по 2008 г. наблюдается тенденция к росту этих событий (18/год). В то же время, для весны 2008–2010 г.г. была зарегистрирована обратная тенденция, к резкому уменьшению (-33/год) количества этих событий. Максимальное количество случаев увеличения ртути (80 случаев) зафиксировано весной (апрель – май 2008 г.). Это в 1,5 раза больше чем максимальное количество случаев увеличения, рассчитанное для аналогичного периода 2001 г. Следует учесть, что продолжительность событий увеличения ртути для зимнего периода (2005–2008 г.г.) показывает тенденцию к интенсивному увеличению этих значений (65 ч./год). Для 2008 г. была отмечена максимальная длительность случаев увеличения (213 ч.). В зимние сезоны (2009–2010 г.г.) зарегистрировано незначительное увеличение продолжительности случаев увеличения ртути.

Для весенних сезонов 2005–2007 г.г. прослеживается тенденция к росту продолжительности случаев увеличения ртути (21 ч./год) однако с 2008 по 2010 отмечается тенденция на уменьшение (-25/год). В летние сезоны (2005–2007 г.г.) зафиксирована умеренная тенденция к увеличению (23 ч./год), а для 2007–2010 г.г. рассчитана тенденция к интенсивному уменьшению длительности случаев увеличения ртути (-34 ч./год).

Ход среднегодовых значений для весеннего периода 2005–2010 г.г. показывает незначительную тенденцию к росту случаев истощения ртути (3/год). Максимальное количество случаев зарегистрировано весной 2009 г. (39 случая). Необходимо отметить, что в предыдущие годы случаи истощения ртути не регистрировались в зимние периоды времени, однако в 2006 г., для зимнего времени были отмечены случаи истощения ртути (13 случаев, с максимальной длительностью 43 часа для одного из случаев). Также

впервые зафиксированы случаи истощения в осенний сезон 2008 г. (19 случаев). Для летних сезонов отмечается тренд к незначительному росту случаев истощения ртути (3/год).

Данные сезонных значений длительности событий истощения показывают следующую динамику: для весенних сезонов 2005–2008 г.г., и 2009–2010 г.г. отмечается тренд к уменьшению: (-15 ч./год) и (-61 ч./год) соответственно. Подобная динамика к уменьшению значений длительности случаев истощения ртути характерна для летних (-3 ч./год) и осенних (-1 ч./год для периода 2005–2009 г.г.) сезонов соответственно. В то же время, для весны 2009 г. зафиксировано максимальное значение длительности случаев истощения ртути (108 ч.). Однако для весенних сезонов с 2008 по 2009 г. зафиксирован тренд на увеличение значений (64 ч./год).

Обращает на себя внимание, что для данного временного периода с 2005 по 2010 г. в зимние сезоны (2005–2008 г.г.) отмечается интенсивное увеличение длительности случаев увеличения ртути (59 ч./год). Максимальное значение для этого периода более чем в 4 раза превышает по длительности значение полученное для периода 2001–2004 г.г. Также необходимо отметить интенсивное увеличение длительности случаев увеличения ртути (21 ч./год) в осенние сезоны (2008–2010 г.г.).

Для периода времени с лета 2010 г. по весну 2013 г. отмечается тенденция к наиболее интенсивному росту случаев увеличения ртути (23/год) в летние сезоны. В весеннее и осенне время наблюдается тенденция к уменьшению случаев увеличения ртути (-2/год) и (-8/год) соответственно. В зимние сезоны случаи увеличения ртути практически не наблюдались. Максимальное количество случаев увеличения зафиксировано в летний сезон 2012 г. (84 события), но максимальная продолжительность рассчитана для летнего сезона 2011 г. (112 часов).

Для случаев истощения ртути были рассчитаны следующие тренды: для весенних сезонов наблюдается тренд на повышение (8/год), и для 2011 г. рассчитанное максимальное количество случаев истощения (62 случай). Для летних и осенних сезонов 2010–2013 г.г. наблюдается незначительная тенденция к увеличению (4/год) и (4/год) соответственно. В зимние сезоны для случаев истощения ртути не наблюдается каких-либо тенденций, однако, максимальное количество случаев зарегистрировано в 2012 г. (31 случая). Сезонные значения длительности событий истощения ртути показывают следующую динамику: для весенних сезонов наблюдается тенденция к интенсивному повышению (36 ч./год), что является абсолютным максимумом для всего периода мониторинга, максимальное время составило (137 ч.) соответственно для 2013 г. В летние сезоны не наблюдается тенденции к росту, однако для осенних сезонов зафиксирована положительная динамика (13 ч./год) соответственно. Для зимних сезонов не наблюдается

каких-либо тенденций для событий истощения ртути, тем не менее, максимальное время, в течение которого регистрировались эти события в 2010 г. и 2013 г. составило 48 часов (2012 г.).

Для зимних сезонов зафиксирована минимальная длительность эффектов увеличения концентрации ртути (в сравнении с аналогичными периодами 2001–2004 г.г. и 2005–2010 г.г.). Начиная с 2012 г. была зафиксирована тенденция к уменьшению продолжительности по времени процессов увеличения ртути. Однако обращает на себя внимание умеренный рост длительности этих событий в зимние, летние и осенние сезоны. В данном случае, несмотря на значительную вариабельность, наблюдается тенденция к уменьшению концентрации ЭГР, что совпадает с общей тенденцией к понижению концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы, рассчитанной для всего периода мониторинга.

Выход:

Анализ данных показал, что для весеннего сезона 2013 г. зафиксировано самое низкое среднее значение концентрации ЭГР ($0,84 \text{ нг}/\text{м}^3$) за все 13 лет наблюдений. В то же время впервые было отмечено увеличение случаев истощения ртути в зимние сезоны и для рассматриваемого периода (декабрь – февраль 2012–2013 г.г.) получено максимальное значение, (31 случай).

Обращает на себя внимание резкое увеличение длительности случаев истощения ртути (145 час.) в весенний сезон 2013 г., что в 5 раз больше чем для аналогичного периода в 2006 г. (31 час.) и в 10 раз больше, чем было зарегистрировано для периода мониторинга в точке №1 (2001–2004 г.г.).

Данные для периода 2010–2013 г.г. подтверждают тенденцию к смещению процессов истощения ртути в область зимних сезонов, что приводит к появлению дополнительного фактора поступления ртути в различные биообъекты, за счет дополнительного осаждения различных форм ртути на снежный покров. В то же время, особенно в зимние сезоны, начиная с 2010 по 2013 г. отмечается тенденция к росту событий истощения ртути, и возросшая в 8 раз интенсивность этих событий по сравнению с предыдущими годами. Необходимо также отметить тенденцию к увеличению случаев истощения ртути (более чем в 2 раза) в летние и осенние сезоны (2010–2013 г.г.) относительно всего периода мониторинга (2001–2013 г.г.). Подобная динамика ЭГР может вызвать дополнительное как минимум двукратное увеличение поступления ртути в экосистемы российской Арктики.

4.9.5 Сезонная динамика повышенных и пониженных значений ЭГР.

Результаты статистической обработки данных для двух диапазонов значений концентрации ЭГР ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ и $C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$), выполненные для всего периода мониторинга, позволили выделить три области. Для первого периода, с июля 2001 г. до 2004 г., наблюдается тенденция когда количество измерений концентрации атмосферной ртути ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$ – повышенные значения) остаются практически на одном уровне (рис. 64).

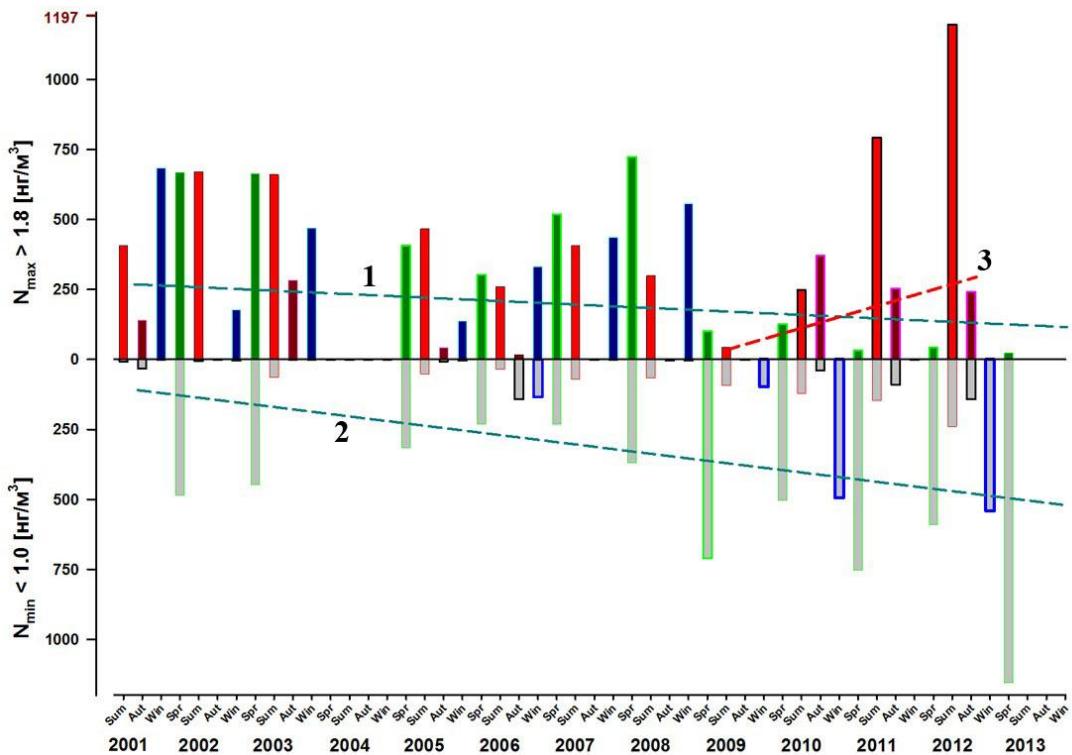


Рис. 64. Сезонная динамика повышенных ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$) и пониженных ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$) значений концентрации ЭГР в период проведения мониторинга (столбчатая диаграмма); количество значений (столбчатая диаграмма; красный цвет – лето, зеленый – весна, темно-красный – осень, синий – зима); линейная аппроксимация тренда для повышенных значений в весенний период времени (зеленая штриховая линия – 1) и пониженных, в зимний период времени (светло-зеленая штриховая линия – 2), и для повышенных в период с 2009 по 2012 г. (красная штриховая линия – 3).

Эта особенность отмечается для весенне-летних сезонов 2002 г. и 2003 г., что характерно для динамики ртути в средних широтах. Однако для зимних сезонов наблюдается тенденция к значительному уменьшению (-85/год) количества повышенных значений ЭГР. Для осенних сезонов прослеживается тенденция к росту количества повышенных значений (72/год), хотя в 2002 г. измерения ЭГР не проводились. Важная сезонная особенность заключается в том, что в зимний период времени не зафиксированы значения ЭГР ($C_{Hg} < 1,01 \text{ нг}/\text{м}^3$ – пониженные значения). Однако для весенних сезонов 2002–2003 г.г. отмечается тенденция к незначительному понижению (-16/год) для

пониженных значений концентрации ЭГР. В то же время незначительное количество значений концентрации ЭГР менее 1,01 нг/м³ зафиксировано в летние и осенние периоды.

Второй и наиболее длительный по времени период мониторинга (2005–2010 г.г.), можно охарактеризовать как более динамичный, чем предыдущий период. Наблюдалось устойчивое увеличение (117/год) количества повышенных значений концентрации ЭГР для весенних периодов 2005–2008 г.г. и в 2008 г. было зарегистрировано наибольшее количество значений (724 повышенных значений). Однако для весенних периодов времени 2008–2010 г.г. наблюдается резкое уменьшение количества случаев с повышенными значениями концентрации ЭГР (-300/год). Динамика для летних периодов 2005–2009 г.г. показывает тенденцию к уменьшению (-80/год) для повышенных значений концентрации ЭГР. Для зимних периодов 2006–2008 г.г. прослеживается тенденция к увеличению (113/год) и для повышенных значений концентрации ЭГР в 2008 г. зафиксировано максимальное значение (556).

В то же время, для пониженных значений концентрации зарегистрирована следующая тенденция: в весенние сезоны 2005–2007 г.г. отмечается уменьшение (-42/год), однако для промежутка времени 2007–2010 г.г. зафиксирован тенденция к росту (116/год). В 2009 г. зарегистрировано максимальное количество (711) значений для всего периода (2005–2010 г.г.). Для летних сезонов 2005–2010 г.г. характерна незначительная тенденция к росту (15/год). Для осенних и зимних сезонов не наблюдается каких-либо характерных тенденций к увеличению или к уменьшению значений концентрации ртути.

Третий период (с 2010 по весну 2013 г.) можно охарактеризовать как наиболее динамичный по отношению ко всему периоду мониторинга. Для повышенных значений концентрации ЭГР основной повышающий тренд для 2010–2013 г.г. связан с регистрацией большого количества значений в летние периоды времени (152/год). В 2012 г. было зарегистрировано максимальное количество значений (1197) полученных для всего периода мониторинга (рис. 64). Подобный интенсивный рост, возможно, связан с тем, что над местом проведения мониторинга прошло вулканическое облако активно действующих в это период времени вулканов Eyjafjallajökull и Grímsvötn (Исландия). Для весенних и осенних периодов отмечается тренд на понижение (-30/год) и (-103/год) соответственно. В зимние периоды времени большие значения концентрации не регистрировались.

Выход:

Необходимо отметить, что для периода (2010–2013 г.г.) отмечается резкое увеличение во время всех сезонов количества данных с пониженными значениями концентрации ЭГР ($C_{Hg} < 1,01$ нг/м³). Зафиксирован повышающий тренд для следующих периодов: для весеннего сезона (184/год), для летнего сезона (28/год), для осеннего сезона

(54/год) и для зимнего сезона (23/год). В весенний сезон 2013 г. для минимальных значений ЭГР зарегистрировано максимальное количество измерений – 1170, что является абсолютным максимумом для всего периода мониторинга, с 2001 по 2013 г. Оценка общей динамики поведения ЭГР в приземном слое атмосферы определяется тем, что зафиксирован понижающий тренд для средних значений концентрации ртути в период проведения мониторинга с 2001 по 2013 г., в тоже время для периода 2010–2013 г.г. отмечается тренд к интенсивному росту пониженных значений ЭГР. Однако для периода времени с 2010 по 2012 г. зафиксирована динамика на увеличение количества повышенных значений ЭГР, которая на общей динамике концентрации ртути не отразилась.

4.9.6. Межгодовая изменчивость концентрации ЭГР.

На рис. 65 представлены среднегодовые и максимальные, средние и минимальные значения концентраций ртути в период наблюдений с 2001 по 2013 г. в п. Амдерма. Средние значения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы составили: 2001 – 2004 г.г. – $1,72 \pm 0,27$ нг/м³; 2005–2010 г.г. – $1,56 \pm 0,21$ нг/м³ и 2010–2013 г.г. – $1,15 \pm 0,11$ нг/м³. Наблюдаемые концентрации элементарной ртути в приземном воздухе в районе п. Амдерма соответствуют глобальным фоновым уровням для арктических регионов (1,51 – 1,71 нг/м³) и наблюдается устойчивая тенденция на уменьшение ЭГР.

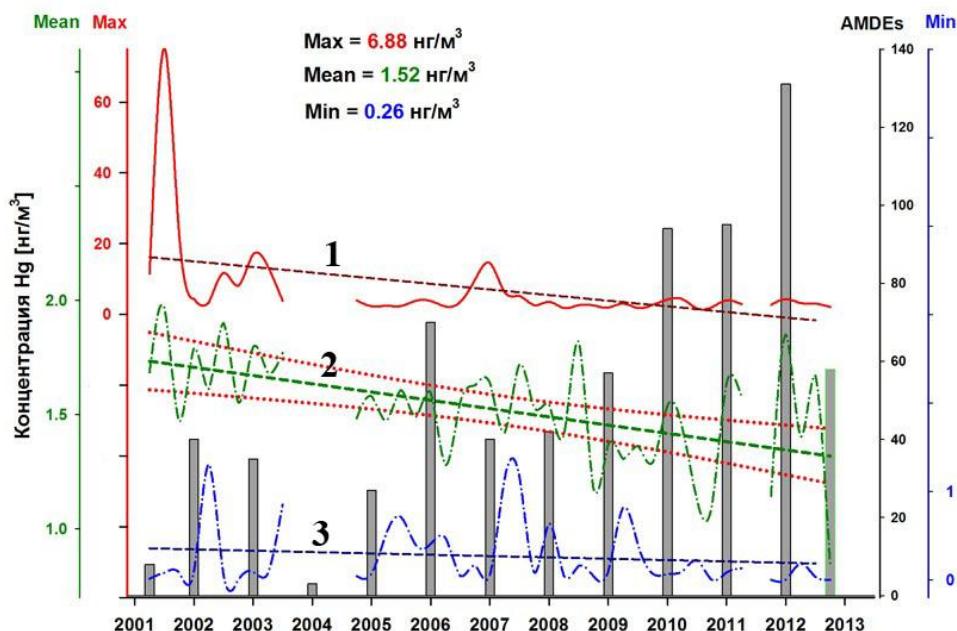


Рис. 65. Среднегодовые (2), максимальные (1) и минимальные (3) годовые значения концентраций ртути в период наблюдений с 2001 по 2013 г. в п. Амдерма; тенденции на понижение концентрации показаны на примере аппроксимации линейных трендов среднегодовых значений; столбчатая диаграмма – количество случаев истощения в год.

Аналогичная тенденция изменения концентрации ртути в атмосфере наблюдалась на полярной станции «Алерт» (Канада) и полярной станции «Барроу» на Аляске. Максимальное значение, зарегистрировано для зимнего периода 2001 г., составило ($75,51 \text{ нг}/\text{м}^3$). Также повышенные значения концентрации ртути относительно всего долговременного периода мониторинга зарегистрированы в летние сезоны, как в 2003 г. ($17,11 \text{ нг}/\text{м}^3$) так и в 2007 г. ($14,51 \text{ нг}/\text{м}^3$). Динамика средних значений концентрации ЭГР показывает устойчивый отрицательный тренд ($-0,4 \text{ нг}/\text{м}^3/\text{период}$) рассчитанный для всего времени проведения мониторинга (2001–2013 г.г.). Динамика минимальных средних значений показывает незначительный отрицательный тренд ($-0,17 \text{ нг}/\text{м}^3/\text{период}$) (Панкратов и др., 2013). На фоне устойчивой тенденции к уменьшению концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы в период активизации событий истощения ртути регистрируется повышение общего количества ртути в снежном покрове. Количество событий истощения атмосферной ртути из года в год возрастает (рассчитан положительный тренд - 84 AMDEs/период), этот говорит о том что, данные процессы, протекающие в приземном слое атмосферы российской Арктики, вызваны климатическими изменениями. Согласно проведенным расчетам максимальное количество случаев истощения ртути было зарегистрировано в 2012 г. (131 случай), но необходимо учесть, что только за весенний период 2013 г. было зарегистрировано 58 случаев истощения с максимальной длительностью по времени, составившей 96 часов. Приходиться констатировать тот факт, что в последние годы резко возросло поступление ртути в различные Арктические экосистемы. Для более полного понимания процессов глобального поступления ртути помимо атмосферного осаждения на подстилающую поверхность необходимо учитывать и вклад речных систем Северного полушария, но эти процессы еще до конца не изучены и представлены только модельными оценками.

4.9.7. Динамика метеорологических параметров

Анализ долговременного ряда значений температуры в приземном слое атмосферы за весь период наблюдений (рис. 66,а) на полярной станции «Амдерма» показал, что положительный тренд характерен как для средних значений температуры ($\Delta T = +0,22^{\circ}\text{C}/\text{год}$), так и для минимальных значений ($\Delta T = +0,04^{\circ}\text{C}/\text{год}$). Это свидетельствует о повышении температуры в приземном слое атмосферы за Северным полярным кругом. Следует отметить повышение температуры в 2012 г., подобная динамика была зарегистрирована только в 2003 г. и в 2008 г.

Однако для максимальных значений температуры наблюдается отрицательный тренд ($\Delta T = -0,18^{\circ}\text{C}/\text{год}$). Анализ временного ряда значений влажности воздуха в приземном слое атмосферы показывает аналогичную тенденцию (рис. 66,б). Наблюдается

положительный тренд для средних значений относительной влажности ($\Delta Rh = +0,5\%/\text{год}$) и еще более интенсивное увеличение минимальных значений ($\Delta Rh = +3,6\%/\text{год}$). В то же время тренд максимальных значений относительной влажности имеет незначительный положительный характер ($\Delta Rh = +0,1\%/\text{год}$).

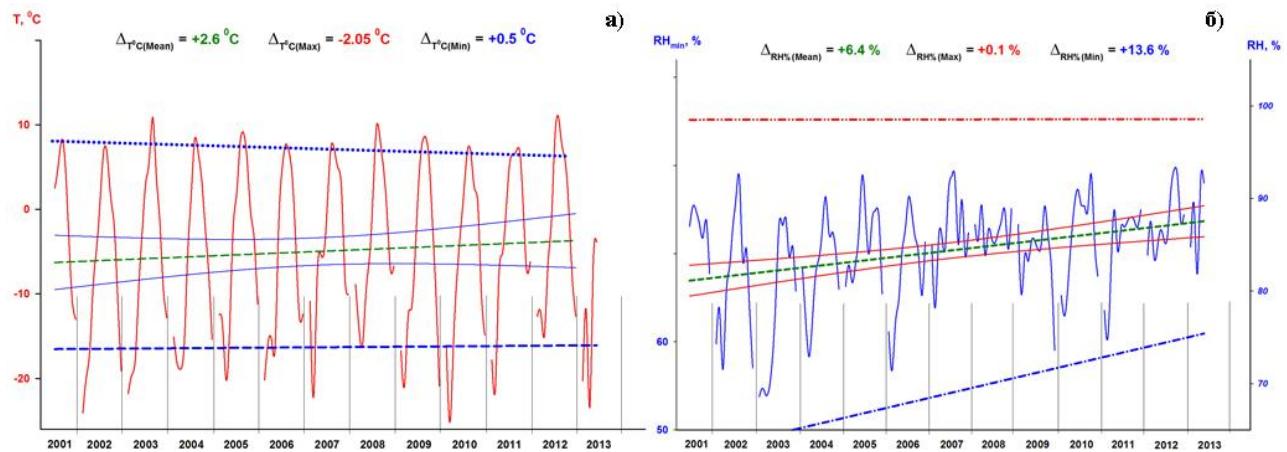


Рис. 66. (а) Временной ряд значений температуры ($T^{\circ}\text{C}$) и (б) влажности (RH%); линейная аппроксимация тренда минимальных значений температуры (штриховые линии) и влажности (штрих-пунктирные линии); линейная аппроксимация тренда максимальных значений температуры (точечная линия) и влажности (штрих-пунктирные линии) для всего периода измерений, с 2001 по 2013 г.

Таким образом, на протяжении всего периода наблюдений количество влаги в воздухе арктических районов увеличивается, что характерно для периодов потепления. Рассчитанные аппроксимации линейных трендов построены для оценки тенденции изменения температуры и относительной влажности в рассматриваемый период времени 2001–2013 г.г.

5. Регистрация повышенных концентраций ЭГР.

5.1. Анализ единичных случаев повышенных значений концентрации.

Траекторное моделирование и вероятностный анализ траекторий позволяют получить предварительные результаты о возможных направлениях и вероятностях атмосферного переноса загрязняющих веществ по истечении некоторого временного промежутка. Это можно представить как модельную оценку ветровой характеристики при перемещении воздушных масс как в случае с прогнозом, так и в случае построения обратной траектории перемещения для выбранной точки и местоположения. Получение и дальнейшее изучение этих атмосферных моделей при помощи построения обратных траекторий необходимо для понимания процессов атмосферного переноса. Изучение распространения стойких загрязняющих веществ (СЗВ), которые привносятся с этими воздушными массами на территорию Арктики.

Для двух случаев (рис. 67) представлен пример результатов расчёта обратных траекторий атмосферного переноса для определенного промежутка времени, когда были зарегистрированы повышенные значения ЭГР.

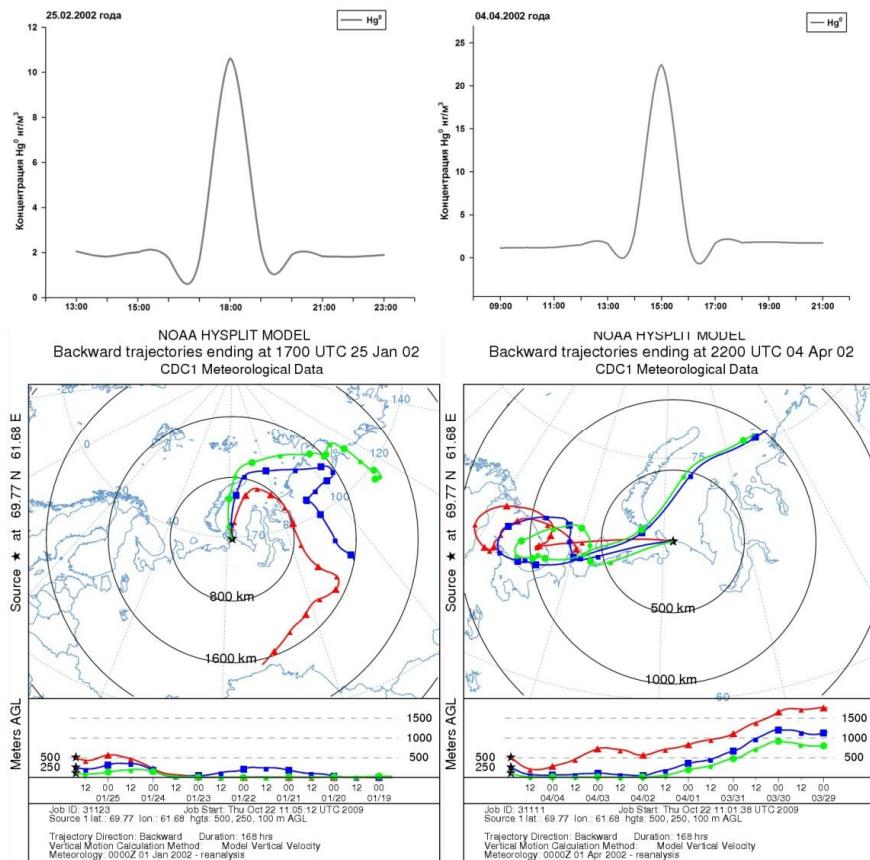


Рис. 67. Регистрация высоких концентраций ЭГР и расчет обратных траекторий для двух случаев, 25 января и 4 апреля 2002 г.

Как видно из рисунка, воздушные массы поступают как с восточного (для случая 25 января 2002 г.), так и с западного направления (для случая 4 апреля 2002 г.). По рассчитанным пространственно-временным траекториям можно предположить, какие предприятия являются возможными источниками поступления ртути в район Югорского п-ова, где располагается точка мониторинга (полярная станция «Амдерма»). Вертикальная шкала указывает высоту участков траекторий в изобарических координатах, где различные участки траектории находятся на разных высотах согласно движению воздушных масс. На востоке потенциальными источниками поступления ртути могут быть как металлургический комбинат, расположенный в районе г. Норильска, так и другие предприятия переработки, в то же время нельзя исключать тепловые электростанции, которые используют в качестве сырья органическое топливо. С западного направления вероятными источниками поступления ртути могут служить промышленные предприятия, расположенные на Кольском полуострове. Необходимо отметить что, построенные траектории не проходят над районами, где была бы возможность дополнительной эмиссии ртути из других, как антропогенных, так и природных источников. В данном примере (рис. 67), обратные траектории построены с разной продолжительностью по времени, до 5–6 суток (Draxler и др., 2002; Rolph и др., 2003). При

траекторном моделировании для этого промежутка времени, можно с достаточно высокой вероятностью определить область, где находится источник ртути. Следует отметить, что увеличение временного промежутка при построении обратных траекторий более 10 суток может вносить уже значительную ошибку при оценке траектории переноса и распределения по высоте.

Регистрации повышенных значений концентраций ЭГР, возможно, является следствием выбросов в атмосферу из антропогенных источников. Этими источниками могут быть предприятия которые расположены как непосредственно за полярным кругом, так и в средних широтах (Pankratov F. и др., 2011). Оценка возможных регионов поступления высоких концентраций элементарной ртути и возможно других антропогенных СЗВ на территорию российской Арктики была сделана на основании метеорологических данных о направлении и скорости ветра. Расчет перемещения воздушных масс можно выполнить, построив обратные траектории, используя on-line сервер NOAA Air Research Laboratory (ARL) – <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT>, метеорологические данные реанализа REANALYSIS CDC1 1948, и модель HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (Draxler & Rolph, 2003; Rolph, 2003)).

Проведение модельных оценок дает возможность получать данных об источниках загрязнения ртутью полярных регионов с высокой долей вероятности, но также в нашем случае предполагает и некоторые ограничения. В проведении таких исследований, как правило используют в качестве трассеров такие газы как на пример CO₂, CH₄. Построение обратных траекторий для полярной станции «Амдерма» показало, что это место очень интересно и репрезентативно в качестве точки, которая находится на границе западного и восточного сектора Арктики.

5.2. Анализ нескольких случаев повышенных значений концентрации ЭГР.

Регистрация циклически повторяющихся повышенных значений концентрации ЭГР, может означать, что были зафиксированы случаи выбросов из антропогенных источников. Тот факт, что в некоторых случаях, повышенные значения регистрируются только в короткий промежуток времени, может говорить о том, что эти поступления можно отнести к выбросам из локальных источников. От промышленных предприятий, находящихся за полярным кругом и в средних широтах, с учетом атмосферного переноса из регионов где они расположены выбросы происходят постоянно, следовательно, высокие значения концентрации ртути должны регистрироваться в течение всего периода мониторинга. Однако, повторяющиеся в одно и то же время повышенные значения ЭГР были зафиксированы только в августе месяце 2002 г. (рис. 68).

Необходимо отметить, что потенциальными источниками ртутной эмиссии в атмосферу могут являться объекты по добыче газа и нефти, расположенные на п-ове Ямал и в районе поселка Варандей. В связи с этим для всех повышенных значений концентраций ЭГР были построены обратные траектории. Как видно на рис. 68,а невозможно с достаточно высокой долей вероятности определить траектории перемещения воздушных масс с учетом построенных обратных траекторий и локализовать область, где находится предполагаемый источник.

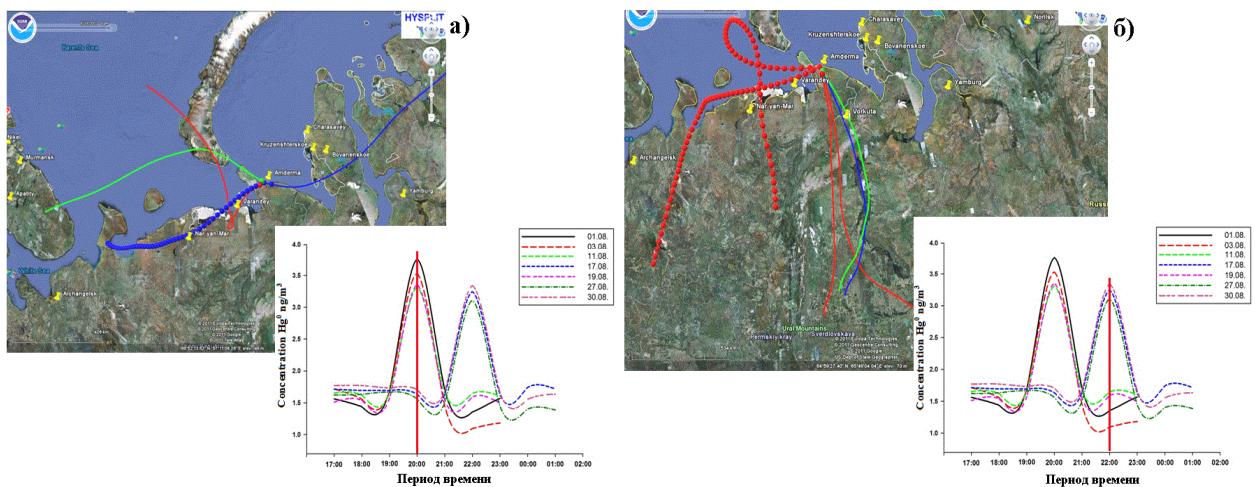


Рис. 68. Повторяющиеся по времени случаи регистрации повышенных значений концентраций ЭГР и расчет обратных траекторий для временного периода с 1 августа по 30 августа 2002 г.: а) 20:00 часов; б) 22 часа.

Однако, для случаев когда регистрировались повышенные концентрации (для 22:00 часов) расчет обратных траекторий показал, что для нескольких эпизодов можно определить область откуда поступали воздушные массы. В то же время, источником повышенных концентраций могут быть вторичные источники загрязнения. Это дает возможность при продолжении работ по мониторингу атмосферной ртути получить более точное представление о путях распространения стойких загрязняющих веществ (СЗВ) на территории российской Арктики. В юго-юго-восточном направлении находится Воркутинский угольный бассейн, где добывается и активно используется в качестве топлива добываемый уголь (рис. 68,б). Во время сжигания ископаемого топлива происходит эмиссия содержащейся в нем ртути, и атмосферные потоки могут переносить ее на большие расстояния. В данном случае можно предположить, что поступление ртути связано с Воркутинским угольным бассейном (Zhang и др. 2002). За счет атмосферного переноса с западного направления возможно поступление ртути, которая образовывается при сжигании нефти и попутного газа на месторождениях в районе п. Варандей (западное направление атмосферного переноса).

5.3 Атмосферный перенос ртути в Северном полушарии.

5.3.1. Атмосферный перенос в Арктике в период с 2010 по 2012 г.

В результате мониторинга атмосферной ртути был получен долговременный ряд значений концентраций за период с 2001 по 2013 г. (рис. 54). Начиная с 2005 г. события истощения ртути происходят каждый год, с конца марта до начала июня, а также в зимние сезоны. По результатам проведенных измерений наименьшая вариабельность значений концентраций ртути в атмосфере была зарегистрирована в осенние сезоны с сентября по декабрь месяцы в течение всего периода наблюдений. За исследуемый период среднегодовая концентрация паров ЭГР понижалась с $1,67 \pm 0,31$ (2001 г.) до $1,33 \pm 0,5$ нг/м³ (2009 г.) и наблюдается устойчивый понижающий тренд. Возможно, подобная динамика является следствием снижения выбросов промышленных предприятий и ограничения использования ртути в промышленном производстве ряда европейских стран.

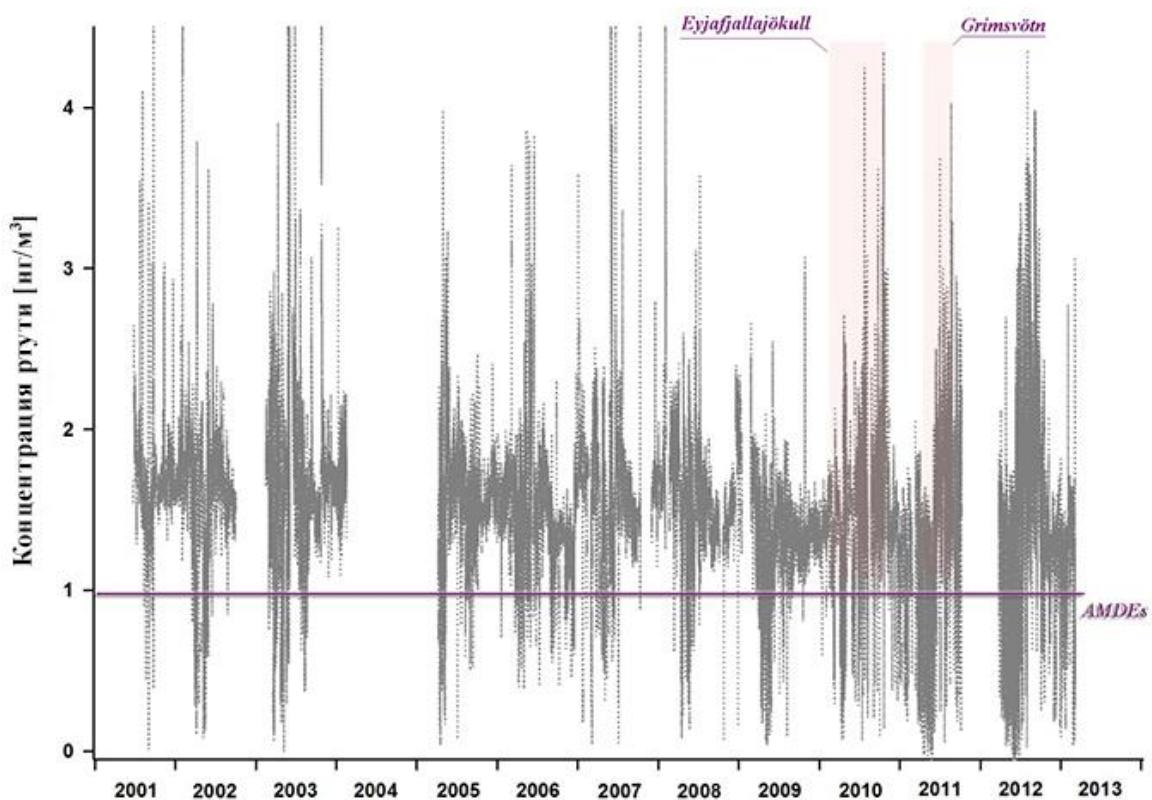


Рис. 69. Долговременный ряд значений (2001-2013 г.г.) концентраций элементарной ртути в приземном слое атмосферы полярной станции «Амдерма». /Красные прямоугольники указывают на период времени активной фазы извержения вулканов Eyjafjallajökull и Grímsvötn. /Фиолетовая линия ограничивает верхний уровень концентрации ртути для случаев AMDEs/.

Начиная с 2010 г. отмечается не характерная динамика поведение ртути в атмосферном воздухе на станции мониторинга в п. Амдерма по сравнению с полученными данными измерений за предыдущие годы. Были зарегистрированы повышенные концентрации ртути в весенне-летний период, и в связи с этим было сделано

предположение, что одной из причин подобного поведения ртути может быть долговременный атмосферный перенос, как из средних широт, так и перенос от источников расположенных в арктических широтах. Одним из таких источников могли быть действующие вулканы, находящиеся в Исландии и один из вулканов (Eyjafjallajökull) в этот период времени находился в активной фазе извержения. На рис. 69 выделена красным прямоугольником часть временного ряда когда происходило извержение вулкана Eyjafjallajökull в 2010 г.

Результаты обработки полученных данных показали, что начиная с 13 апреля по 12 мая 2010 г. значения концентрации ртути были значительно выше ($2.72 \text{ нг}/\text{м}^3$) чем средние многолетние значения для северного полушария ($1.51 \pm 0.43 \text{ нг}/\text{м}^3$) (Jenny A. Fisher и др., 2012). Необходимо также отметить, что извержение вулкана Eyjafjallajökull в 2010 г. по времени совпало с ежегодным процессом истощения ртути, который активизируется с приходом полярной весны, и в этот период времени могли быть зарегистрированы повышенные значения концентрации ртути. Подобное предположение о том, что причиной столь интенсивного по времени повышения концентрации ЭГР могло быть извержение вулкана было основано на том, что в Арктике отсутствуют источники постоянной ртутной эмиссии находящиеся в высоких широтах. Предприятия, которые расположены на Кольском п-ове и Норильский металлургический комбинат являются постоянными антропогенными источниками СЗВ, но в таком случае повышенные значения концентрации должны были регистрироваться в большем постоянством в любые сезоны. Однако до настоящего времени подобного поведения ртути зарегистрировано не было.

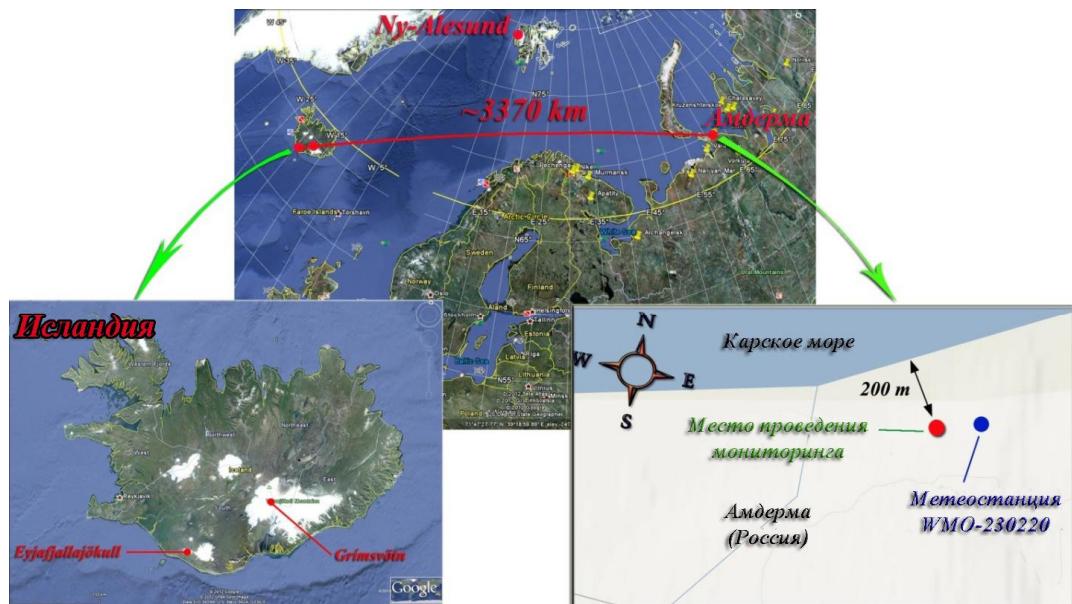


Рис. 70. Географическое расположение полярной станции «Амдерма» на территории российской Арктики (Югорский полуостров) а также ее расположение относительно вулканов (Eyjafjallajökull и Grímsvötn в Исландии) а также расстояние до места проведения мониторинга.

Анализ рассчитанных траекторий переноса воздушных масс (построены обратные траектории для расположенных в Исландии вулканов) показал, что как в середине, так и во второй половине апреля 2010 г. через район, в котором находилась станция мониторинга ртути, прошло облако вулканического пепла (по данным модельных расчетов национальной метеорологической компании «Met Office UK»). Кроме того, подобное поведение повторилось и в 2011 г. во время извержения другого исландского вулкана – Grimsvötn (рис. 70).

5.3.2. Траекторное моделирование с использованием модели HYSPLIT.

Модельные оценки при построении обратных траекторий являются широко используемым инструментом для оценки потенциальных источников загрязнения в процессе атмосферного переноса из средних и южных широт, где могут находиться как природные, так и антропогенные источники ртути. Расчет пространственного распределения атмосферного потока, в различных слоях во время такого перемещения воздушных масс, может позволить выявить возможные пути поступления, а также и регионы, где могут находиться потенциальные источники ртутной эмиссии. Точность при расчете траекторий, как правило, составляет около 20% от длины самой траектории, хотя в некоторых случаях коэффициент может быть и выше (Stohl A. и др., 1998). Для управления процессом моделирования при построении траекторий использовалась метеорологическая база данных с глобальным пространственным разрешением NCEP / NCAR global Present - 1948 (<http://dss.ucar.edu/pub/reanalysis>) (Kalnay на др., 1996.). Каждая траектория была рассчитана для времени, когда было зарегистрировано повышение концентрации ртути на полярной станции «Амдерма». Для упрощения расчетов были построены только три траектории на высоте 500 м, 1500 м и 3000 м. и длительностью до 120 часов (5 дней), для временных промежутков, когда были зарегистрированы самые высокие значения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. В связи с тем, что существует 4 часовая разница между Всемирным координированным временем (UTC) и местным временем в Амдерме (LST), траектории были рассчитаны с учетом этой разницы во времени.

5.4. Эпизоды вулканической деятельности.

5.4.1. Извержение вулкана Eyjafjallajökull

Вершина вулкана Eyjafjallajökull находится на высоте 1670 метров над уровнем моря с диаметром кратера около 4 километров. 20 марта 2010 г. произошло первое мощное извержение, в этот период не было отмечено большого количества выброшенного в атмосферу вулканического пепла достигшего верхних слоев тропосферы (Sigrún

Karlsdóttir, et al., 2011). В период начальной активности извержения вулкана, с 7 по 14 апреля 2010 г., в атмосферу было выброшено большое облако вулканического пепла, высотой до 9.5 км (<http://en.vedur.is/earthquakes-and-volcanism/articles/nr/1852>). С 7 по 14 апреля 2010 г. были отмечены случаи, когда концентрация ртути в приземном слое превысила значение $2 \text{ нг}/\text{м}^3$. Так 10 апреля 2010 г. (08 UTC) - $2.21 \text{ нг}/\text{м}^3$, 13 апреля 2010 г. (10 UTC) - $2.71 \text{ нг}/\text{м}^3$ и 14 апреля 2010 г. (09 UTC) - $2.07 \text{ нг}/\text{м}^3$. Эти значения концентрации являются максимальными, которые были зарегистрированы в период активной фазы извержения вулкана Eyjafjallajökull. Облако вулканического пепла еще не достигло Югорского полуострова, при регистрации вышеупомянутых повышенных концентраций, и, следовательно, зафиксированные эпизоды повышенных значений концентрации ртути в атмосфере были вызваны тем, что ртуть, в этот период времени находилась в основном в газовой фазе.

Для этого периода времени, национальной метеорологической компанией «Met Office UK», были проведены модельные расчеты по перемещению вулканического облака. Необходимо отметить, что в это время были зарегистрированы высокие значения концентрации ртути в приземном слое атмосферы ($\geq 2 \text{ нг}/\text{м}^3$). В это время пепел от вулкана распространялся преимущественно в северо-восточном и юго-восточном направлении, вулканическое облако которое перемещалось в северо-восточном направлении прошло только над скандинавским полуостровом (рис.71 а,б).

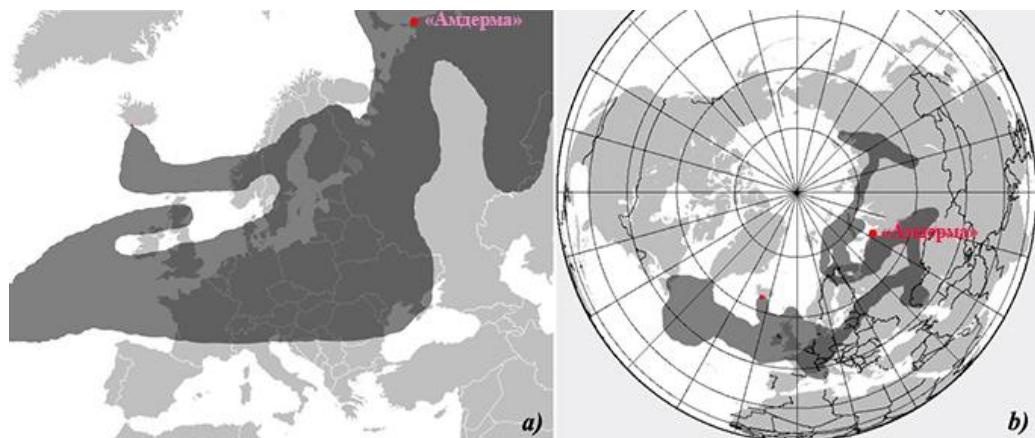


Рис. 71. Модельная оценка атмосферного переноса вулканического пепла во время извержения вулкана Eyjafjallajökull (Iceland, (a) 17 апреля 18:00 UTC, (b) 19 апреля 18:00 UTC. (<http://www.metoffice.gov.uk/aviation/vaac/vaacuk/data>)

С 16 по 19 апреля 2010 г. пепел вулканического облака достиг высоты около 8500 метров над уровнем моря (по данным национальной метеорологической компании «Icelandic Met Office», Исландия). В это время наблюдалось несколько выбросов в атмосферу вулканического пепла до высоты 6 – 7 километров. 21 апреля (10 UTC) наблюдался выброс пепла до высоты 5 километров, и после этого эпизода активность

вулкана до конца месяца была не высокой. Активные процессы извержения были зафиксированы с 3 мая 2010 г., следующий выброс вулканического пепла до высоты более 10 км был зарегистрирован в период с 5 по 6 мая 2010 г. (по данным национальной метеорологической компании «Icelandic Met Office», Исландия). В дальнейшем высота вулканического облака достигла высоты 9 километров, и вулканическое облако переместилось из района полярного Урала на северо-восток и юго-восток (рис. 71,б).

В качестве примера можно использовать модельную оценку атмосферного переноса Лондонского метеорологического центра для периода с 20 мая в 0:00 (UTC) по 21 мая 0:00 (UTC) (рис. 72). Для этого промежутка времени была отмечена область в которой наблюдается высокая концентрация вулканического пепла (область ограниченная красной линией).

Необходимо также отметить, что 13 апреля, и с 17 по 21 апреля на станции глобального мониторинга атмосферы (Zugspitze/Hohenpeissenberg – Германия, высота над уровнем моря 2650 метров), при помощи DWD спектрометра были зарегистрированы повышенные концентрации аэрозольных фракций с размерами частиц > 3 нм. В данном случае была отмечена хорошая корреляция между аэрозольными фракциями и высокими значениями концентрации SO₂, полученными для этого промежутка времени (Flentje и др., 2010).

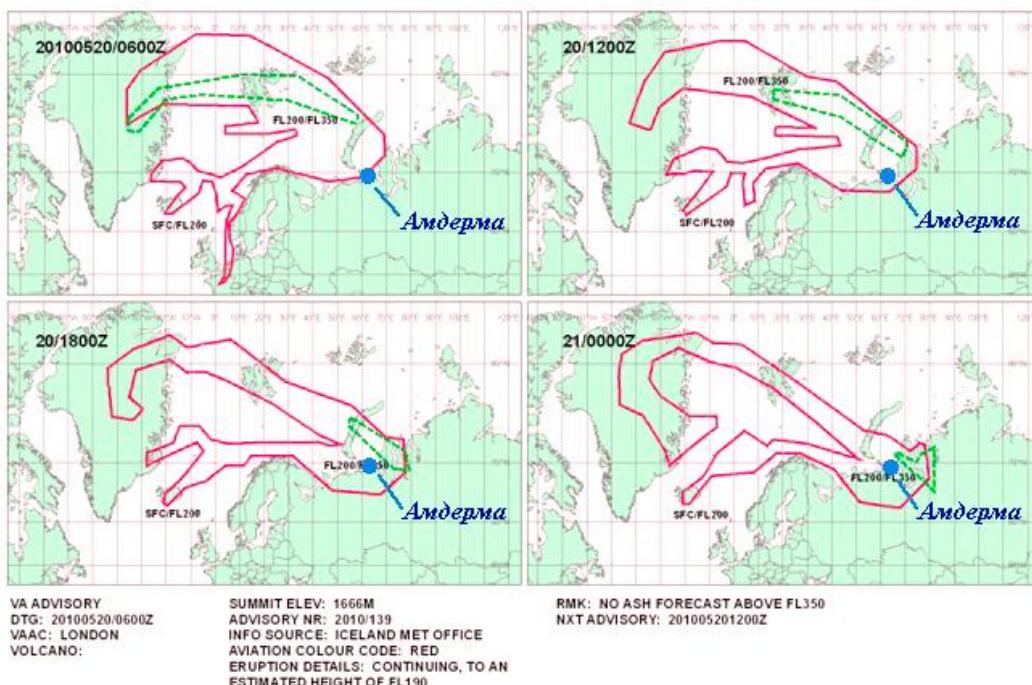


Рис. 72. Модельная оценка переноса вулканического пепла по данным национальной метеорологической компанией «Met Office UK» для периода времени с 20 по 21 мая 2010 г. (http://www.metoffice.gov.uk/aviation/vaac/data/VAG_1274333699.png)

Как видно на рис. 70, прямое кратчайшее расстояние от действующих вулканов в Исландии до места постоянного мониторинга атмосферной ртути (полярная станция «Амдерма») составляет примерно 3370 км. В данном случае необходимо отметить, что большинство циклонов зарождающихся в данном районе (между западной областью Исландии и восточной областью Гренландии) будут перемещаться по более протяженной траектории западных атмосферных переносов и господствующих в этом районе циклонов. 16 апреля 2010 г. (18 UTC) вулканическое облако достигло Югорского п-ова. В этот период времени основное перемещение воздушных масс соответствовало северо-восточному направлению с разворотом впоследствии на юго-запад. Учитывая высоту, на которую был выброшен вулканический пепел, во время активной фазы извержения (7 – 12 км над уровнем моря) произошел атмосферный перенос аэрозольных фракций и находящихся в газовой фазе компонентов извержения к Югорскому п-ову. Арктическая тропосфера характеризуется стабильной стратификацией и минимальным вертикальным перемешиванием на высотах более 5 км присутствуют мощные струйные тропосферные течения, которые с высокой скоростью осуществляют перенос воздушных масс в северном полушарии.

Во время второго эпизода (с 18 по 24 апреля 2010 г.), были также зафиксированы случаи, когда концентрация ртути была выше $2 \text{ нг}/\text{м}^3$. Так 18 апреля 2010 г. (06 UTC), отмечено максимальное значение концентрации для этого временного эпизода - $C_{\text{Hg}} = 2,54 \text{ нг}/\text{м}^3$ (рис. 73). Кроме того, высокие значения концентрации ЭГР были также зарегистрированы 20 апреля 2010 г. (07 UTC) – $2,53 \text{ нг}/\text{м}^3$ и 22 апреля 2010 г. (00 UTC) – $2,25 \text{ нг}/\text{м}^3$. В последующие дни концентрация ЭГР понижалась до значения меньше $2 \text{ нг}/\text{м}^3$, но в последний день данного временного эпизода было вновь зарегистрировано высокое значение концентрации – 24 апреля 2010 г. (09 UTC) – $2,36 \text{ нг}/\text{м}^3$. В следующем, третьем эпизоде (с 6 по 12 мая 2010 г.) были зарегистрированы повышенные значения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Так 6 мая 2010 г. (20 UTC) – $1,78 \text{ нг}/\text{м}^3$, 9 мая 2010 г. (16 UTC) – $1,82 \text{ нг}/\text{м}^3$, 11 мая 2010 г. (08 UTC) – $1,78 \text{ нг}/\text{м}^3$ и 12 мая 2010 г. (14 UTC) – $2,06 \text{ нг}/\text{м}^3$ (рис. 57,а). Можно предположить, что регистрация этих повышенных значений стала следствием трансграничного высотного атмосферного переноса пепла и газовых составляющих в период активной фазы извержения. В июне месяце были зафиксированы два случая, когда концентрация ртути была больше $2 \text{ нг}/\text{м}^3$. Повышенные концентрации зарегистрированы 1 июня 2010 г. (22 UTC) – $2,43 \text{ нг}/\text{м}^3$ и 17 июня 2010 г. (13 UTC) – $2,27 \text{ нг}/\text{м}^3$. Следствием трансграничного атмосферного переноса ртути в тропосфере (находящейся в газовой фазе) является регистрация повышенных значений концентрации в точке проведения мониторинга. Подобный вывод можно сделать как на основании модельных расчетов национальной метеорологической компании «Met Office

UK», так и на основании данных лидарного зондирования национальной метеорологической компании «Iceland Met Office».

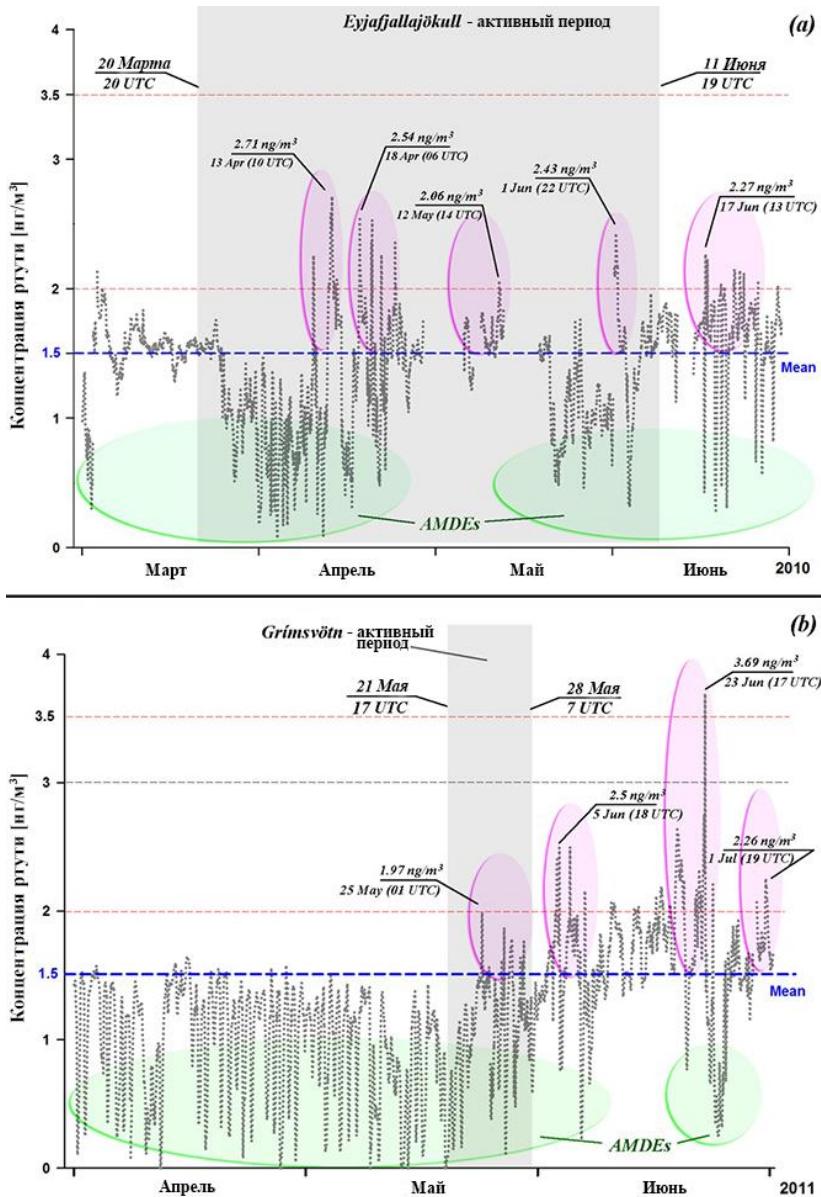


Рис. 73. Результаты мониторинга значений концентрации элементарной ртути на Российской полярной станции «Амдерма» во время извержения вулканов Eyjafjallajökull и Grímsvötn: (а) март-май 2010 г. (б) апрель-июнь 2011 г. / Зеленым овалом отмечен AMDEs. Красным овалом отмечен период времени с высокими значениями концентрации ртути в период извержения вулканов в Исландии/.

По данным этих агентств не было зарегистрировано мощных выбросов вулканического пепла. Следовательно, отсутствуют данные модельных расчетов переноса аэрозольных фракций вулканического происхождения в этот период времени. По результатам модельных расчетов национальной метеорологической компании «Met Office UK», для следующего эпизода с 6 по 12 мая 2010 г. шлейф из аэрозольных частиц и вулканических газов прошел над территорией Гренландии, Северным Ледовитым океаном и северной части Новой Земли. В дальнейшем, двигаясь в южном направлении через

Югорский полуостров, этот шлейф прошел над местом проведения мониторинга атмосферной ртути.

Активность извержения вулкана Eyjafjallajökull пошла на спад и к концу мая месяца зафиксированных выбросов пепла на большие высоты отмечено не было. 14 мая вновь был отмечен мощный выброс вулканического пепла до высоты более 8 км (по данным национальной метеорологической компании «Icelandic Met Office», Исландия), и активная фаза выбросов вулканического пепла продолжалась до 17 мая 2010 г. включительно. В начале июня (с 4 по 6 июня) была зарегистрирована еще одна фаза активности вулкана и 4 июня (14 UTC) облако пепла поднялось до высоты 6 километров. По результатам модельных расчетов национальной метеорологической компании «Met Office UK» для следующих эпизодов (1 июня 2011 г.) и (с 17 по 23 июня 2003 г.), когда регистрировались повышенные концентрации ртути и переноса вулканического пепла от действующего вулкана не фиксировалось. В последующие дни активность вулкана пошла на убыль и 23 июня (9 UTC) была зарегистрирована уже незначительная активность.

Однако, в этих высоких северных широтах отсутствуют как локальные, так и глобальные активные источники антропогенного и биогенного загрязнения. Следовательно вулканическое облако пепла образовавшееся во время извержения вулкана Eyjafjallajökull и перемещаемое преобладающими западными ветрами было единственным источником повышенных значений концентрации ртути (относительно фонового уровня ($1.51 \pm 0.43 \text{ нг}/\text{м}^3$), рассчитанного для всего периода измерения с 2001 по 2013 г.) зарегистрированных станцией фонового мониторинга расположенной на Югорском полуострове (рис. 73,а).

5.4.2. Извержение вулкана Grímsvötn.

Вершина вулкана Grímsvötn находится на высоте 1725 м над уровнем моря, длина кальдеры составляет около двух километров. По данным наблюдений национальной метеорологической компании «Icelandic Met office» извержение вулкана Grímsvötn началось 21 мая 2011 г. (17 UTC), и к 21 UTC вулканическое облако пепла поднялось на высоту около 20000 м. 23 мая 2011 г. (19 UTC) вулканическое облако поднималось на высоту от 5000 до 9000 м над уровнем моря с перемещением в южном направлении под воздействием сильного северного ветра. 25 мая 2011 г. (21 UTC) облако пепла достигло высоты около 5000 м и на следующие сутки, 26 мая 2011 г. (02 UTC) вулканическое облако достигло высоты около 12000 м, а затем медленно спадало в последующие сутки и к 28 мая 2011 г. активная фаза извержения вулкана окончательно прекратилась (Sigrún и др., 2011).

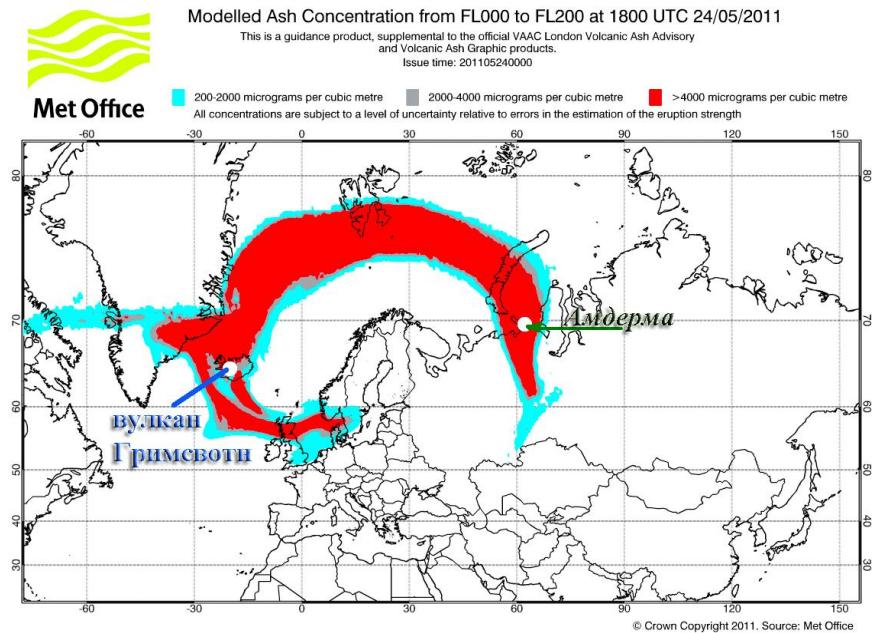


Рис. 74. Модельная оценка переноса вулканического облака по данным Met Office UK, рассчитанная для 24 мая 2011 г. (<http://www.metoffice.gov.uk/volcano/public/>)

По результатам модельных расчетов национальной метеорологической компании «Met Office UK», с 23 по 25 мая 2011 г. наибольшее количество аэрозольных фракций вулканического пепла прошли над Югорским п-овом и северной частью Полярного Урала на высоте 200 м над уровнем моря, и продолжили дальнейшее перемещение в северо-восточном направлении (рис. 74). В этот период времени, с 23–25 мая 2011 г. полярная станция «Амдерма» находилась на пути переноса вулканического облака.

Вулканический пепел, который образовался в результате извержения вулкана Grímsvötn, распространился от Исландии вдоль восточного берега Гренландии и, пройдя над Северным и Баренцевым морем, достиг Новой земли и Северного Урала. Облако из дыма и пепла во время извержения поднялось на высоту около 20 км и к 24 мая достигло Югорского полуострова, где находится место постоянного мониторинга атмосферной ртути (рис. 74).

Территории, над которыми прошел этот шлейф из вулканического пепла не располагают локальными источниками ртути (отсутствуют промышленные объекты) поэтому зарегистрированные повышенные концентрации ртути в атмосфере являются следствием процесса извержения вулкана (Pankratov F. и др, 2012). В последующие сутки пепел и аэрозольные фракции вулканического выброса перемещались в северо-восточном направлении с разворотом вектора переноса в юго-западном направлении. В тоже время, после 26 мая 2011 г. все высокие значения концентрации ртути были отмечены при отсутствии переноса облака из вулканического пепла над территорией Югорского полуострова. Необходимо отметить, что период времени январь-июль 2011 г. можно рассматривать как период активного проявления случаев истощения ртути (Pankratov и

др., 2010), весной этого года было зарегистрировано 9 случаев, когда концентрация ртути в приземном слое атмосферы уменьшалась до значения $0,1 \text{ нг}/\text{м}^3$ (рис. 73,b) (зеленый овал).

Можно предположить, что регистрация повышенных концентраций ртути в период полярной весны показывает, что подобный эффект может быть связан только с поступлением большого количества ртути от мощного источника которым может являться вулкан находящийся в активной фазе извержения.

Продолжительность времени, в течение которой отмечались повышенные значения концентрации можно считать равной 5 суткам, начиная с момента начала регистрации высоких концентраций 25 мая 2011 г. (01 UTC) - $1.97 \text{ нг}/\text{м}^3$ и заканчивая значением, зарегистрированным 30 мая 2011 г. (15 UTC) - $1.77 \text{ нг}/\text{м}^3$. Полученные значения концентрации ЭГР можно рассматривать как повышенные если учесть, что среднее значение концентрации атмосферной ртути составляет $1.51 \pm 0.43 \text{ нг}/\text{м}^3$, рассчитанное для всего периода измерения с 2001 по 2012 г. В последующие дни, начиная с 4 июня 2011 г., регистрация высоких концентраций ртути связана в основном с трансграничным атмосферным переносом ртути преимущественно в газовой фазе (не наблюдался перенос вулканического пепла). Начиная с 4 июня 2011 г. (21 UTC) – $2,48 \text{ нг}/\text{м}^3$, 5 июня 2011 г. (18 UTC) – $2,5 \text{ нг}/\text{м}^3$, 7 июня 2011 г. (19 UTC) – $2,13 \text{ нг}/\text{м}^3$, 11 июня 2011 г. (14 UTC) – $2,06 \text{ нг}/\text{м}^3$, 14 июня 2011 г. (07:00 UTC) – $2,02 \text{ нг}/\text{м}^3$, 17 июня 2011 г. (23:00 UTC) – $2,19 \text{ нг}/\text{м}^3$, 20 июня 2011 г. (00 UTC) – $2,63 \text{ нг}/\text{м}^3$ и самая высокая концентрация была зарегистрирована 23 июня 2011 г. (17 UTC) – $3,69 \text{ нг}/\text{м}^3$ (рис. 73,b.).

5.4.3. Траекторное моделирование в период извержения вулканов.

Движение облаков вулканического пепла в течение нескольких дней, когда регистрировались высокие концентрации ртути в приземном слое атмосферы можно рассмотреть на примерах траекторного моделирования, выполненного национальной метеорологической компанией «Met Office UK».

Перемещение облака пепла с высокой концентрацией вулканической частиц пыли и песка (отмечено красным контуром) достигло полярной станции «Амдерма» 24 мая 2011 г. в 06:00 UTC (рис. 75 и в 18:00 (UTC)) шлейф с высоким содержанием пепла расположился над Югорским полуостровом. Следует отметить, что 25 мая 2011 г. были зафиксированы повышенные значения концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. В последующие дни, начиная с 4 июня 2011 г., регистрация высоких концентраций ртути связана с дальним атмосферным переносом ртути преимущественно в газовой фазе (Pankratov F. и др., 2013). Анализ построенных обратных траекторий показал, что выбросы

при извержении вулкана Eyjafjallajökull могли повлиять на увеличение концентрации ртути в приземном слое атмосферы.

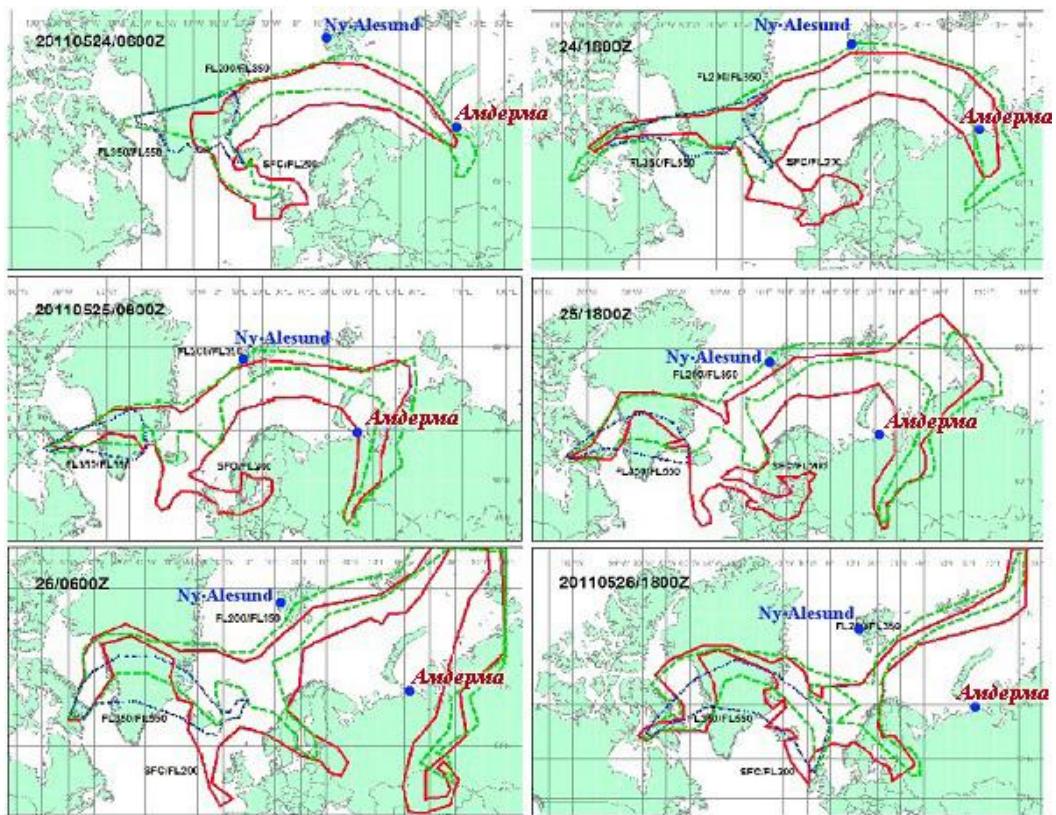


Рис. 75. Модельная оценка перемещения вулканического облака в период с 24 мая по 26 мая 2011 г., по данным национальной метеорологической компании «Met Office UK» (<http://www.metoffice.gov.uk/aviation/vaac/vaacukvag/html>)

Необходимо отметить, что обратные траектории были рассчитаны для периода времени, когда вулкан находился в активной фазе извержения. Обратные траектории были рассчитаны для трех случаев, когда регистрировались повышенные значения концентрации ртути в приземном слое ($C_{Hg} > 1,81 \text{ нг}/\text{м}^3$), (13, 18 апреля и 1 июня 2010 г.). Траектории рассчитывались для вертикального профиля с высотами 500 и 3000 метров над уровнем моря. Продолжительность расчетного времени для всех случаев составила 120 часов. При построении обратных траекторий для расчетных дней (13, 18 апреля и 1 июня 2010 г.) отмечается поступлением воздушных масс с больших высот (от 1000 до 6000 метров) и это характерно для дальнего атмосферного переноса (рис. 76,а). Обратные траектории для периода времени, когда происходило извержение вулкана Grímsvötn, рассчитывались для трех уровней вертикального профиля, высота 500, 1500 и 3000 м над уровнем моря. Продолжительность расчетного времени для всех случаев построения траекторий составила 120 часов. Атмосферный перенос для 25 мая характерен перемещением воздушных масс в средней тропосфере на высотах от 1000 до 5000 метров над уровнем моря. Движение воздушных потоков для всех случаев, для которых

построены обратные траектории в июне 2011 г. отличаются по высотному профилю, с высотами до 2500 метров над уровнем моря который в данном случае характерен для глобального перемещения атмосферного фронта в средних слоях тропосфера (рис. 76,b).

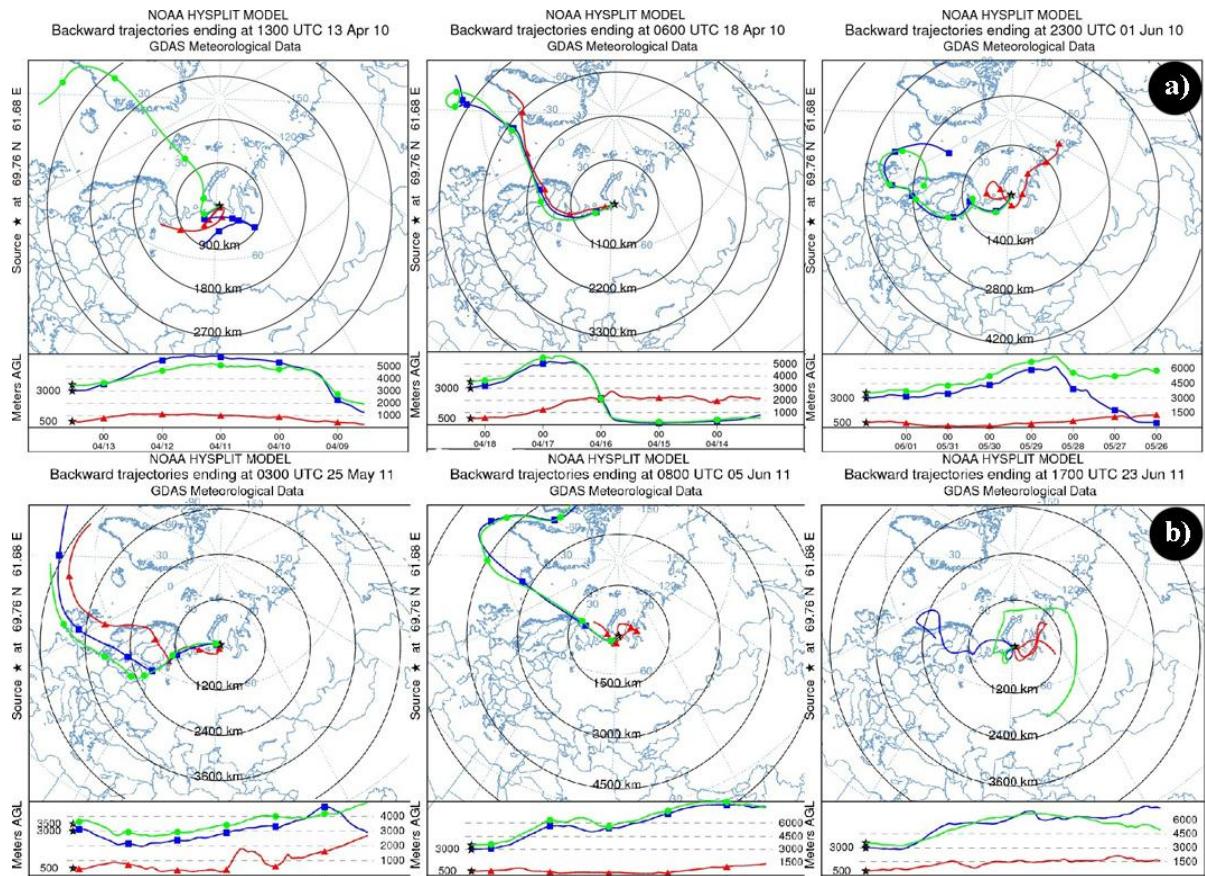


Рис. 76. Обратные траектории (рассчитанные с использованием модели NOAA HYSPLIT) для потоков приходящих на полярную станцию «Амдерма» для (а) 13, 18 апреля и 1 июня 2010 г. и (б) 25 мая и 5, 23 июня 2011 г. в период извержения вулканов (а) Eyjafjallajökull и (б) Grímsvötn.

В результате построения обратных траекторий было подтверждено предположение, что во время регистрации высоких концентраций ЭГР атмосферный перенос был с северо-западного направления, где находился действующий вулкан Grímsvötn. Для случая 23 июня (17:00 UTC) можно предположить, что атмосферный поток, в котором ртуть находилась в газовой фазе, обогнул Новую Землю и подошел к Югорскому полуострову с северо-восточного направления. Подобная траектория перемещения воздушных масс основана на модельных оценках национальной метеорологической компании «Met Office UK».

В результате анализа построенных обратных траекторий, было подтверждено предположение, что во время регистрации высоких концентраций ЭГР атмосферный перенос наблюдался преимущественно с северо-западного направления, где находился действующий вулкан Grímsvötn. Основываясь на этом предположении можно подтвердить на основании результатов исследований других исследователей, что вулканы служат

основными природными источниками поступления ртути, как во время активных фаз извержения, так и в период дегазации, когда отсутствует интенсивный выброс вулканических пород. Учитывая, что действующие вулканы, такие как Eyjafjallajökull и Grímsvötn (Исландия), являются постоянными источниками поступления ртути за полярным кругом северного полушария то, используя полученные данные о концентрации ртути в период извержения можно на основе математических моделей, рассчитать поступление ртути в экосистему Арктики в северном полушарии.

5.4.4. Анализ данных долговременного мониторинга с 2001 по 2013 г.

Проведенные исследования показали, что в течение 2001–2013 г.г., за исключением последних 3-х лет (2010–2012 г.г.) продолжает наблюдаться характерная тенденция на снижение концентрации ртути в атмосферном воздухе (рис. 77, аппроксимация линейного тренда - *a*). Среднее значение концентрация с учетом всего периода наблюдений составило $1,51 \pm 0,41$ нг/м³. В 2010–2013 г.г., увеличилось количество случаев с высокой концентрацией ртути, и наблюдалась ее значительная вариабельность, хотя в течение 2001 – 2009 г.г. преобладает устойчивая тенденция к снижению ее концентрации в приземном слое атмосферы. Среднее значение $1,67 \pm 0,3$ для 2001 г. и $1,32 \text{ нг}/\text{м}^3 \pm 0,3$ $\text{нг}/\text{м}^3$ для 2009 г. соответственно.

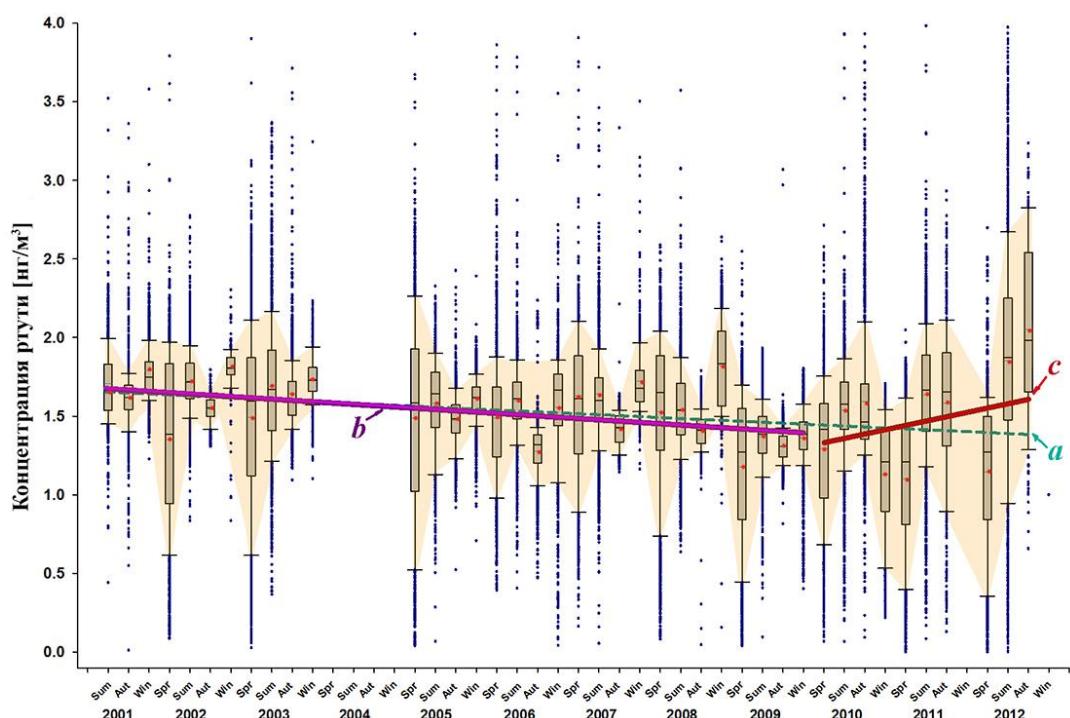


Рис. 77. Сезонная вариабельность ЭГР для периода мониторинга (2001–2012 г.г.) в приземном слое атмосферы на полярной станции «Амдерма»; рассчитаны линейные тренды (средние значения за сезон) для периодов: (а) 2001–2013 г.г., (б) 2001–2009 г.г., и (с) 2010–2012 г.г.

За этот период измерений с 2001 по 2009 г. была отмечена отрицательная динамика (-0,35 нг/м³) концентрации ртути в атмосфере (рис. 77, аппроксимация линейного тренда - b).

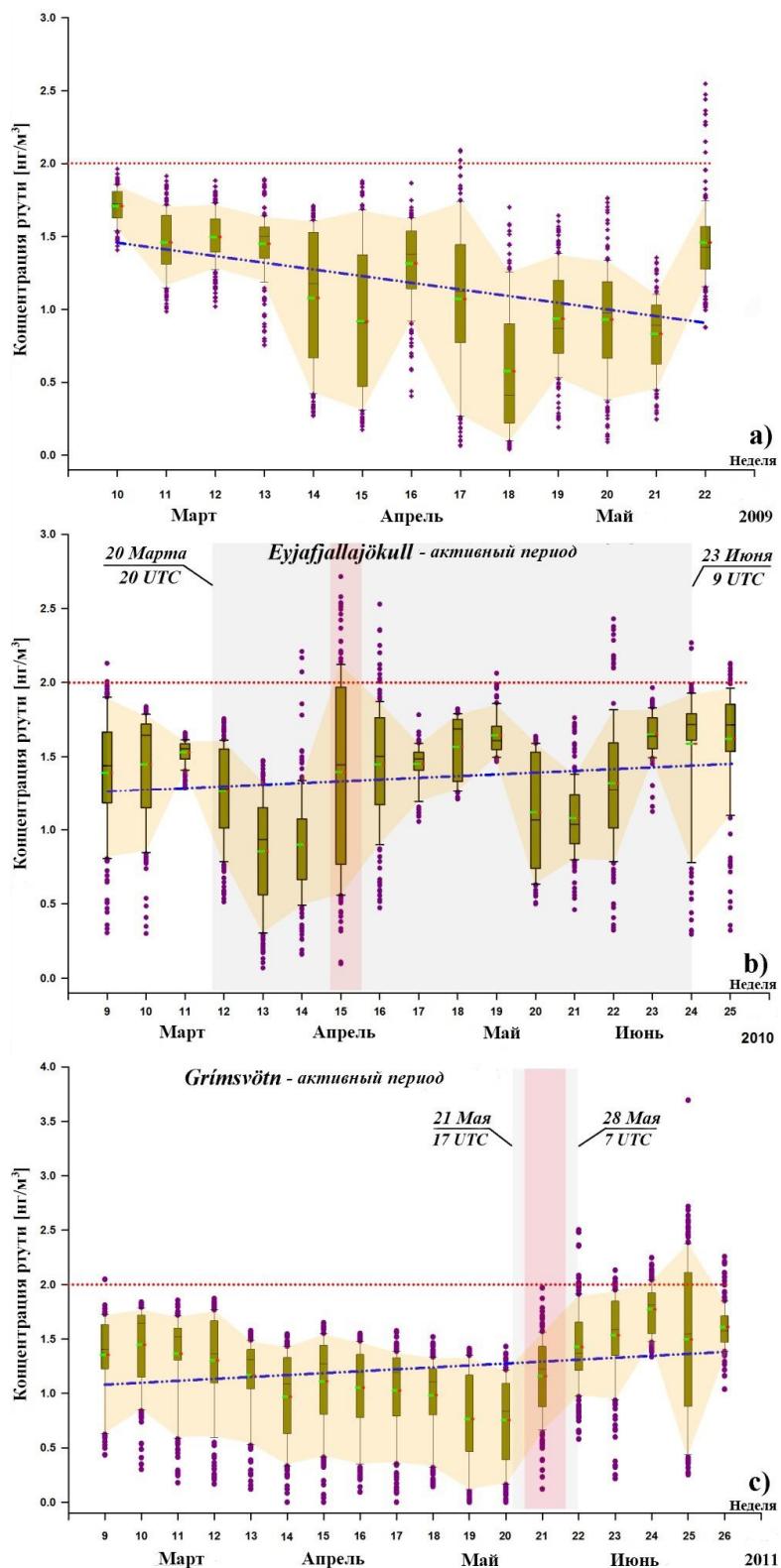


Рис. 78. (а) Динамика поведения элементарной ртути: (а) для периода весна-лето март-июнь в 2009 г., (б) 2010 г., и (с) март-июнь 2011 г. в период активного извержения вулканов (б) Eyjafjallajökull и (с) Grímsvötn /серый прямоугольник/ и для периода времени, когда атмосферный перенос способствовал прохождению облака вулканического пепла над Югорским полуостровом/красные прямоугольники/.

В тоже время, за последние 3 года (2010–2012 г.г.) наблюдается значительная положительная динамика и высокая вариабельность в приземном слое атмосферы (рис. 77, аппроксимация линейного тренда - *c*), в среднем $1,43 \pm 0,41$ (2010 г.) и $1,55 \text{ нг}/\text{м}^3 \pm 0,71$ $\text{нг}/\text{м}^3$ в 2012 г., соответственно. Для этого периода времени была зарегистрирована положительная динамика ($+0,12 \text{ нг}/\text{м}^3$). Отметим, что столь значительное увеличение концентрации ртути на станции «Амдерма» было зарегистрировано впервые и, кроме того, такая положительная динамика ртути не характерна для полярного региона. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание, что в 2010 г. произошло извержение вулкана Eyjafjallajökull, а в 2011 г. - Grímsvötn (Исландия).

По ряду наблюдений и рассчитанной модели переноса атмосферных потоков из района острова Исландия можно предположить, что вулканические облака прошли над районом, где проводиться мониторинг атмосферной ртути. Зарегистрированные высокие концентрации ртути на полярной станции «Амдерма» является результатом дальнего атмосферного переноса вулканических облаков (состоящей из газов и аэрозолей) в полярные регионы российской Арктики. Временные периоды во время активной фазы извержения вулканов Eyjafjallajökull и Grímsvötn были детально изучены и получены следующие результаты.

По результатам обработки данных, для периода март-май (2009–2012 г.г.), необходимо отметить особенность в динамике поведения ртути, зарегистрированы очень низкие концентрации ($0,11 \text{ нг}/\text{м}^3$). Однако, в то же время наблюдается и положительная динамика, эта тенденция показана относительно двух лет, $-0,66 \text{ нг}/\text{м}^3$ в 2009 г. против $+0,21 \text{ нг}/\text{м}^3$ для 2010 г. (рис. 78, а).

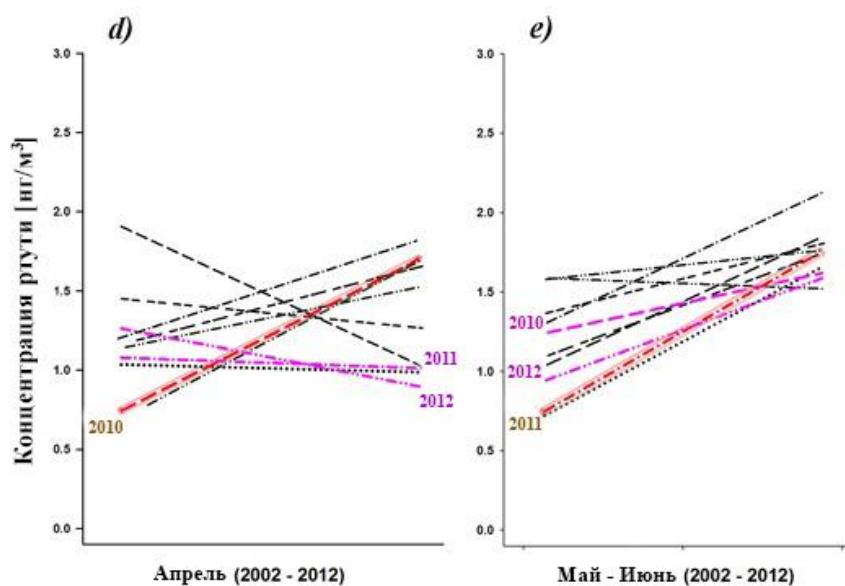


Рис.79. Аппроксимация линейных трендов среднемесячных значений концентрации ртути, для временных периодов, соответствующих активной фазе извержения вулканов в Исландии.

В целом, в весенне время существует общая тенденция к повышению концентрации ртути в приземном слое атмосферы, но с 2005 г. до 2008 г. такой динамики не наблюдалось. Следует отметить, что в период с апреля по май 2010 г. (рис. 78, б) наблюдалась высокая вариабельность концентрации ртути $\pm 0,52 \text{ нг}/\text{м}^3$. Анализ данных, проведенный за период с 2010 по 2012 г. показал, что для апреля 2010 г. был зарегистрирован наибольший положительный тренд ($+0,92 \text{ нг}/\text{месяц}$) (схожая динамика наблюдалась в 2005 г.), в то же время наибольший отрицательный тренд ($-0,88 \text{ нг}/\text{месяц}$) был отмечен для 2003 г. (рис. 79,д). Однако, с мая по июнь 2011 г. было зарегистрировано увеличение концентрации ртути, и положительная тенденция для этого периода времени составила $+1,01 \text{ нг}/\text{период}$ (самый высокий показатель за многолетний период наблюдений) (рис. 79,е). Также наблюдалась высокая вариабельность $\pm 0,53 \text{ нг}/\text{м}^3$ и наибольший отрицательный тренд ($-0,11 \text{ нг}/\text{период}$) был рассчитан для 2006 г. (рис. 79,е).

Можно предположить, что наблюдаемое повышение уровня концентрации ртути на полярной станции «Амдерма» для периода времени с апреля по май 2010 г. является результатом дальнего атмосферного переноса различных компонентов вулканического происхождения. При этом ртуть может находиться как в газообразном состоянии, так и осажденной на твердых частицах, которые были образованы в период активной фазы извержения вулкана Eyjafjallajökull (рис. 78,б). Увеличение концентрации ртути с мая по июнь 2011 г. также является следствием дальнего атмосферного переноса вулканического облака во время извержения вулкана Grímsvötn (рис. 78,с). Полученные результаты показывают, что в период долговременного мониторинга было зарегистрировано влияние извержения вулканов Eyjafjallajökull и Grímsvötn (Исландия) на повышение концентрации ЭГР в приземном слое атмосферы. Эти данные также позволяют предположить, что эти вулканы являются природными источниками поступления ртути, как во время активной фазы извержения, так и во время периодов дегазации, когда не наблюдается выбросов лавы.

Для периодов времени, когда регистрировались повышенные концентрации, были построены обратные траектории, что дает возможность определить происхождение воздушных потоков приходящих к месту измерения атмосферной ртути. Рассчитанные обратные траектории показывают, что источником поступления ртути в полярную область российской Арктики и регистрация высоких концентраций могут являться действующие вулканы в Исландии. Модельные оценки атмосферного переноса на основе карт национальной метеорологической компании «Met Office UK» показали, что облако вулканического пепла как в случае извержения вулкана Eyjafjallajökull так и в случае извержения вулкана Grímsvötn проходит над территорией Югорского полуострова. Следовательно, осажденная на частицах аэрозоля привнесенная ртуть может повлиять на

увеличение концентрации как в конкретном месте измерения (полярная станция «Амдерма») так и в целом за полярным кругом северного полушария. На построенных графиках долговременных временных рядов отмечены периоды времени, когда были зарегистрированы высокие концентрации атмосферной ртути в приземном слое атмосферы на полярной станции «Амдерма». Однако в эти периоды времени (полярная весна) характерны регистрации пониженных значений концентраций ртути в атмосфере (случаи AMDEs). Поэтому можно говорить о том, что наличие высоких концентраций ртути не характерное для этого времени года, и интенсивная эмиссия ртути в этот Арктический район определяются глобальным атмосферным переносом.

Поступление в Арктический регион различных форм ртути, в период извержения вулканов Eyjafjallajökull and Grímsvötn (Iceland), происходило как за счет фракции ртути осажденной на аэрозольных частицах, так и за счет ртути находящейся в газовой фазе. Для получения более точной информации о динамике атмосферной ртути в Арктических областях северного полушария необходимо продолжить проведение комплексных исследований ртути во всех ее различных формах и нахождении ее в разнообразных биологических объектах Арктической экосистемы.

Выводы и заключение

- 1.** По данным многолетнего мониторинга (2001–2013 г.г.) в российской Арктике зафиксирована устойчивая тенденция к понижению концентрации ртути в приземном слое атмосферы с $\text{CHg} = 1,65 \pm 1,91 \text{ нг}/\text{м}^3$ до $\text{CHg} = 1,38 \pm 0,84 \text{ нг}/\text{м}^3$. Подобная тенденция характерна и для двух других международных полярных станций в Арктике «Алерт» (Канада) и «Ню Олесунн» (Норвегия).
- 2.** Установлено, что процессы истощения ртути активно протекают в ограниченной области вдоль береговой линии арктических морей. Наиболее интенсивные процессы вывода ртути из приземного слоя атмосферы наблюдаются близи береговой черты Карского моря (порядка 200 м, для периода мониторинга 2010–2013 г.г.). Зафиксировано двукратное увеличение количества случаев с пониженными значениями концентрации для весенних сезонов с 23,2% до 40,4%, а для зимних сезонов отмечено более чем 10 кратное увеличение случаев истощения – с 0,2% до 26,9%.
- 3.** В период летнего солнцестояния происходит интенсивное перемешивание приземных слоев атмосферы, что приводит к практическому отсутствию случаев истощения элементарной газообразной ртути. Диапазон значений концентрации ртути в этот период составляет от 1,32 до 2,23 $\text{нг}/\text{м}^3$.
- 4.** Применение метода траекторного моделирования с расчетом обратных траекторий (модель NOAA HYSPLIT) впервые позволило, для полярной станции «Амдерма»

зафиксировать влияние дальнего атмосферного переноса в условиях интенсивной вулканической деятельности в Исландии (2010-2011 г.г.). Значение концентрации атмосферной ртути за этот период времени возрастало примерно в 1,2–2 раза (2010 г. – $C_{Hg} = 1,81 - 2,75 \text{ нг}/\text{м}^3$, в 2011 г. – $C_{Hg} = 1,97 - 3,69 \text{ нг}/\text{м}^3$) по сравнению со средними значениями за предыдущие периоды мониторинга.

Необходимо отметить, что:

- Используя полученные результаты, можно будет в дальнейшем оценить интенсивность осаждения ртути, находящейся в приземном слое атмосферы, в различные периоды времени, на подстилающую поверхность и, на основе модельных расчетов предположить, сколько ртути во всех её формах может поступить в арктические экосистемы.
- Полученные результаты измерений можно использовать для оценки поступления различных форм органической ртути по пищевым цепочкам в организмы животных, начиная с момента попадания ртути в водные и сухопутные среды и до концентрации в организме хищных животных.
- Проведение дальнейших исследований на полярной станции «Амдерма», даст возможность оперативно получать данные, в реальном режиме времени, о концентрации ртути в приземном слое атмосферы. Полярная станция «Амдерма» является на данный момент единственной точкой мониторинга атмосферной ртути в российской Арктике и одной из трех международных станций долговременного мониторинга в Северном полушарии.

7. Приложение.

Временной период 2001-2004 г.г.

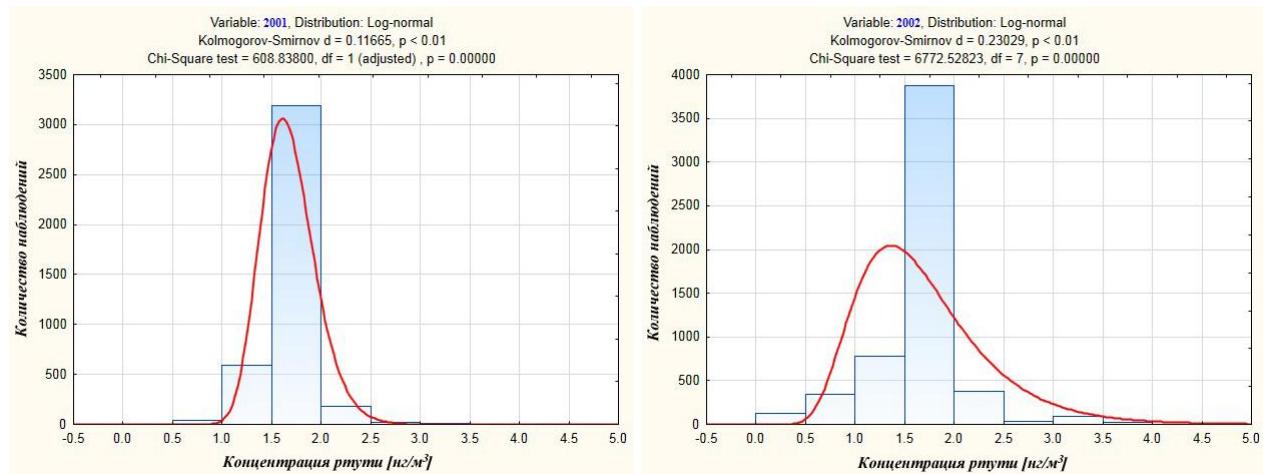


Рис. 80. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2001 г. - Общее количество значений: 4056, $C_{\text{mean}} = 1.683 \pm 0.14 \text{ нг/м}^3$; 2002 г. - Общее количество значений: 5694, $C_{\text{mean}} = 1.731 \pm 2.69 \text{ нг/м}^3$.

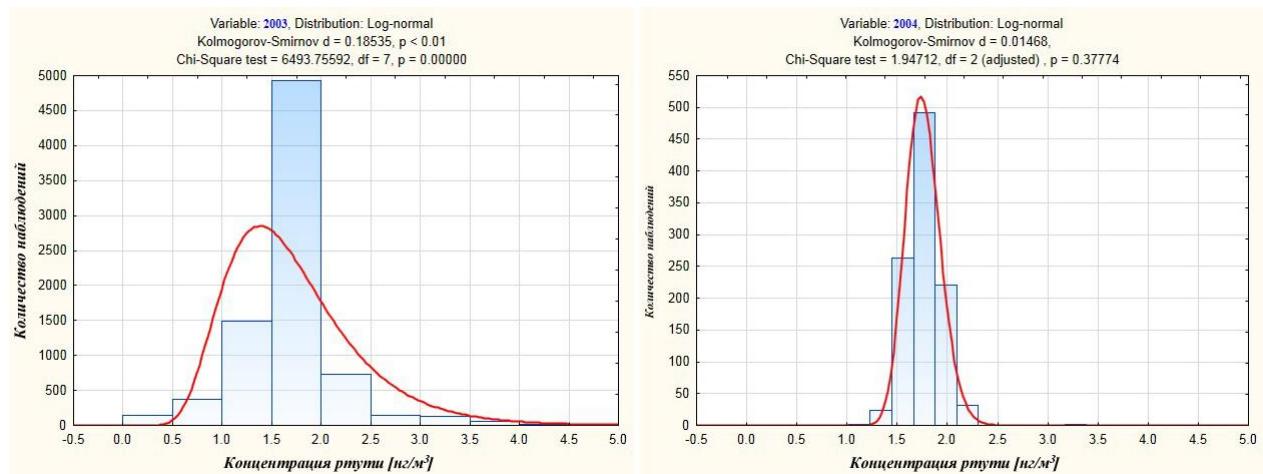


Рис. 81. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2003 г. - Общее количество значений: 8050, $C_{\text{mean}} = 1.703 \pm 0.38 \text{ нг/м}^3$; и 2004 г. - Общее количество значений: 1033, $C_{\text{mean}} = 1.76 \pm 0.03 \text{ нг/м}^3$.

Временной период 2005-2010 г.г.

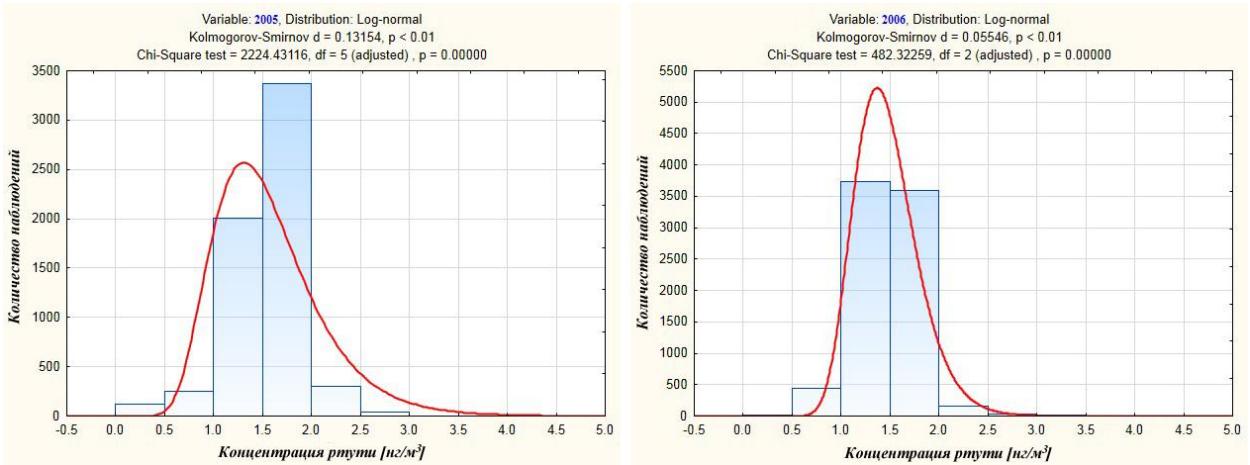


Рис. 82. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2005 г. - Общее количество значений: 6104, $C_{\text{mean}} = 1.536 \pm 0.13 \text{ нг}/\text{м}^3$; и 2006 г. - Общее количество значений: 8001, $C_{\text{mean}} = 1.468 \pm 0.09 \text{ нг}/\text{м}^3$.

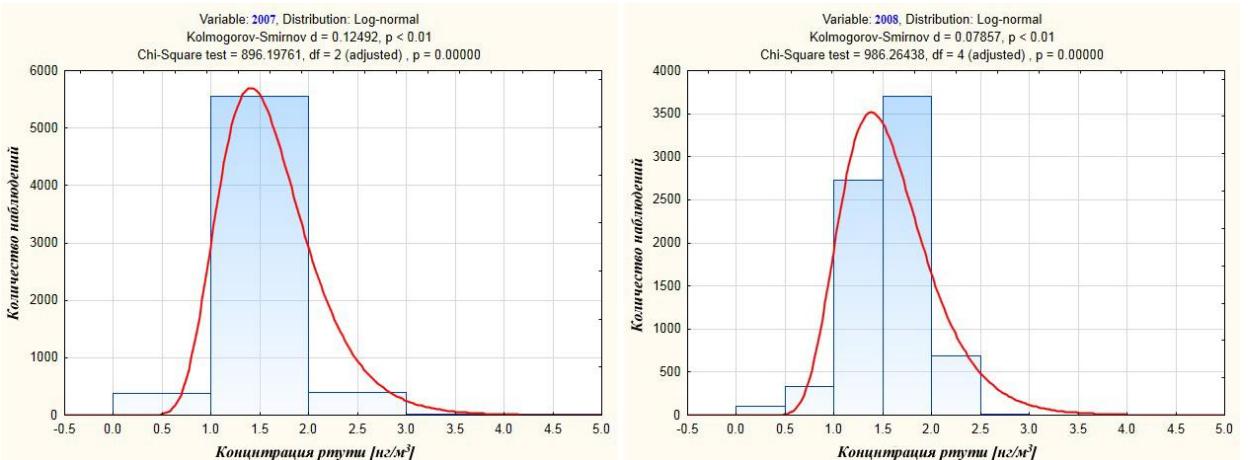


Рис. 83. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2007 г. Общее количество значений: 6375, $C_{\text{mean}} = 1.609 \pm 0.32 \text{ нг}/\text{м}^3$; и 2008 г. - Общее количество значений: 7590, $C_{\text{mean}} = 1.566 \pm 0.13 \text{ нг}/\text{м}^3$.

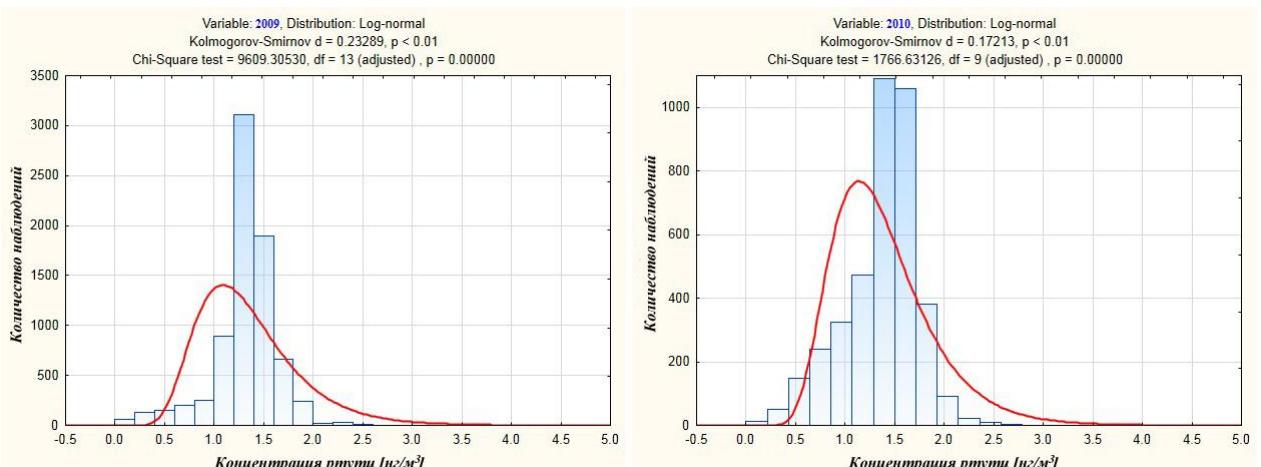


Рис. 84. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2009 г. - Общее количество значений: 7674, $C_{\text{mean}} = 1.316 \pm 0.1 \text{ нг}/\text{м}^3$; и январь-июнь 2010 г. - Общее количество значений: 3903, $C_{\text{mean}} = 1.363 \pm 0.14 \text{ нг}/\text{м}^3$.

Временной период 2010-2013 г.г.

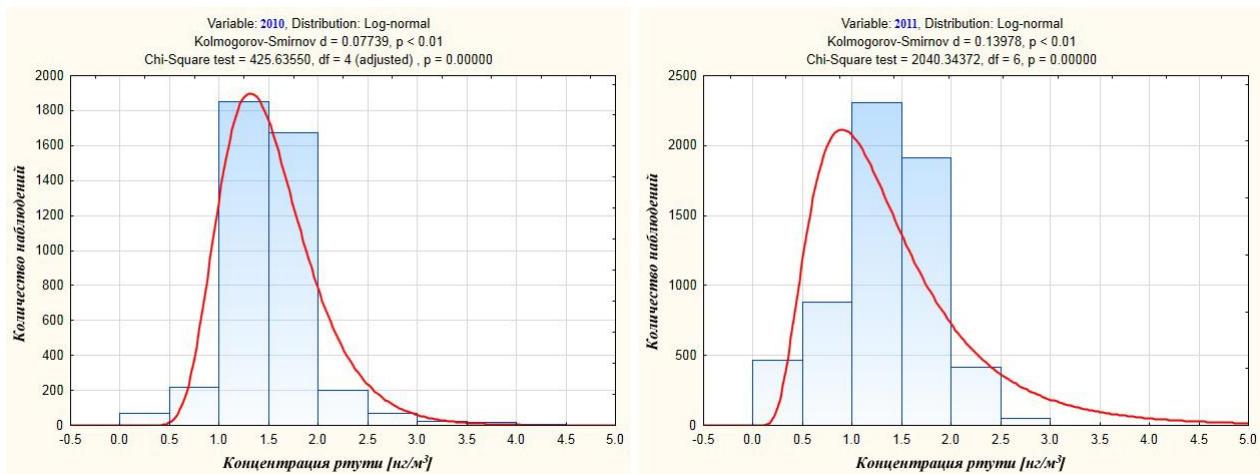


Рис. 85. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки июнь-декабрь 2010 г. Общее количество значений: 4130, $C_{\text{mean}} = 1.515 \pm 0.18 \text{ нг}/\text{м}^3$; и 2011 г. - Общее количество значений: 6038, $C_{\text{mean}} = 1.349 \pm 0.25 \text{ нг}/\text{м}^3$.

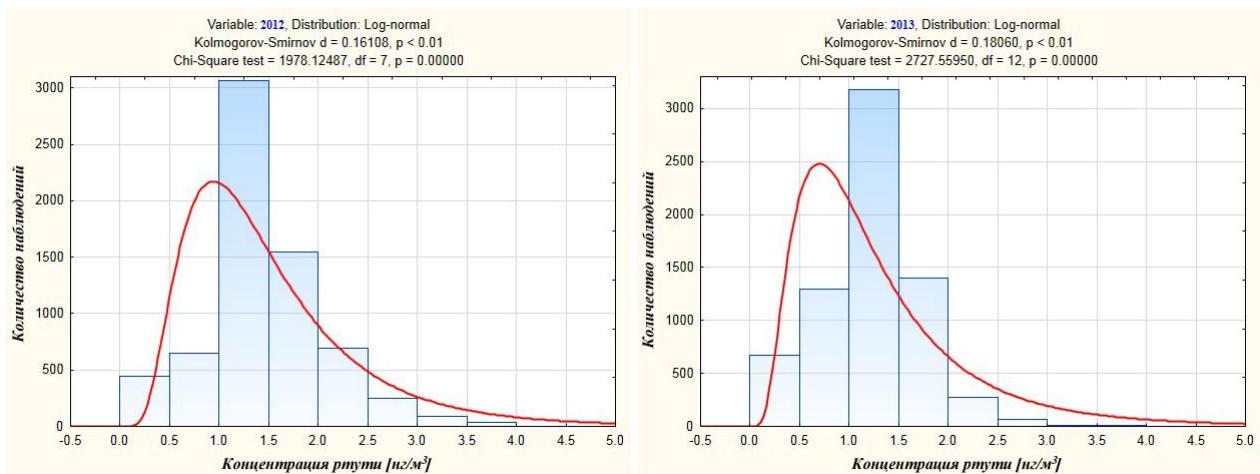


Рис. 86. Плотность вероятности логнормального распределения значений концентрации ЭГР для выборки 2012 г. - Общее количество значений: 6775, $C_{\text{mean}} = 1.455 \pm 0.36 \text{ нг}/\text{м}^3$; и 2013 г. - Общее количество значений: 6912, $C_{\text{mean}} = 1.239 \pm 1.63 \text{ нг}/\text{м}^3$.

Список литературы:

1. Аэрозоли Сибири. Мониторинг атмосферных аэрозолей Сибири и Арктического бассейна России. Аэрозоли Арктики и их влияние на окружающую среду. Новосибирск: Интеграционные проекты СО РАН, 2006, вып. 9, С. 148-178.
2. Бурцева Л.В., Черханов Ю.П., Голубева Н.И.. Ртуть в приземном воздухе российской Арктики. М.: Метеорология и Гидрология, 1998, № 10, С. 57-64.
3. Виноградова А.А., Шевченко В.П. Роль атмосферных аэрозолей в загрязнении Северного Ледовитого океана и его морей. Новосибирск: Оптика атмосферы и океана. 2005, Т. 18., № 5–6., С. 387–394.
4. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. // Издательство «Наука», М.: 1974.
5. Коноплёт А.В., Ф.Ф. Панкратов Ф.Ф., Рычков А.М. Уменьшение концентраций ртути в атмосфере Российской Арктики весной. М.: Метеорология и Гидрология, 2005, № 9, С. 50-54.
6. Озерова Н.А., Шикина Н.Д., Борисов М.В., Карпов Г.А., Кирсанов И.Т., Груздев М.А., Голованова Т.И. Ртуть в современном процессе // Современные гидросистемы и минералообразование. М.: Наука, 1998. С. 34-49.
7. Панкратов Ф.Ф., Коноплев А.В. Исследование эффекта уменьшения концентрации атмосферной ртути в атмосфере российской Арктики. / Сборник трудов Международной конференции по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды. Томск: ENVIROMIS – 2008, 28 июня – 6 июля 2008.
8. Панкратов Ф.Ф., Махура А., Кац О.В., Коноплев А.В. Анализ данных долговременного мониторинга концентрации атмосферной ртути и метеовеличин на полярной станции «Амдерма». М.: Метеорология и Гидрология, 2013, № 6, С. 56-67.
9. Плохотников К.Э., Колков С.В. Статистика: учеб. пособие. М.: Флинта: МПСИ, 2006.
10. AMAP, 1997. Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. xii+188 pp. Arctic Monitoring and Assessment Programme.
11. AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. xii+859.
12. AMAP, 2000. Issues of Concern: Updated Information on Human Health, Persistent Organic Pollutants, Radioactivity, and Mercury in the Arctic. - Arctic Monitoring and Assessment Programme, p. 69.
13. AMAP. Arctic Pollution 2002: Persistent Organic Pollutants, Heavy Metals, Radioactivity, Human Health, Changing Pathways.- Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2002, p.112.
14. AMAP, 2003. AMAP Assessment 2002: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assesment Programme (AMAP), Oslo, Norway. p.137.
15. AMAP, 2004. Persistent Toxic Substances, Food Security and Indigenous Peoples of the Russian North. Final Report. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2004. p.181.
16. AMAP, 2005. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. pp. xvi+265
17. AMAP, 2009. Arctic Pollution 2009 (POPs, Human Health, Radioactivity). Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. p. 83.

18. AMAP, 2011. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. - Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2011, p. 10.
19. AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch. p.159.
20. Andres R.J., Kasgnoc A.D. A time averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *Journal of Geophysical Research* 1998, 103, pp. 25251–25261.
21. Ariya, P.A., A. Khalizov and A. Gidas, 2002. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 106: pp. 7310-7320.
22. Ariya P.A., A.P. Dastoor, M. Amyot, W.H. Schroeder, L.A. Barrie, K. Anlauf, F. Raofie, A. Ryszkov, D. Davignon, J. Lalonde and A. Steffen, 2004. The Arctic: A sink for mercury. *Tellus B*, 56: pp. 397-403.
23. Ariya P.A., H. Skov, M.M.L. Grage and M.E. Goodsite, 2008. Gaseous elemental mercury in the ambient atmosphere: Review of the application of theoretical calculations and experimental studies for determination of reaction coefficients and mechanisms with halogens and other reactants. *Advances in Quantum Chemistry*, 55: pp. 43-55.
24. Aspmo K., C. Temme, T. Berg, C. Ferrari, P.A. Gauchard, X. Fain and G. Wibetoe. Mercury in the atmosphere, snow and melt water ponds in the North Atlantic Ocean during Arctic summer. 2006, *Environmental Science and Technology*, 40: pp. 4083-4089.
25. Banic C.M., S.T. Beauchamp, R.J. Tordon, W.H. Schroder, A. Steffen, K.A. Anlauf and H.K.T. Wong, 2003. Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada. *Journal of Geophysical Research*, 108: pp. 4264.
26. Barnston A.G. and R.E. Livezey, 1987. Classification, seasonality and persistence of low-frequency atmospheric circulation patterns. *Monthly Weather Review*, 115: pp. 1083-1126.
27. Barrie L. A., Bottenheim J. W., Schnell R. C., Crutzen P. J. and Rasmussen R. A. 1988. Ozone destruction and photo-chemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature* 334, pp. 138–141.
28. Bauer D., L. D’Ottone, P. Campuzano-Jost and A.J. Hynes, 2003. Gas phase elemental mercury: a comparison of LIF detection techniques and study of the kinetics of reaction with the hydroxyl radical. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 157: pp. 247-256.
29. Blais JM, Schindler DW, Muir DCG, Kimpe LE, Donald DB, Rosenberg B., 1998. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* 395, pp. 585-588.
30. Brooks S.B., A. Saiz-Lopez, H. Skov, S.E. Lindberg, J.M.C. Plane and M.E. Goodsite, 2006. The mass balance of mercury in the springtime arctic environment. *Geophysical Research Letters*, 33: L13812.
31. Brooks S., Arimoto, R., Lindberg, S., and Southworth, G.: Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with fractional long-term burial, *Atmos. Environ.*, 42, 2008, pp. 2877–2884.
32. Brown Richard J. C., Rachel E. Yardley, Dharsheni Muhunthan, David M. Butterfield, Melanie Williams, Peter T. Woods, Andrew S. Brown, Sharon L. Goddard. Twenty-five years of nationwide ambient metals measurement in the United Kingdom: concentration levels and trends. *Environmental Monitoring and Assessment* July 2008, Volume 142, Issue 1-3, pp. 127-140.

33. Christensen, J.H., J. Brandt, L.M. Frohn and H. Skov. Modelling of mercury in the Arctic with the Danish Eulerian Hemispheric Model. 2004, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4: pp. 2251-2257.
34. Cobbett F.D., A. Steffen, G. Lawson and B.J. Van Heyst, 2007. GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and HgP) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February-June 2005). *Atmospheric Environment*, 41: pp. 6527-6543.
35. Dastoor A.P. and Y. Larocque. Global circulation of atmospheric mercury: a modelling study. 2004, *Atmospheric Environment*, 38: pp. 147-161.
36. Dastoor A.P., D. Davignon N. Theys M. Van Roozendael A. Steffen and P.A. Ariya. Modeling dynamic exchange of gaseous elemental mercury at polar sunrise. 2008, *Environmental Science and Technology*, 42: pp. 5183-5188.
37. Dietz R., Outridge P.M., and Hobson K.A. 2009a. Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day Arctic animals – review. *Science of the Total Environment*, 407: pp. 6120-6131.
38. Donohoue D.L., Bauer D., and Hynes A.J., 2005, Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Cl and the reaction of Cl with Cl: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study: *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, pp. 7732-7741.
39. Donohoue D.L., Bauer D., Cossairt B., and Hynes A.J., 2006, Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study: *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, pp. 6623-6632.
40. Douglas T.A., M. Sturm, W.R. Simpson, S. Brooks, S.E. Lindberg and D.K. Perovich, 2005. Elevated mercury measured in snow and frost flowers near Arctic sea ice leads. *Geophysical Research Letters*, 32: L04502
41. Draxler R.R. and Rolph G.D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
42. Dumarey R., Temmerman E., Dams R., & Hoste J. The Accuracy of the Vapour - Injection Calibration Method for the Determination of Mercury by Amalgamation/Cold- Vapour Atomic Adsorption Spectrometry. 1985, *Analytica Chimica Acta*, 170, pp. 337-340.
43. Ebinghaus R., Jennings S.G., Schroeder W.H., Berg T., T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H.H. Kock, K. Kvietkus, W. Landing, J. Munthe, E.M. Prestbo, D. Schneeberger, F. Slemr, J. Sommar, A. Urba, D. Wallschläger, Z. Xiao. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*, AUG 1999, 33 (18): pp. 3063-3073.
44. Ebinghaus R., Turner R. R., Lacerda de L. D., Vasiliev O., and Salomons W. (Eds.). Mercury contaminated sites. 1999, Springer, Berlin. p. 538.
45. Ebinghaus R., Slemr F.: Aircraft measurements of atmospheric mercury over southern and eastern Germany. *Atmos. Environ.* 34, 2000, pp. 895–903.
46. Engle M.A., A. Kolker D.P. Krabbenhoft, M.L. Olson, M.T. Tate, and C. Soneira. Mercury and other trace elements in coastal South Carolina aerosols. 2008b, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, A244.
47. Eshleman A., Siegel S.M., Siegel B.Z. Is mercury from Hawaiian volcanoes a natural source of pollution? *Nature*, 1971, 233, pp. 471–472.
48. Evisa. Instrument Database: LUMEX Ltd. <http://www.speciation.net/Database/Instruments/LUMEX-Ltd/RA915-Zeeman-mercury-analyzer-;i297>.

49. Faïn X., D. Obrist, A.G. Hallar, I. McCubbin and T. Rahn, 2009a. High levels of reactive gaseous mercury observed at a high elevation research laboratory in the Rocky Mountains. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: pp. 8049-8060.
50. Finley B.D., Swartzendruber P.C., Jaffe D.A. Particulate mercury emissions in regional wildfire plumes observed at the Mount Bachelor Observatory. *Atmos Environ.* 2009;43: pp. 6074–6083.
51. Flentje H., Claude H., Elste T., Gilge S., Köhler U., Plass-Dülmer C., Steinbrecht W., Thomas W., Werner A., and Fricke W. The Eyjafjallajökull eruption in April 2010 – detection of volcanic plume using in-situ measurements, ozone sondes and a new generation ceilometers network. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2010, 10, pp. 14947–14968.
52. Friedli H.R., A.F. Arellano, S. Cinnirella and N. Pirrone, 2009b. Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning. *Environmental Science and Technology*, 43: pp. 3507-3513.
53. Friedli H.R., Radke L.F., Prescott R., Li P., Woo J.-H., Carmichael G.R.: Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACE-Asia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications. *J. Geophys. Res.* 109, D19S25 (2004). doi:10.1029/2003JD004244.
54. Gauchard P.A., K. Aspmo, C. Temme, A. Steffen, C. Ferrari, T. Berg, J. Strom, L. Kaleschke, A. Dommergue, E. Bahlmann, O. Magand, F. Planchon, R. Ebinghaus, C. Banic, S. Nagorski, P. Baussand and C. Boutron, 2005. Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment*, 39: pp. 7620-7632.
55. Gauthier P.-J., Le Cloarec M.-F. Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1998, 81, pp. 311–326.
56. Global Sources of Local Pollution: An Assessment of Long-Range Transport of Key Air Pollutants To and From the United States.: The National Academies Press, 500 Fifth Street, NW, Washington, D.C. 20001; (800) 624-6242; www.nap.edu., 2009.
57. Goodsite M.E., J.M.C. Plane and H. Skov, 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg^0 to $HgBr_2$ in the troposphere. *Environmental Science and Technology*, 38:1772-1776.
58. Hall B., 1995. The gas-phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution*, 80: pp. 301-315.
59. Halmer M.M., Schmincke H.-U., Graf H.F. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2002, 115, pp. 511–528.
60. Hedgecock I.M., Pirrone N. Chasing Quicksilver: Modeling the atmospheric lifetime of $Hg(0)$ in the marine boundary layer at various latitude. 2004, *Environment Science and Technology*. Vol.38, pp. 69-76.
61. Hinkley T., Wilson S.J., Lamothe P.J., Landis G.P., Finnegan D.L., Gerlach T.M., Thornber C.R. Metal emissions from Kilauea-proportions, source strength, and contribution to current estimates of volcanic injection to the atmosphere. *EOS, Transactions* 1997, 79 (45, Suppl.), pp. 803–804.
62. Huiting Mao, Robert W., Talbot R., Barkley C., Sive B., Su Youn Kim, Donald R., Blake D., Andrew J. Weinheimer.: Arctic mercury depletion and its quantitative link with halogens, *Atmos Chem.*, DOI 10.1007/s10874-011-9186-1., 30 June 2010 / Accepted: 17 March 2011.
63. Hylander L. D. and Goodsite M. E. Environmental costs of mercury pollution. – *Sci. Total Environ.*, 2006, №. 368(1), pp. 352–370.

64. ISO 6978-1:2003 Natural gas -- Determination of mercury. Sampling of mercury by chemisorption on iodine. Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.
65. Jenny A. Fisher, Daniel J. Jacob, Anne L. Soerensen, Helen M. Amos, Alexandra Steffen & Elsie M. Sunderland. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations, *Nature Geoscience*, 2012.
66. Joint FAO/WHO Expert Consultation on Risk Assessment of Microbiological Hazards in Foods. FAO headquarters Rome, 17-21 July 2000.
67. Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R., Collins W., Deaven D., Gandin L., Iredell M., Saha S., White G., Woollen J., Zhu Y., Leetmaa A., Reynolds R., Chelliah M., Ebisuzaki W., Higgins W., Janowiak J., Mo K. C., Ropelewski C., Wang J., Jenne R. and Joseph D., "The NCEP/ NCAR 40-Year Reanalysis Project," *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1996, Vol. 77, No. 3, pp. 437-470.
68. Keeler G., Glinsorn G. and Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources. 1995, *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 159-168.
69. Khalizov A.F., B. Viswanathan, P. Larregaray and P.A. Ariya, 2003. A theoretical study on the reactions of Hg with halogens: Atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 107:6360-6365.
70. Landis M.S., R.K. Stevens F. Schaedlich and E.M. Prestbo. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. 2002, *Environmental Science and Technology*, 36: pp. 3000-3009.
71. Lee D.S., Nemitz E., Fowler D., Kingdon R.D.: Modeling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK. *Atmospheric Environment* 2001, 35, pp. 5455–5466.
72. Lindberg S.E., A.B. Brooks, C.J. Lin, K. Scott, T. Meyers, L. Chambers, M. Landis and R.K. Stevens, 2001. Formation of reactive gaseous mercury in the Arctic: evidence of oxidation of Hg₀ to gas-phase Hg-II compounds after arctic sunrise. *Water Air and Soil Pollution*, 1: pp. 295-302.
73. Lindberg S.E., S. Brooks, C.J. Lin, K.J. Scott, M.S. Landis, R.K. Stevens, M. Goodsite and A. Richter, 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science and Technology*, 36: pp. 1245-1256.
74. Lindqvist O., K. Johansson, M. Aastrup, A. Andersson, L. Bringmark, G. Hovsenius, L. Hakanson, A. Iverfeldt, M. Meili and B. Timm.: Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution*. 1991, 55:xi-261.
75. Lu J.Y., W.H. Schroeder, L.A. Barrie, A. Steffen, H.E. Welch, K. Martin, L. Lockhart, R.V. Hunt, G. Boila and A. Richter, 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters*, 28: pp. 3219-3222.
76. Lynam M. M. and G. J. Keeler. Artifacts associated with the measurement of particulate mercury in an urban environment. The influence of elevated ozone concentrations. 2005a, *Atmospheric Environment* 39(17): pp. 3081-3088.
77. Macdonald RW, Harner T, Fyfe J. Recent climate change in the Canadian Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Sci Total Environ* 2005; 342: pp. 5-86.

78. Malcolm, E. G. and Keeler, G. J.: Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 41, 3352–3359, 2007.
79. Mambo V.S., Yoshida M., 1993. Behavior of arsenic in volcanic gases. *Geochemical Journal* 2001, 27 (4–5), pp. 351–359.
80. Mason R.P., K.R. Rolphus and W.F. Fitzgerald. Mercury in the North Atlantic. 1998, *Marine Chemistry*, 61: pp. 37-53.
81. Mather T.A., Pyle D.M., Oppenheimer C. Tropospheric volcanic aerosol. In: Robock A., Oppenheimer C. (Eds.), *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. Geophysical Monograph, 2003a, Vol. 139, pp. 189-212.
82. Murphy D.M., P.K. Hudson, D.S. Thomson, P.J. Sheridan, and J.C. Wilson. 2006. Observation of mercury-containing aerosol. *Environmental Science and Technology*, 40(7): pp. 2357-2362.
83. Nriagu J.O., Becker C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *The Science of the Total Environment* 2003, 304, pp. 3–12.
84. Outridge P.M., R.W. Macdonald F. Wang G.A. Stern and A.P. Dastoor. A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean. 2008, *Environmental Chemistry*, 5: pp. 89-111.
85. Pacyna J.M., 1986. Emission factors of atmospheric elements. In: Nriagu J.O. and C.I. Davidson (Eds.). *Toxic Metals in the Atmosphere*. Advances in Environmental Science and Technology. John Wiley and Sons.
86. Pacyna E. G. and Pacyna J. M.: Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995, *Water, Air, and Soil Pollution*, 137, pp. 149–165, 2002.
87. Pacyna E.G., J.M. Pacyna, F. Steenhuisen and S. Wilson. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. 2006, *Atmospheric Environment*, 40: pp. 4048-4063.
88. Pal B. and P.A. Ariya, 2004a. Kinetics and mechanism of O₃-initiated reaction of Hg(0): atmospheric implication. *Journal of Physical Chemistry-Chemical Physics*, 6: p. 752.
89. Pankratov F., Konoplev A. Effect of the elemental mercury decreases in atmosphere of the Russian Arctic. Synopsis and Poster, International Conference on Environmental Observations, Modeling and Information Systems ENVIROMIS-2008, 28 June -6 July, Tomsk, Russia, 2008.
90. Pankratov F., Konoplev A. The dependence of atmospheric mercury depletion events at the polar stations Amderma on seasonal changes of meteorological parameters. Materials of International Symposium Mercury in the biosphere: Ecological and geochemical aspects. Moscow. Russia, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 7 – 9 September 2010, pp. 61–66.
91. Pankratov Fidel, Mahura Alexander, Katz Oleg, Konoplev Alexey. Behavior dynamics of elementary mercury in the atmospheric surface layer in the Russian Arctic during eruption of the Eyjafjallajokull volcano in Iceland. // Abstract Volume, International Conference and Young Scientists School on Computational Information Technologies for Environmental Sciences: “CITES-2011”, 3-13 July, 2011. Tomsk, Russia.URL: <http://www.scert.ru/conferences/cites/2011/presentation/ConferenceEng.html> (дата обращения 14.11.2012).
92. Pankratov F., Mahura A., Katz O., Konoplev A. // Long-term continuous monitoring of GEM in the ambient air on the Russian Arctic. Impact of the Eyjafjallajökull and Grímsvötn volcanic eruptions in Iceland.: Synopsis and Poster, Boundary Layers in High Latitudes: Physical and Chemical Processes Including Atmosphere-Ice Chemical Interactions (AICI). European Geosciences Union General Assembly 2012. April 22-27, 2012, Vienna, Austria.
93. Pankratov F., Mahura A., Lars-Otto R., Steffen A., Simon W. // Impact of Icelandic volcanoes eruptions on background mercury concentration levels in the Russian Arctic.:

Synopsis and Poster 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 28th July -2nd August, 2013. Edinburg, Scotland.

94. Peterson C., M. Gustin and S. Lyman, 2009a. Atmospheric mercury concentrations and speciated measured from 2004 to 2007 in Reno, Nevada, USA. *Atmospheric Environment*, 43: pp. 4646-4654.
95. Phelan J.M., Finnegan D.L., Ballantine D.S., Zoller W.H. Airborne aerosol measurements in the quiescent plume of Mount St Helens: September, 1980. *Geophysical Research Letters* 1982, 9, pp. 1093–1096.
96. Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M., Ferarra R. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 2001, 35, pp. 2997–3006.
97. Pirrone N., Mason R. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, Models and Policy Implications*; Springer: Geneva, 2009.
98. Pirrone N., Keating T. Hemispheric transport of air pollution. Part B: Mercury. *Air Pollution studies № 18*, United Nations, New York and Geneva, 2010.
99. Pongratz, R. and K.G. Heumann, 1999. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere*, 39: pp. 89-102.
100. Pyle D., Mather T.A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* 2003, 37 (36), pp. 5115–5124.
101. Raatz W.E., 1984. Tropospheric circulation patterns during the Arctic gas and aerosol sampling program (AGASP), March/April 1983. *Geophysical Research Letters*, 11: pp. 449-452.
102. Radke L.F., Friedli H.R., Heikes B.G.: Atmospheric mercury over the NE Pacific during ITCT2K2: gradients, residence time, stratosphere-troposphere exchange, and long-range transport. *J. Geophys. Res.* 112, D19305 (2007). doi:10.1029/2005JD005828.
103. Rolph G.D. Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (2003).
104. Roos-Barracough F., Martinez-Cortizas A., Garcia-Rodeja E., Shotyk W. A 14,500 year record of accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters* 2002, 202, pp. 435–451.
105. Rutter A.P., J.J. Schauer, G.C. Lough, D.C. Snyder, C.J. Kolb, S.V. Klooster, T. Rudolf, H. Manolopoulos, and M. L. Olson. A comparison of speciated atmospheric mercury at an urban center and an upwind rural location, 2008, *J. Environ. Monit.*, 10, 102–108, doi:10.1039/b710247j.
106. Ryaboshapko A., Bullock R., Ebinghaus R., Ilyin I., Lohman K., Munthe J., Peterson G., Seigneur C., W . Comparison of mercury chemistry models. *Atmospheric Environment* 2002, 36, pp. 3881–3898.
107. Saiz-Lopez A., Mahajan, A. S., Salmon, R. A., Bauguitte, S. J. B., Jones, A. E., Roscoe, H. K., and Plane, J. M. C.: Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 2007, 317, pp. 348–351.
108. Schroeder W. H., K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steen, D. R. Schneeberger, and T. Berg. Arctic springtime depletion of mercury, *Nature*, 1998, 394, pp. 331-332.

109. Selin N.E., D.J. Jacob, R.J. Park, R.M. Yantosca, S. Strode, L. Jaegle and D. Jaffe, Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. 2007, *Journal of Geophysical Research*, 112:D02308.
110. Shepler B.C., N.B. Balabanov and K.A. Peterson, 2007. $\text{Hg}+\text{Br} \rightarrow \text{HgBr}$ recombination and collision-induced dissociation dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 127: p. 164304.
111. Shuster P.F., Krabbenhoft D.P., Naftz D.L., et al., Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources: *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, pp. 2303–2310.
112. Sigrún Karlisdóttir, Guðrún Nína Petersen, Halldór Björnsson, Halldór Pétursson, Hróbjartur Þorsteinsson, Kristín Vogfjörð og Þórður Arason. Eldgos í Eyjafjallajökli – hlutverk Veðurstofu Íslands. Website (<http://en.vedur.is/earthquakes-and-volcanism/articles/nr/2072>), Icelandic Meteorological Office (IMO), 2011.
113. Sillman S., F. J. Marsik, K. I. Al-Wali, G J. Keeler, and M. S. Landis, Reactive mercury in the troposphere: Model formation and results for Florida, the northeastern United States, and the Atlantic Ocean, 2007, *J. Geophys. Res.*, 112, D23305, doi:10.1029/2006JD008227.
114. Simpson W.R., R. von Glasow, K. Riedel, P. Anderson, P. Ariya, J. Bottenheim, J. Burrows, L.J. Carpenter, U. Friess, M.E. Goodsite, D. Heard, M. Hutterli, H.W. Jacobi, L. Kaleschke, B. Neff, J. Plane, U. Platt, A. Richter, H. Roscoe, R. Sander, P. Shepson, J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner and E. Wolff, 2007a. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: pp. 4375-4418.
115. Simpson W.R., D. Carlson, G. Honninger, T.A. Douglas, M. Sturm, D. Perovich and U. Platt, 2007b. First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: pp. 621-627.
116. Skov H., J.H. Christensen, M.E. Goodsite, N.Z. Heidam, B. Jensen, P. Wahlin and G. Geernaert, 2004. Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental Science and Technology*, 38:2373-2382.
117. Slemr, F., E.G. Brunke, R. Ebinghaus, C. Temme, J. Munthe, I. Wängberg, W.H. Schroeder, A. Steffen and T. Berg, 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, 30: p. 1516.
118. Slemr F., R. Ebinghaus, C. A. M. Brenninkmeijer, M. Hermann, H. H. Kock, B. G. Martinsson, T. Schuck, D. Sprung, P. van Velthoven, A. Zahn, and H. Ziereis. Gaseous mercury distribution in the upper troposphere and lower stratosphere observed onboard the CARIBIC passenger aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, pp. 1957–1969.
119. Sommar J., K. Gårdfeldt, X. Feng and O. Lindqvist, 1999. Rate coefficients for gas-phase oxidation of elemental mercury by bromine and hydroxyl radicals. Paper presented at Mercury as a Global Pollutant – 5th International Conference. CETEM – Center for Mineral Technology, Rio de Janeiro, Brazil, May 23-28.
120. Sommar J., K. Gardfeldt, D. Stromberg and X.B. Feng, 2001. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment*, 35: pp. 3049-3054.
121. Sommar J., I. Wangberg, T. Berg, K. Gardfelt, J. Munthe, A. Richter, A. Urba, F. Wittrock and W.H. Schroeder, 2007. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Alesund (79 degrees N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: pp. 151-166.

122. Sprovieri F., Hedgecock I. M., and Pirrone N. An investigation of the origins of reactive gaseous mercury in the Mediterranean marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3985–3997, 2010, doi:10.5194/acp-10, pp. 3985-2010.
123. Spuler S., Linne, M., Sappey, A., Snyder, S., 2000. Development of a Cavity Ringdown Laser Absorption Spectrometer for Detection of Trace Levels of Mercury. *Appl. Opt.*, 39(15): pp. 2480-2486.
124. Steffen A., W. Schroeder, J. Bottenheim, J. Narayan and J.D. Fuentes, 2002. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. *Atmospheric Environment*, 36: pp. 2653-2661.
125. Steffen, A., Schroeder, W. H., Macdonald, R., Poissant, L., and Konoplev, A.: Mercury in the arctic atmosphere: an analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujjuarapik (Canada), *Sci. Total Environ.*, 2005, 342, pp. 185–198.
126. Steffen, A., 2009. Mercury measurements at Alert. In: Smith, S., J. Stow and J. Edwards (Eds.). *Synopsis of Research Conducted under the 2008-2009 Northern Contaminants Program*, pp. 58-64, Minister of Northern Affairs and Development, Ottawa.
127. Steffen A., T. Douglas, M. Amyot, P. Ariya, K. Aspmo, T. Berg, J. Bottenheim, S. Brooks, F. Cobbett, A. Dastoor, A. Dommergues, R. Ebinghaus, C. Ferrari, K. Gardfeldt, M.E. Goodsite, D. Lean, A.J. Poulain, C. Scherz, H. Skov, J. Sommar and C. Temme, 2008a. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: pp. 1445-1482.
128. Steffen A.: The Canadian atmospheric mercury long term measurement (Alert and more...) GMOS external partnership. Abstract Volume, 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, July 24-29, 2011. Halifax, Nova Scotia, Canada.
129. Stohl A. “Computation, Accuracy and Applications of Trajectories – A Review and Bibliography,” *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 6, 1998, pp. 947-966. doi:10.1016/S1352-2310(97)00457-3.
130. Stoibe R.E., Williams S.N., Huebert B. Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1987, 33, pp. 1–8.
131. Sunderland E.M. and R.P. Mason, 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 21:GB4022.
132. Sundseth K., J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, J. Munthe, M. Belhaj and S. Astrom, 2010. Economic benefits from decreased mercury emissions: Projections for 2020. *Journal of Cleaner Production*, 18: pp. 386-394.
133. Swartzendruber P.C., D.A. Jaffe, E.M. Prestbo, P. Weiss-Penzias, N.E. Selin, R. Park, D.J. Jacob, S. Strode and L. Jaegle. Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the Mount Bachelor Observatory. 2006, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111: D24301.
134. Swartzendruber P.C., Chand, D., Jaffe, D.A., Smith, J., Reidmiller, D., Gratz, L., Keeler, J., Strode, S., Jaeglé, L., and Talbot, R. Vertical distribution of mercury, CO, ozone, and aerosol scattering coefficient in the Pacific Northwest during the spring 2006 INTEX-B campaign. *J. Geophys. Res.* 113, D10305, doi:10.1029/2007JD009579 (2008).
135. Swartzendruber P.C., Jaffe, D.A. Finley, B. Improved fluorescence peak integration in the Tekran 2537A with sub-optimal Hg mass loadings. *Atmos. Environ.* 2009, 43, pp. 3648-3651, doi:10.1016/j.atmosenv. 2009.02.063.

136. Swartzendruber P. C., Jaffe, D. A., and Finley, B.: Development and First Results of an Aircraft-Based, High Time Resolution Technique for Gaseous Elemental and Reactive (Oxidized) Gaseous Mercury, *Environ. Sci. Technol.*, 2009a, 43, pp. 7484–7489.
137. Tackett P.J., Cavender A.E., Keil A.D., Shepson P.B., Bottenheim J.W., Morin S., Deary J., Steffen A., Doerge C.: A study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during polar sunrise at Barrow Alaska. *J. Geophys. Res.* 112, D07306 (2007). doi:10.1029/2006JD007785.
138. Talbot R., H. Mao, E. Scheuer, J. Dibb, M. Avery, E. Browell, G. Sachse, S. Vay, D. Blake, G. Huey, and H. Fuelberg. Factors influencing the large-scale distribution of Hg(0) in the Mexico City area and over the North Pacific. 2007, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, pp. 533–563.
139. Temme C., Slemr F., Ebinghaus R., Einax J.W. Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999–2001. *Atmospheric Environment* 2003, 37, pp. 1889–1897.
140. Tokos J.J.S., B. Hall, J.A. Calhoun and E.M. Prestbo, 1998. Homogeneous gas-phase reaction of Hg⁰ with H₂O₂, O₃, CH₃I, and (CH₃)₂S: Implications for atmospheric Hg cycling. *Atmospheric Environment*, 32: pp. 823-827.
141. Travnikov O. Contribution of the intercontinental atmospheric transport to mercury pollution in the Northern Hemisphere. 2005, *Atmospheric Environment*, 39:pp. 7541-7548.
142. Varekamp J.C., Buseck P.R. Mercury emissions from Mount St Helens during September 1980. *Nature* 1981, 293, pp. 555–556.
143. Varekamp J.C., Buseck P.R. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* 1986, 1, pp. 65–73.
144. Wallace J.M. and D.S. Gutzler, 1981. Teleconnections in the geopotential height field during the northern hemisphere winter. *Monthly Weather Review*, 109:784-812.
145. Weiss-Penzias P., D.A. Jaffe, P. Swartzendruber, W. Hafner, D. Chand and E. Prestbo., Quantifying Asian biomass burning sources of mercury using the Hg/CO ratio in pollution plumes observed at the Mount Bachelor Observatory. 2007, *Atmospheric Environment*, 41: pp. 4366-4379.
146. Weiss-Penzias P., M.S. Gustin, and S.N. Lyman. Observation of speciation atmospheric mercury at three sites in Nevada: evidence for a free tropospheric source of reactive gaseous mercury. 2009, *Journal of Geophysical Research* 114: D14302. doi:10.1029/2008JD011607.
147. Wilson S.J., F. Steenhuisen, J.M. Pacyna and E.G. Pacyna. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. 2006, *Atmospheric Environment*, 40: pp. 4621-4632.
148. Zhang M.Q. - Zhu Y.C. – Deng R.W., 2002. Evaluation of mercury emissions to the atmosphere from coal combustion, China. In:*Ambio*, vol. 31, no. 6, pp. 482–484.