

УДК 535.36

О возможностях дистанционного зондирования изотопологов углеродсодержащих парниковых газов в атмосфере наземными ИК-Фурье-спектрометрами высокого разрешения

Н.В. Рокотян¹, В.И. Захаров¹, К.Г. Грибанов¹,
J. Jouzel², T. Warneke³, J. Notholt³

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

²Лаборатория наук о климате и окружающей среде, Институт Пьера Симона Лапласа
г. Жиц-сюр-Иветт, Франция

³Институт физики окружающей среды Бременского университета
г. Бремен, аллея Гана Отто, D-28359, Германия

Поступила в редакцию 10.05.2012 г.

Относительное содержание изотопологов $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ в атмосфере несет информацию об источниках эмиссии метана и углекислого газа. Высокое спектральное разрешение современных ИК-Фурье-спектрометров наземного базирования позволяет разрешать линии различных изотопологов атмосферных следовых газов в спектрах пропускания атмосферы. Проведено моделирование синтетических спектров пропускания безоблачной атмосферы в диапазоне 2200–11000 cm^{-1} , и найдены достаточно изолированные линии изотопологов $^{13}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CO}_2$. Отобраны и обработаны натуры спектры пропускания атмосферы, измеренные на Уральской атмосферной Фурье-станции в Коуровке и в Институте физики окружающей среды Бременского университета. Предложен метод, и представлены первые результаты дистанционного зондирования отношения $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4(\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4})$ и $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2})$ в атмосфере.

Ключевые слова: изотопологи углеродсодержащих газов, дистанционное зондирование атмосферы, Фурье-спектрометрия, парниковые газы; carbon gases isotopologues, atmospheric remote sensing, FTIR spectrometry, greenhouse gases.

Введение

Мониторинг изотопного состава атмосферных газов предоставляет информацию об источниках их эмиссии и стока и механизмах переноса в атмосфере. Например, отношение $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ характеризует углеродный цикл интересуемой экосистемы, поскольку растения с меньшей эффективностью поглощают более тяжелый изотоп углерода ^{13}C . Различные растения отличаются по степени поглощения углекислого газа, исходя из его изотопного состава, следовательно, информация о стоках и источниках CO_2 может быть получена посредством его изотопного анализа [1].

Измерения отношения $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в атмосфере используются для оценки вкладов в глобальный бюджет метана и углекислого газа

антропогенных источников, таких как угольная и нефтегазовая промышленность [2–6]. Таким образом, мониторинг изотопного состава углеродсодержащих парниковых газов в атмосфере может сыграть важную роль в более глубоком понимании процессов углеродного цикла.

В настоящей статье предложен метод дистанционного зондирования относительного содержания изотопологов $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_4$ в атмосфере ИК-Фурье-спектрометрами наземного базирования, измеряющими с высоким спектральным разрешением пропускание солнечного излучения атмосферой в ближнем и тепловом инфракрасном диапазонах. Проведена апробация метода на натуальных спектрах.

В геофизике принято изотопический состав исследуемого образца представлять в виде δ -величин – изменения отношения изотопической распространенности менее распространенного изотополога к наиболее распространенному, отнесенными к их стандартному отношению. Эта величина в общем случае определяется следующим выражением:

$$\delta^x A = \left(\frac{(n_x/n_a)_{\text{sample}}}{(n_x/n_a)_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\%, \quad (1)$$

* Никита Валерьевич Рокотян (nrokotyan@gmail.com);
Вячеслав Иосифович Захаров (v.zakharov@remotesensing.ru);
Константин Геннадьевич Грибанов (kgribanov@remotesensing.ru);
Jean Jouzel (jean.jouzel@lsce.ipsl.fr); Thorsten Warneke
(warneke@iup.physik.uni-bremen.de); Justus Notholt (jnotholt
@iup.physik.uni-bremen.de).

где n_x и n_a – относительные концентрации менее распространенного и наиболее распространенного изотопологов; A – исследуемая молекула.

Исследуемые отношения определяются следующими выражениями:

$$\delta^{13}C_{CO_2} = \left(\frac{(n_{^{13}CO_2} / n_{^{12}CO_2})_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\% ; \quad (2)$$

$$\delta^{13}C_{CH_4} = \left(\frac{(n_{^{13}CH_4} / n_{^{12}CH_4})_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\% .$$

Здесь $n_{^{13}CO_2}$, $n_{^{12}CO_2}$, $n_{^{13}CH_4}$, $n_{^{12}CH_4}$ – относительные атмосферные концентрации $^{13}CO_2$, $^{12}CO_2$, $^{13}CH_4$, $^{12}CH_4$ соответственно; $R_{\text{standard}} = ^{13}C / ^{12}C_{(\text{standard})} = 0,0112372$ (согласно стандарту Pee Dee Belemnite (PDB)) [7].

Спектральный анализ и методика решения обратной задачи

Определение атмосферных параметров из наземных ИК-Фурье-спектров пропускания является, в общем случае, некорректной обратной задачей, решение которой неоднозначно и неустойчиво [8, 9]. Тем не менее мониторинг содержания метана и двуокиси углерода представляется отработанной процедурой, которая позволяет определить их среднюю относительную концентрацию в атмосфере с точностью до 0,25% [10]. Мониторинг относительного

содержания изотопологов этих газов в атмосфере, напротив, является слабо исследованной задачей.

В настоящей статье с целью обнаружения спектральных участков, пригодных для восстановления среднего атмосферного содержания изотопологов $^{13}CH_4$ и $^{13}CO_2$, были проанализированы модельные спектры пропускания атмосферы высокого разрешения в широком диапазоне 2000–11000 cm^{-1} . Моделирование спектров производилось с помощью программного пакета FIRE-ARMS [11, 12] с использованием базы спектральных линий HITRAN-2004 [13]. В результате моделирования в заданном диапазоне были обнаружены достаточно сильные спектральные линии искомых изотопологов, слабо перекрывающиеся с линиями поглощения других газов. Найденные сигналы изотопологов $^{13}CH_4$ и $^{13}CO_2$ были идентифицированы в спектрах атмосферы, измеренных на Уральской атмосферной Фурье-станции в Коуровке и в Институте физики окружающей среды в Бремене.

В результате проведенного анализа были выбраны микроокна, содержащие характерные спектральные признаки, подходящие для зондирования искомых изотопологов (таблица).

Зондирование основных изотопологов проводилось в спектральных интервалах, используемых в сообществе TCCON [14] и детально исследованных в работе [15]. Проведена серия экспериментов по решению обратной задачи для восстановления среднего отношения $^{13}CH_4 / ^{12}CH_4$ и $^{13}CO_2 / ^{12}CO_2$ в атмосфере из экспериментальных спектров пропускания атмосферы высокого разрешения.

Набор спектральных окон, предлагаемых для зондирования отношения концентраций $^{13}CH_4 / ^{12}CH_4$ и $^{13}CO_2 / ^{12}CO_2$ в атмосфере

Основной подгоняемый газ	Волновое число, cm^{-1}	Полная ширина микроокна, cm^{-1}	Дополнительные подгоняемые газы*			Ошибки в интенсивностях линий зондируемого изотополога**, %
$^{13}CO_2$	4898,28	0,70	N_2O	H_2O	$CO^{18}O$	< 1,5
$^{13}CO_2$	4899,61	0,60	H_2O	$CO^{18}O$		< 1,5
$^{12}CO_2$	6220,00	80,00	H_2O	HDO	CH_4	< 1
$^{12}CO_2$	6339,50	85,00	H_2O	HDO		< 1
$^{13}CH_4$	2927,60	0,25	$^{12}CH_4$	H_2O		2–5
$^{13}CH_4$	3000,73	0,30	$^{12}CH_4$	H_2O	O_3	10–20
$^{13}CH_4$	3001,95	0,30	$^{12}CH_4$	H_2O	O_3	5–10
$^{13}CH_4$	3006,20	1,40	$^{12}CH_4$	H_2O	O_3	< 1
$^{13}CH_4$	3007,50	1,00	$^{12}CH_4$	H_2O	O_3	< 1
$^{13}CH_4$	5921,07	0,15	$^{12}CH_4$	H_2O		2–5
$^{13}CH_4$	5986,26	0,25	$^{12}CH_4$	H_2O		2–5
$^{13}CH_4$	6029,20	0,40	$^{12}CH_4$	H_2O	CO_2	2–5
$^{13}CH_4$	6059,10	0,35	$^{12}CH_4$	H_2O	CO_2	2–5
$^{13}CH_4$	6068,99	0,25	$^{12}CH_4$	H_2O	CO_2	2–5
$^{12}CH_4$	5938,00	116,00	CO_2	H_2O	HDO	2–5
$^{12}CH_4$	6002,00	11,10	CO_2	H_2O	HDO	2–5
$^{12}CH_4$	6076,00	138,00	CO_2	H_2O	HDO	2–5

* В том случае, если изотоп явно не определен, коэффициент масштабирования начального профиля подгоняется по всем спектральным линиям указанного газа и считается единственным для всех изотопов этого газа.

** Данные об ошибках получены из индексов неопределенности в базе HITRAN-2008, за исключением линий $^{13}CO_2$, ошибки в интенсивности для которых приведены из работы [Toth R.A., Brown L.R., Miller C.E., Malathy Devi V., Benner D.C. Spectroscopic database of CO_2 line parameters: 4300–7000 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 6. P. 906–921].

Решение обратной задачи осуществляется путем минимизации квадратичной невязки между измеренным y и модельным спектром F :

$$J = \sum_i \frac{(y_i - F(\alpha, \beta, v_i + \delta, \gamma x))^2}{\sigma_i^2}, \quad (3)$$

где варьируемыми параметрами являются: α — уровень континуальной подложки спектра; β — угол наклона подложки; δ — частотный сдвиг в измеренном спектре; γ — коэффициент, на который умножается профиль начального приближения искомого атмосферного газа для минимизации целевой функции (3). Фиксированные параметры σ_i представляют собой погрешность измерения спектра в i -м спектральном канале; v_i — волновое число в i -м спектральном канале.

Модельный спектр F определяется следующей сверткой:

$$F = \int_0^\infty dv' A(v') \exp\{-\tau(v')\} F_{ILS}(v - v'), \quad (4)$$

где $A(v)$ — произведение спектральной функции солнечного излучения и спектральной функции приемника; $\exp\{-\tau(v)\}$ — функция пропускания атмосферы; $F_{ILS}(v - v')$ — аппаратная функция спектрометра; $\tau(v)$ — оптическая толщина молекулярной атмосферы:

$$\begin{aligned} \tau(v) = & \int_0^H N(h) \times \\ & \times \left(\sum_i n_i \sum_j S_{ij}(T(h)) \Phi_{ij}(v_{ij} - v, T(h), p(h)) \right) \sec(\theta(h)) dh. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $T(h)$, $p(h)$ и $N(h)$ — температура, давление и концентрация молекул в атмосфере на высоте h ; n_i — относительная концентрация i -го газа; S_{ij} — интенсивность j -й линии i -го газа; v_{ij} — волновое число центра линии, см^{-1} ; θ — зенитный угол солнца; Φ_{ij} — контур спектральной линии; H — высота атмосферы.

В данной работе для решения обратной задачи использовался программный продукт GFIT, являющийся стандартом в сообществе TCCON, предназначенный для анализа ИК-Фурье-спектров поглощения молекулярной атмосферы. Он состоит из прямой модели, которая рассчитывает спектр пропускания атмосферы при заданных параметрах, и метода решения обратной задачи, который производит сравнение измеренного спектра с расчетным и осуществляет минимизацию (3) путем подгонки восстанавливаемых параметров. Подгоняемые параметры выбираются пользователем и включают в себя: уровень континуальной подложки спектра, угол наклона подложки, частотный сдвиг, а также коэффициенты масштабирования для вертикальных профилей

концентрации искомых газов и их изотопологов. Формы профилей концентрации атмосферных газов для начального приближения считаются известными и подвергаются только масштабированию.

База данных спектральных линий GFIT в своей основе состоит из линий HITRAN-2004 и -2008 и некоторых корректировок и дополнений по линиям CO₂, CH₄, H₂O и O₂. В вычислениях *line-by-line* полагается, что спектральные линии имеют профиль Фойгта, расчет эффекта line-mixing реализован в некоторых полосах CO₂ (4800–4900 и 6170–6400 см^{-1}) и CH₄ (полоса 2v₃ с центром 1,65 $\mu\text{м}$, только для *P*- и *R*-ветвей) и учитывается по желанию пользователя. Тепловое излучение атмосферы и эффекты рассеяния не учитываются. Согласно работам [16, 17] учет эффекта интерференции линий в некоторых случаях позволяет повысить точность зондирования полного содержания искомого газа в атмосферном столбе на ~0,5–1,0% (в зависимости от солнечного зенитного угла, при котором проводилось измерение спектра). В настоящей статье влияние эффекта line-mixing на восстановление отношений искомых изотопологов не исследовалось и все вычисления проводились без учета эффекта.

В GFIT солнечный спектр моделируется, для этого используется эмпирическая база линий солнечного спектра, содержащая более 25000 линий в диапазоне 600–20000 см^{-1} . Данная база солнечных линий была получена из спектров зонда MkIV, а также спектров, зарегистрированных сенсором ATMOS, на борту космического шаттла, и в обсерватории Kitt Peak [18–21].

При решении обратной задачи вертикальные профили температуры и влажности берутся из данных реанализа NCEP/NCAR [22], вертикальные профили концентрации не искомых (неварьируемых) газов и вертикальные профили концентрации начального приближения искомых газов берутся из стандартной модели атмосферы сообщества TCCON.

Источниками ошибок в восстановлении искомых параметров атмосферы данным методом могут быть неполнота прямой модели, шум измерения, неточность формы априорного профиля восстанавливаемого газа, ошибки в интенсивности, частоте и уширении спектральной линии, заложенные в спектральной базе данных, а также неточное знание вертикального профиля температуры.

Результаты исследования

Для решения обратной задачи были использованы ИК-спектры пропускания безоблачной атмосферы, зарегистрированные в различные дни 2010–2011 гг. в двух регионах: на Уральской атмосферной Фурье-станции в Коуровке (57,038° с.ш., 59,545° в.д., высота 270 м над ур. м., спектрометр Bruker IFS-125M: разрешение спектров 0,02 см^{-1}) [23] и в Институте физики окружающей среды Бременского университета, Германия (53,104° с.ш., 8,850° в.д., высота 27 м над ур. м., спектрометр Bruker IFS-125HR, разрешение спектров 0,005 см^{-1}) [24]. Ис-

пользование бременских спектров обусловлено необходимостью при решении обратной задачи для определения отношения $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ в атмосфере задействовать два спектральных диапазона – ближний и тепловой ИК. Коуровские спектры включают только ближний ИК-диапазон, так как на УАФС не проводились измерения спектров в тепловом ИК-диапазоне.

Решение обратной задачи производилось с использованием последней версии (на момент 03.2012 г.) программного продукта GFIT. Восстановление отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в Коуровском регионе показывает, что среднедневная величина $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ за время измерений варьировалась в интервале от $(-12,4 \pm 3,9)$ до $(-5,7 \pm 4,3)\text{\%}$. Средняя величина $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ по всем измерениям равна $-8,0\text{\%}$. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными пробоотборных измерений профиля $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ в атмосфере России, полученными в работе [25], где измеренные вариации среднего значения $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ в тропосфере варьируются в интервале от $-6,75$ до $-8,02\text{\%}$. В Бремене величина $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ изменялась в диапазоне от $(-12,5 \pm 2,9)$ до $(-6,6 \pm 1,8)\text{\%}$. Среднее значение $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ по всем бременским измерениям составляло $-9,5\text{\%}$.

Зондирование $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$ проводилось с использованием спектров двух спектральных диапазонов: ближнего ИК для определения концентрации $^{12}\text{CH}_4$ и теплового ИК для $^{13}\text{CH}_4$. Такой подход обусловлен наличием более сильных линий у $^{13}\text{CH}_4$ в тепловом ИК-диапазоне, что делает этот диапазон перспективным для определения атмосферного содержания данного изотополога.

Однако следует отметить, что в целом отношение сигнал-шум в атмосферных спектрах, измеренных в тепловом ИК-диапазоне, ниже, чем в ближнем ИК. Результаты определения $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$ в Бременском регионе варьируют в диапазоне от $(-21,7 \pm 15,6)$ до $(-31,6 \pm 14,7)\text{\%}$ со средним значением $\delta\text{C}_{\text{CH}_4} = -28,1\text{\%}$ по всей выборке, что несколько ниже по сравнению со значениями $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$ в природных источниках метана, таких как болота, природный газ, отходы жизнедеятельности [26, 27]. Это расхождение может быть обусловлено ошибками в спектральной базе данных GFIT, а также тем, что при решении обратной задачи по определению содержания $^{13}\text{CH}_4$ не учитывалось тепловое излучение атмосферы, элементов конструкции и оптических элементов спектрометра. В настоящее время в литературе встречаются эксперименты по уточнению параметров спектральных линий $^{13}\text{CH}_4$ [28] и использование новых результатов, вероятно, позволит повысить качество восстановления $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$, однако исследование этого вопроса является предметом отдельной статьи. Для получения статистически репрезентативных результатов также важно накапливать и усреднять существенно большее количество спектральных измерений.

Пример подгонки измеренных и модельных спектров при восстановлении $^{13}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CH}_4$ представлен на рис. 1.

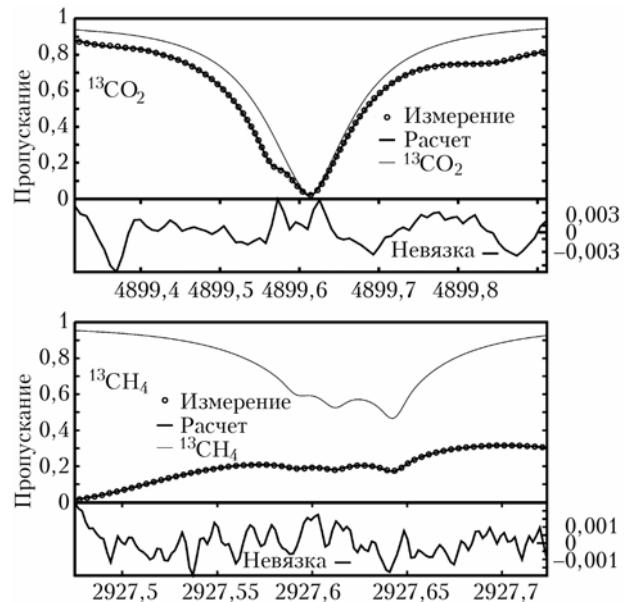


Рис. 1. Пример подгонки модельных спектров к измеренным спектрам в микроокнах $4899,61$ ($^{13}\text{CO}_2$) и $2927,60\text{ cm}^{-1}$ ($^{13}\text{CH}_4$)

Полученные отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ приведены на рис. 2 и 3. На рис. 4 даны концентрации для основных изотопологов метана, углекислого газа, а также изотополога $^{13}\text{CO}_2$ в атмосфере, полученные из коуровских спектров.

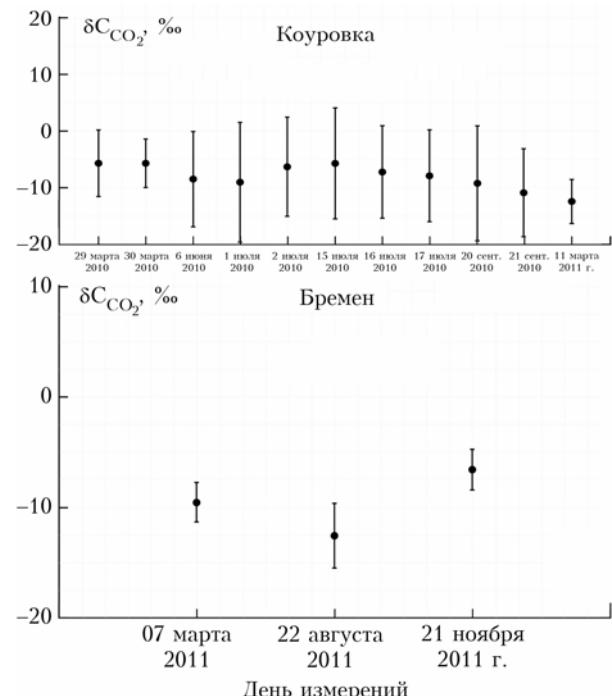


Рис. 2. Результаты восстановления $\delta\text{C}_{\text{CO}_2}$ из спектров, зарегистрированных на УАФС в Коуровке и в Бремене. Приведены средние значения за день измерений

На кривых просматривается тренд концентраций CO_2 и CH_4 в сторону увеличения со временем, однако временные ряды данных еще слишком короткие

для подобного анализа. Для этого необходимо накапливать ряды данных за более длинный период (5–10 лет), что планируется делать на УАФС.

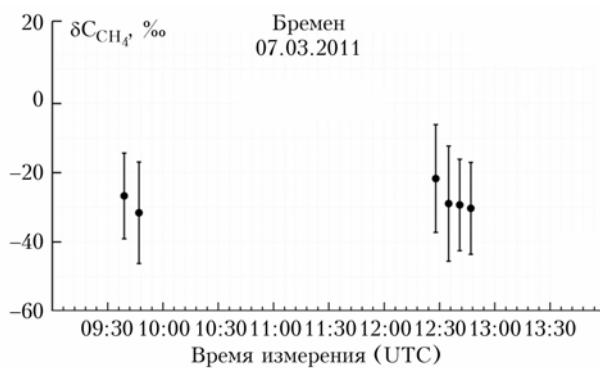


Рис. 3. Результаты восстановления $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$ из бременских спектров 07.03.2011. Приведены значения $\delta\text{C}_{\text{CH}_4}$ для каждого измерения

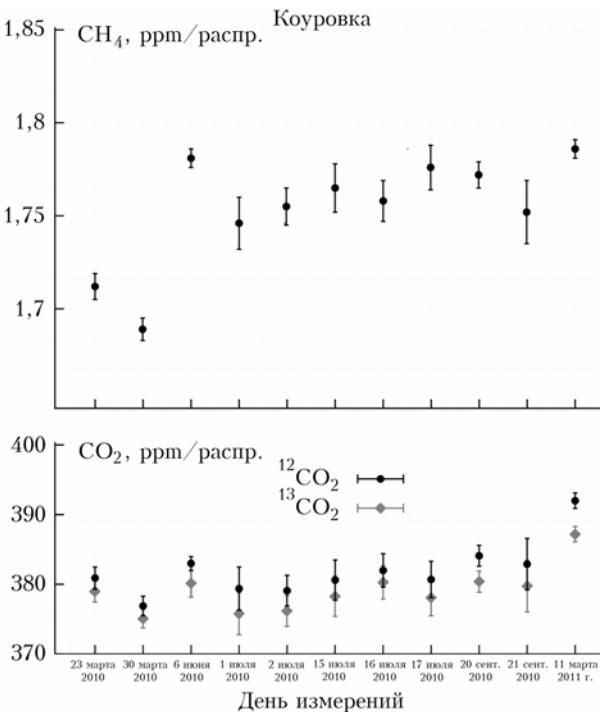


Рис. 4. Среднедневные относительные концентрации основных изотопов метана и двуокиси углерода в атмосфере, восстановленные из спектров в ближнем ИК-диапазоне, зарегистрированных на УАФС в Коуровке. Приведены значения концентрации, отнесенные к распространенному зондируемому изотопу

Заключение

Следует отметить, что в настоящей статье впервые предложен метод дистанционного зондирования изотопологов двуокиси углерода ($^{13}\text{CO}_2$) и метана ($^{13}\text{CH}_4$) из наземных измерений ИК-спектров пропускания атмосферы высокого разрешения. Проведенная апробация предложенного метода на натурных спектрах позволяет сделать вывод, что при определенной доработке данный метод можно использовать для мониторинга среднемесячных и/или

среднесезонных значений отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ в атмосфере с точностью, достаточной для выявления их многолетнего тренда, а наземные ИК-Фурье-спектрометры могут стать важным инструментом в исследовании изотопного состава парниковых газов в атмосфере.

Авторы выражают благодарность А.З. Фазлиеву за консультации по вопросам величин экспериментальных ошибок интенсивностей спектральных линий для искомых газов в базе данных HITRAN.

Данные исследования, проведенные в Уральском федеральном университете, поддержаны грантом Правительства РФ, договор № 11.G34.31.0064, и грантом РФФИ № 12-01-00801-а.

- Van Pelt A. Real-Time Atmospheric Monitoring of Stable Isotopes and Trace Greenhouse Gases // Int. Environ. Technol. 2008. Jan/Feb. P. 66–67.
- Quay P.D., King S.L., Stutsman J., Wilbur D.O., Steele L.P., Fung I., Gammon R.H., Brown T.A., Farrell G.W., Grootes P.M., Schmidt F.H. Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: fossil and biomass burning source strengths // Global Biogeochem. Cycles. 1991. V. 5, N 1. P. 25–47.
- Stevens C.M., Engelkemeir A. Stable carbon isotopic composition of methane from natural and anthropogenic sources // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 93, N 1. P. 725–733.
- Brenninkmeijer C.A.M., Janssen C., Kaiser J., Rockmann T., Rhee T.S., Assonov S.S. Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds // Chem. Rev. 2003. V. 103, N 12. P. 5125–5161.
- Mikaloff Fletcher S.E., Tans P.P., Bruhwiler L.M., Miller J.B., Heimann M. CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratios: 2. Inverse modeling of CH₄ fluxes from geographical regions // Global Biogeochem. Cycles. 2004. V. 18. GB4005. 15 p.
- Mikaloff Fletcher S.E., Tans P.P., Bruhwiler L.M., Miller J.B., Heimann M. CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratios: 1. Inverse modeling of source processes constraining CH₄ source estimates with atmospheric observations of CH₄ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratios in CH₄ in an inverse model // Global Biogeochem. Cycles. 2004. V. 18. GB4004. 17 p.
- Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide // Geochim. Cosmochim. Acta. 1957. V. 12. P. 133–149.
- Rogers C.D. Inverse methods for atmospheric sounding. Theory and practice. Singapore: World Scientific Publishing, 2000. 206 p.
- Васин В.В., Агеев А.Л. Некорректные задачи с априорной информацией. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. 262 с.
- Notholt J., Schrems O. Ground-based FTIR measurements of vertical column densities of several trace gases above Spitzbergen // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21, N 13. P. 1355–1358.
- Грибанов К.Г., Захаров В.И., Ташкун С.А. Пакет программ FIRE-ARMS и его применение в задачах пассивного ИК-зондирования атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12, № 4. С. 372–378.
- Gribanov K.G., Zakharov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. A new software tool for radiative transfer calculations and its application to IMG/ADEOS data

- // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 68, N 4. P. 435–451.
13. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.C., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K., Couvert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Auwera J.V., Varanasi P., Wagner G. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2005. V. 96, N 4. P. 139–204.
14. URL: <http://tccn.caltech.edu>
15. Chesnokova T.Yu., Boudon V., Gabard T., Grigoriev K.G., Firsov K., Zakharov V.I. Near-infrared radiative transfer modelling with different CH₄ spectroscopic databases to retrieve atmospheric methane total amount // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 17. P. 2676–2682.
16. Tran H., Hartmann J.-M., Toon G., Brown L.R., Frankenberger C., Warneke T., Spiegel P., Hase F. The 2v3 band of CH₄ revisited with line mixing: Consequences for spectroscopy and atmospheric retrievals at 1.67 μm // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 10. P. 1344–1356.
17. Hartmann J.-M., Tran H., Toon G. C. Influence of line mixing on the retrievals of atmospheric CO₂ from spectra in the 1.6 and 2.1 μm regions // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 19. P. 7303–7312.
18. Abrams M.C., Goldman A., Gunson M.R., Rinsland C.P., Zander R. Observations of the infrared solar spectrum from space by the ATMOS experiment // Appl. Opt. 1996. V. 35, N 16. P. 2747–2751.
19. Toon G.C. The JPL MkIV interferometer // Optics and Photonics News. 1991. V. 2, N 10. P. 19–21.
20. Hase F., Demoulin P., Sauval A.J., Toon G.C., Bernath A., Goldman P.F., Hannigan J.W., Rinsland C.P. An empirical line-by-line model for the infrared solar transmittance spectrum from 700 to 5000 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2006. V. 102. P. 450–463.
21. Toon G.C. New Solar Linelist 4750–15291 cm⁻¹, presented at NDSC-IRWG Meeting. Toronto, Canada, June 2005.
22. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/reanalysis/reanalysis.shtml>
23. URL: <http://atmos.physics.usu.ru/remotesensing/UAFS/>
24. URL: <http://iup.uni-bremen.de>
25. Nakazawa T., Sugawara S., Inoue G., Machida T., Makshiyutov S., Mukai H. Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O, and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102, N 3. P. 3843–3859.
26. Fisher R.E., Sriskantharajah S., Lowry D., Lanoselle M., Folwer C.M.R., James R.H., Hermansen O., Myhre C.L., Stohl A., Greinert J., Nisbet Jones P.B.R., Mienert J., Nisbet E.G. Arctic methane sources: Isotopic evidence for atmospheric inputs // Geophys. Res. Lett. 2011. V. 38. P. 3–8.
27. Bergamaschi P., Schupp M., Harris G.W. High-Precision direct measurements of ¹³CH₄/¹²CH₄ and ¹²CH³D/¹²CH₄ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer // Appl. Opt. 1994. V. 33, N 33. P. 7704–7716.
28. Lyulin O.M., Kassi S., Sung K., Brown L.R., Campbell A. Determination of the low energy values of ¹³CH₄ transitions in the 2v3 region near 1.66 μm from absorption spectra at 296 and 81 K // J. Mol. Spectrosc. 2010. V. 261, N 2. P. 91–100.

N.V. Rokotyan, V.I. Zakharov, K.G. Gribanov, J. Jouzel, T. Warneke, J. Notholt. The possibility of atmospheric remote sensing of carbon gases isotopologues using ground-based high-resolution FTIRs.

Relative concentration of ¹³CH₄, ¹²CH₄ and ¹³CO₂, ¹²CO₂ in the atmosphere contains information about carbon dioxide and methane emission sources. High resolution of modern ground-based IR Fourier spectrometers allows one to resolve absorption lines of different isotopologues of the trace gases in atmospheric transmittance spectra. The modeling of synthetic atmospheric transmittance spectra within 2200–11000 cm⁻¹ spectral region has been done and good signals of ¹³CH₄ and ¹³CO₂ were found. Several atmospheric transmittance spectra measured with ground-based FTIR at the Ural Atmospheric Station in Kourovka and at the Institute of Environmental Physics of Bremen University during 2010–2011 have been selected and processed. This paper presents a method and first results on the remote sensing of ¹³CH₄/¹²CH₄ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) and ¹³CO₂/¹²CO₂ ($\delta^{13}\text{CO}_2$) in the atmosphere.