

ДИСТАНЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ, ГИДРОСФЕРЫ
И ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

УДК 551.554.7

В.И. Захаров, М.С. Благодарева, К.Г. Грибанов

Метод дистанционного зондирования отношения
 $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в атмосфере по инфракрасным спектрам
пропускания высокого разрешения

Уральский государственный университет, г. Екатеринбург

Поступила в редакцию 8.02.2008 г.

Мониторинг отношения содержания изотопов углекислого газа $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в атмосфере является одной из важнейших задач контроля углеродного цикла и процессов глобального изменения климата.

Впервые предложен метод дистанционного зондирования среднего по атмосферному столбу отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ по инфракрасным спектрам пропускания атмосферы. Метод основан на измерении отношения оптических толщин атмосферы для гомологичной пары линий изотопов $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ в спектре поглощения солнечного излучения в атмосфере в диапазоне $6100\text{--}6300\text{ см}^{-1}$, которое зависит только от отношения концентраций данных изотопов в атмосфере и практически не зависит от вариаций вертикального профиля температуры и зенитного угла Солнца. Обсуждается возможность применения предлагаемого метода к натурным спектрам пропускания безоблачной слабоаэрозольной атмосферы, измеренным современными инфракрасными Фурье-спектрометрами высокого разрешения наземного базирования (FTIR).

Введение

Изотопы углекислого газа в атмосфере являются индикаторами глобального углеродного цикла. В частности, важной характеристикой источников эмиссии CO_2 в атмосферу является наблюдаемое отношение концентраций изотопов $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$, величина его характеризует резервуары, с которых преимущественно идет эмиссия углекислого газа [1]. В связи с растущей хозяйственной деятельностью человека (производство цемента, сжигание органического топлива, сельское хозяйство и др.), а также в результате потепления климата увеличивается поступление углекислого газа в атмосферу из различных резервуаров, таких как океан, биота, карбонаты земной коры, резервуары депонированного каменного угля и углеводородов. Поэтому проблема мониторинга в атмосфере изотопов углекислого газа становится актуальной.

В настоящее время методология определения отношения концентраций изотопов углекислого газа в атмосфере основана на отборе проб воздуха с последующим анализом их в лабораториях масс-спектрометрическими, хроматографическими или оптическими методами [2–4].

Цель данной работы заключается в рассмотрении возможности использования оптических методов для определения *in situ* среднего отношения $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$ во всем атмосферном столбе с помощью инфракрасных Фурье-спектрометров наземного базирования (FTIR), измеряющих функцию пропускания атмосферы.

Современные FTIR регистрируют спектры поглощения (пропускания) солнечного излучения ат-

мосферой с высоким разрешением (до $0,0019\text{ см}^{-1}$) во всей инфракрасной области и высоким отношением сигнал-шум, что дает возможность определения из них полного содержания в атмосферном столбе и вертикальных профилей многих молекулярных составляющих атмосферы, таких как CH_4 , O_3 , CO , N_2O , HNO_3 и др. [5, 6].

В современных ИК-Фурье-спектрометрах высокого разрешения, использующихся в натурных исследованиях [5, 6], ширина аппаратной функции $\sim 0,002\text{ см}^{-1}$, и ею можно пренебречь в отличие от наблюдаемой ширины линий углекислого газа при атмосферном давлении $\sim 0,1\text{ см}^{-1}$. Функцию пропускания $T_r(\nu)$ в этом случае для безоблачной слабоаэрозольной атмосферы (когда многократным рассеиванием можно пренебречь) запишем в виде [7]:

$$T_r(\nu) = \exp\{-\tau(\nu)\}. \quad (1)$$

Здесь $\tau(\nu)$ – оптическая толщина атмосферы на частоте ν . Для одной достаточно изолированной спектральной линии молекулы, например CO_2 , находящейся в условиях локального термодинамического равновесия, ее можно представить выражением

$$\tau_{ij}(\nu) = \int_0^H dh \sigma_{ij}(\nu) N(h) \omega_i[T(h)], \quad (2)$$

где $N(h)$ – концентрация данных молекул на высоте h (при зенитном угле $\theta \neq 0$ величина h заменяется на $h/\cos\theta$); $\omega_i[T(h)] = \exp[-E_i/kT(h)]/Z[T(h)]$ – бoльцмановская заселенность нижнего поглощающего уровня с энергией E_i при температуре $T(h)$; $Z[T(h)]$ – статсумма; k – постоянная Больцмана. Сечение поглощения для перехода $i \rightarrow j$ в свою

очередь равно $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma f(\nu - \nu_{ij})$, где $f(\nu - \nu_{ij})$ – контур спектральной линии. Например, для тропосферы он достаточно точно аппроксимируется контуром Лоренца [7]:

$$f(\nu - \nu_{ij}) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha_{ij}(h)}{\alpha_{ij}(h)^2 + [\nu - \nu_{ij} - \beta_{ij}(h)]^2}.$$

Здесь $\alpha_{ij}(h)$ и $\beta_{ij}(h)$ – значения коэффициентов уширения и сдвига линии давлением на высоте h .

Анализ данных самолетных измерений [3] вертикального профиля величины $\delta^{13}\text{C}$ в тропосфере:

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{N_{13\text{CO}_2}}{N_{12\text{CO}_2}} - 1 \right\} \cdot 1000\text{‰}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{N_{13\text{CO}_2}}{N_{12\text{CO}_2}} \right)_0$$

где $N_{13\text{CO}_2}/N_{12\text{CO}_2}$ – измеренное отношение концентраций данных изотопов углекислого газа в атмосфере; $(N_{13\text{CO}_2}/N_{12\text{CO}_2})_0$ – его стандартное отношение [2, 3], показывает, что наблюдаемые вариации $\delta^{13}\text{C}$ с высотой малы, не более 1,8%. Среднее значение величины $\delta^{13}\text{C}$ в атмосферном профиле может варьироваться около 15% и более, в зависимости от места и времени измерения. В пренебрежении этой слабой зависимостью отношения концентраций $N_{13\text{CO}_2}/N_{12\text{CO}_2}$ в атмосфере с высотой оптическая толщина атмосферы $\tau_{ij}^{13\text{CO}_2}$ в линии поглощения $i \rightarrow j$ изотопа $^{13}\text{CO}_2$ пропорциональна оптической толщине в гомологичной ей линии (колебательно-вращательный переход с теми же квантовыми числами) поглощения изотопа $^{12}\text{CO}_2$, т.е.:

$$\tau_{ij}^{12\text{CO}_2}(\nu) = \frac{N_{13\text{CO}_2}}{N_{12\text{CO}_2}} A \tau_{ij}^{13\text{CO}_2}(\nu);$$

$$A \tau_{ij}^{13\text{CO}_2}(\nu) = \int_0^H d h \sigma_{ij}^{13\text{CO}_2}(\nu) N_{12\text{CO}_2}(h) w_i^{13\text{CO}_2}[T(h)]. \quad (4)$$

Спектроскопические параметры σ , α , β для гомологичной пары линий обоих изотопов $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ с одинаковой энергией E_i нижних уровней близки [8], температурные зависимости их заселенности $w_i[T(h)] = \exp[-E_i/kT(h)]/Z[T(h)]$ совпадают с точностью до постоянного множителя (вследствие практически линейной температурной зависимости статсуммы в диапазоне тропосферных температур [9]), а также близки контуры линий поглощения. Это означает, что можно ожидать $A = \text{const}$ с высокой точностью, а отношение оптических толщин атмосферы для такой пары гомологичных линий будет определяться как

$$\frac{\tau^{13\text{CO}_2}}{\tau^{12\text{CO}_2}} = A \frac{N_{13\text{CO}_2}}{N_{12\text{CO}_2}}. \quad (5)$$

Наличие в натуральных спектрах пропускания атмосферы хотя бы одной пары близко расположенных отчетливо наблюдаемых и достаточно изолиро-

ванных гомологичных линий $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ может предоставить возможность измерения среднего отношения концентраций $N_{13\text{CO}_2}/N_{12\text{CO}_2}$ и соответственно $\delta^{13}\text{C}$ по всей трассе наблюдения (5). При достаточно высоком спектральном разрешении точность определения $\delta^{13}\text{C}$ может лимитироваться только уровнем отношения сигнал-шум при вычислении отношения оптических толщин $\tau_{ij}^{13\text{CO}_2}/\tau_{ij}^{12\text{CO}_2}$ из спектров

пропускания атмосферы. Анализ спектроскопических данных по изотопам углекислого газа в базе данных HITRAN [8], LSD [9] и модельных спектров пропускания атмосферы, рассчитанных с помощью FIRE-ARMS [10] в районе $6100\text{--}6300\text{ см}^{-1}$, предварительно позволяет выбрать следующие 4 пары из полосы поглощения (00001–30013): 2 пары – $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6219,80\text{ см}^{-1}$), $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$) и 2 пары – $^{13}\text{CO}_2$ ($6104,76\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6212,79\text{ см}^{-1}$), $^{12}\text{CO}_2$ ($6241,40\text{ см}^{-1}$), с одинаковыми нижними уровнями энергии $42,96$ и $133,44\text{ см}^{-1}$ соответственно. Проведенный вычислительный эксперимент показывает, что все выбранные гомологичные пары демонстрируют не зависящие (с точностью $\sim 0,1\%$) от вариаций профиля температуры в пределах $\pm 10\text{ К}$ и зенитного угла в пределах $\pm 10^\circ$ отношения оптических толщин атмосферы (5). Однако из анализа модельных и натуральных спектров в районе $6100\text{--}6300\text{ см}^{-1}$, измеряемых современными FTIR высокого разрешения, следует, что для данного метода можно выбрать только одну достаточно изолированную (от остальных наблюдаемых в спектре атмосферы линий) пару: $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$). На рис. 1 приведены фрагменты синтетического спектра FTIR, где расположены данные линии. Рис. 2 наглядно демонстрирует достаточную

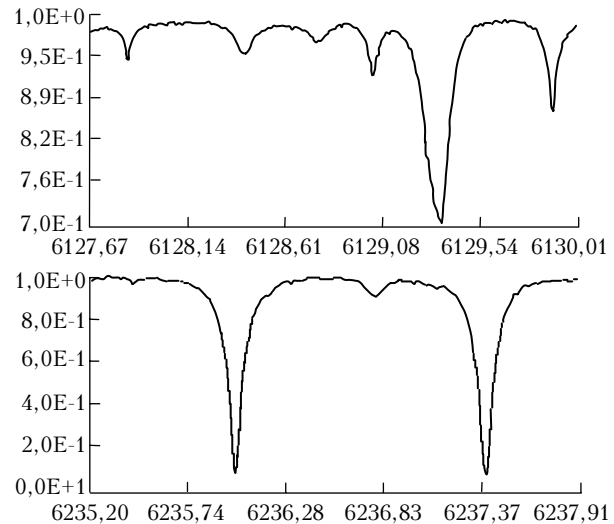


Рис. 1. Образцы синтетических спектров пропускания атмосферы, измеряемых с помощью наземных Фурье-спектрометров высокого разрешения (моделирование с помощью FIRE-ARMS, <http://remotesensing.ru>) в области ИК-полос поглощения изотопомеров углекислого газа. Изолированные линии $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) (вверху) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$) (внизу) являются перспективными для метода определения отношения содержания $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в атмосферном столбе

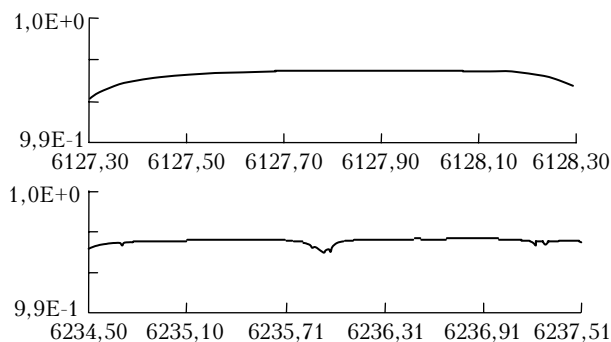


Рис. 2. Функция пропускания стандартной атмосферы (US standard) в спектральных интервалах расположения искомого изотопов $^{13}\text{CO}_2$ (вверху) и $^{12}\text{CO}_2$ (внизу), смоделированная с учетом всех газов, входящих в базу данных HITRAN-2000, исключая молекулу CO_2

изолированность выбранных линий изотопов углекислого газа, вклад линий других атмосферных газов в указанных окрестностях линий $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$) менее 0,1%.

Предлагаемый в данной статье метод определения отношения $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$ в атмосфере базируется на формуле (5) и концепции дифференциального поглощения [11], с целью исключения различных спектрально неселективных вкладов в функцию пропускания (1), связанных с ослаблением излучения рассеянием, континуальным поглощением водяным паром, крыльями соседних сильных линий и другими вкладами со слабой спектральной зависимостью. В общем случае для этого в каждой из выбранных линий изотопов углекислого газа определяются по 2 реперные точки: $^{13}\nu_1$, $^{13}\nu_2$ для линии $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\nu_1$, $^{12}\nu_2$ для линии $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$), удовлетворяющие условиям $^{13}\nu_2 - ^{13}\nu_1 = ^{12}\nu_2 - ^{12}\nu_1$ и $^{13}\nu_1 - ^{13}\nu_0 = ^{12}\nu_1 - ^{12}\nu_0$, где $^{13}\nu_0$, $^{12}\nu_0$ — частоты центров линий соответствующих изотопов. Затем из данных измеренного спектра пропускания атмосферы вычисляется искомое отношение $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$, равное отношению разностей оптических толщин в реперных точках контура линий каждого изотопа:

$$A \frac{N_{^{13}\text{CO}_2}}{N_{^{12}\text{CO}_2}} = \frac{\tau^{^{13}\text{CO}_2}(^{13}\nu_2) - \tau^{^{13}\text{CO}_2}(^{13}\nu_1)}{\tau^{^{13}\text{CO}_2}(^{12}\nu_2) - \tau^{^{12}\text{CO}_2}(^{12}\nu_1)}. \quad (6)$$

Очевидно, что для задачи мониторинга относительного изменения со временем отношения $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$ в атмосфере в районе базирования наземного FTIR знание величины константы A не обязательно, так как она сокращается. При необходимости определения абсолютных величин данного отношения численное значение константы A может быть получено из (6) для известного отношения $N_{^{13}\text{CO}_2}/N_{^{12}\text{CO}_2}$ в атмосферном столбе из независимых измерений методом отбора проб, синхронизированных по времени с измерением спектра пропускания атмосферы с помощью FTIR. Теоретические оценки на основе спектроскопической информации, имеющейся в базе данных [9] для пары линий $^{13}\text{CO}_2$ ($6127,86\text{ см}^{-1}$) и $^{12}\text{CO}_2$ ($6236,04\text{ см}^{-1}$), дают значение $A \approx 0,557$.

С теоретической точки зрения в (6) наиболее удобно выбирать точку 1 в центре линий, а точку 2 в крыльях линий, но в натуральных спектрах измеренных FTIR в центре линии основного изотопа CO_2 пропускание атмосферы часто бывает равным нулю (насыщенное поглощение). Анализ натуральных спектров пропускания атмосферы показывает, что для практических приложений целесообразно выбирать следующие опорные точки: 1 — примерно на $0,02\text{ см}^{-1}$ и 2 — примерно на $0,2\text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот от центра линии, так как в этих точках маловероятно насыщение сигналов. Данный метод в принципе может быть работоспособным для слабоаэрозольной атмосферы, когда многократным рассеянием инфракрасного излучения $6100\text{--}6300\text{ см}^{-1}$ на аэрозолях и вкладом его в наблюдаемый спектр атмосферы можно пренебречь.

В заключение следует отметить, что по мере повышения спектральной разрешающей способности и увеличения отношения сигнал-шум в будущих FTIR-системах предлагаемая методология может стать инструментом рутинного дистанционного мониторинга отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в атмосфере.

Один из авторов (В.И. Захаров) благодарен Ya. Kasai за предоставленную возможность работы в Environmental Sensing and Network Group, Applied Electromagnetic Research Center of National Institute of Information and Communications Technology с натурными данными FTIR (Alaska Poker Flat), а также V. Velazco и J. Notholt за образцы некоторых натуральных спектров FTIR в искомом диапазоне $6100\text{--}6300\text{ см}^{-1}$.

Данные исследования частично были поддержаны грантами РФФИ № 06-01-00669 и 07-07-00269-а.

1. Углекислый газ в атмосфере / Под ред. В. Баха. М.: Мир, 1987. 532 с.
2. Ciais P., Tans P.P., White J.W.C., Trolier M., Francey R.J., Berry J.A., Randall D.R., Sellers P.J., Colatz J.G., Schimel D.S. Partitioning of ocean and land uptake of CO_2 as inferred by $\delta^{13}\text{CO}_2$ measurements from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory global air sampling network // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 2. P. 5051–5070.
3. Nakazawa T., Sugawara S., Inoue G., Machida T., Maksyutov S., Mukai H. Aircraft measurements of the concentrations of CO_2 , CH_4 , N_2O , and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO_2 in the troposphere over Russia // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 3. P. 3843–3859.
4. Griffith D.W.T. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas phase infrared spectra // Appl. Spectrosc. 1996. V. 50. N 1. P. 59–70.
5. Notholt J., Schrems O. Ground-based FTIR measurements of vertical column densities of several trace gases above Spitzbergen // Geophys. Res. Lett. 1994. N 21. P. 1355–1358.
6. Kasai Ya.J., Kagawa A., Jones N., Fujiwara A., Seki K., Murayama Ya., Murcray F. Seasonal Variations of CO and HCN in the Troposphere Measured by Solar Absorption Spectroscopy Over Poker Flat, Alaska // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. N 19. P. 1–4.
7. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. СПб.: Наука, 2003. 239 с.
8. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.C., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C.,

- Jr., Chance K., Coudert 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 molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. Is. 1–4. P. 5–44.
9. Интернет-информационная система «Carbon Dioxide Spectroscopic Databank (CDS)», (<http://cdsd.iao.ru>).
10. 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 (<http://remotesensing.ru>).
11. Liou K.N. An Introduction to Atmospheric Radiation. San Diego: Academic Press, 2002. 583 p.

V.I. Zakharov, M.S. Blagodareva, K.G. Gribanov. A method of remote sensing of $^{13}\text{CO}_2$ to $^{12}\text{CO}_2$ ratio in the atmosphere using high resolution transmittance IR spectra.

Monitoring of content of isotopes of carbon dioxide in the atmosphere is one of the most important tasks of control carbon cycle and global climate change.

A method of remote sounding of column averaged $^{13}\text{CO}_2$ to $^{12}\text{CO}_2$ ratio in the atmosphere is proposed for the first time. The method uses ratio of optical depths of homologous couple of lines of $^{13}\text{CO}_2$ and $^{12}\text{CO}_2$ from high resolution transmittance spectra of solar radiation in the atmosphere within the range 6100–6300 cm^{-1} which depends only on the columnar ratio $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ and does not depend on variations of temperature profile of the atmosphere and solar zenith angle. A possibility of application of the method to atmospheric transmittance spectra measured with modern FTIR in cloudless and «aerosol free» atmosphere is discussed.