

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 504.3.054

Исследование малых газовых составляющих на границе «водная поверхность – атмосфера» с использованием средств дистанционного и локального лазерного ИК-газоанализа. Обзор

Ю.В. Кистенев^{1,2✉}, А. Cuisset³, О.А. Романовский², А.В. Жердева^{1*}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

³Université du Littoral-Côte d'Opale
59140, Dunkerque, France

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.;
после доработки 7.07.2022 г.;
принята к печати 15.08.2022 г.

Малые газовые составляющие (МГС) атмосферы, эмитируемые водной поверхностью Земли, оказывают существенное влияние на химические процессы в атмосфере, погодообразование и глобальные изменения климата. В обзоре представлен анализ основных МГС, эмитируемых поверхностью морских акваторий, а также заболоченных территорий Земли. Также рассмотрена техника локального/дистанционного газоанализа небольшого числа МГС, включая спектроскопию внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени, оптико-акустическую спектроскопию. Рассмотрены подходы к приборной реализации средств абсорбционной лазерной спектроскопии для контроля большого количества МГС атмосферы с использованием параметрических генераторов света в качестве источников перестраиваемого по частоте лазерного излучения.

Ключевые слова: малые газовые составляющие атмосферы, граница «водная поверхность – атмосфера», лазерная абсорбционная спектроскопия, ИК-диапазон спектра; trace atmospheric gas, “water – atmosphere” interface, laser absorption spectroscopy, IR spectral range.

Введение

Граница раздела между различными акваториями и атмосферой охватывает большую часть поверхности Земли. Эмиссия молекулярных компонент с поверхности акваторий дает существенный вклад в динамику многих малых газовых составляющих (МГС) атмосферы. Последние могут иметь антропогенное происхождение, выделяться бактериями, микроорганизмами, планктоном, водной растительностью, а также в ходе биохимических процессов в донных отложениях. Несмотря на следовые концентрации и часто короткое время жизни МГС атмосферы, эмитируемые водной поверхностью Земли, оказывают существенное влияние на формирование облаков, погодообразование, глобальное изменение климата. МГС часто химически активны, что

может влиять, например, на окислительную способность атмосферы, динамику стратосферного озона.

Таким образом, мониторинг МГС около акваторий – актуальная задача в настоящее время. Методы абсорбционной спектроскопии, особенно лазерной абсорбционной спектроскопии (ЛАС), обладают высокой чувствительностью и селективностью, позволяют проводить оперативный контроль содержания МГС в области пространства от нескольких метров до нескольких километров, например, при лидарном зондировании атмосферы, использовании баллонного зондирования или различных летательных аппаратов для пробоотбора или локального анализа.

В ИК-диапазоне расположены интенсивные колебательные переходы большого числа МГС. Следовательно, для их контроля наибольший интерес представляют технические средства дистанционного и локального лазерного ИК-газоанализа. Для контроля большого числа МГС методами ЛАС необходимы лазерные источники с большим диапазоном перестройки.

* Юрий Владимирович Кистенев (yuk@iao.ru); Arnaud Cuisset (Cuisset@univ-littoral.fr); Олег Анатольевич Романовский (roa@iao.ru); Александра Валериевна Жердева (zherdewasasha@yandex.ru).

В настоящей работе представлен обзор типичных МГС, эмитируемых водными поверхностями, а также существующих и перспективных инструментальных средств лазерной ИК-спектроскопии МГС в атмосфере с использованием лазерных источников с широким диапазоном перестройки.

1. МГС на границе «морская поверхность – атмосфера»

Карбонилсульфид (COS) – наиболее распространенное серосодержащее соединение, присутствующее в атмосфере [1–3]. COS появляется в атмосфере за счет эмиссии с поверхности океана и вулканической деятельности, а также фотоокисления дисульфида углерода. Типичные концентрации оцениваются примерно в 0,5 ppbv [4]. Диметилсульфид (C_2H_6S) обеспечивает более 50% выбросов естественной серы в атмосферу [5]. Диметилсульфон ($C_2H_6O_2S$) также эмитируется в атмосферу с морской поверхности, но в существенно меньших количествах [6]. Сероводород (H_2S), первоначально считавшийся доминирующим летучим соединением серы в океанах, вносит лишь незначительный вклад в общий морской поток серы в атмосферу [7]. В некоторых условиях около морской поверхности может регистрироваться метилмеркаптан (CH_3SH) [8]. В базе HITRAN [9] представлена информация о следующих серосодержащих МГС: диметилсульфид (C_2H_6S), диметилсульфоксид (C_2H_6OS), карбонилсульфид (COS), сероуглерод (CS), сероводород (H_2S), метилмеркаптан (CH_3SH), диоксид серы (SO_2).

Поверхность океана является источником летучих галогенированных соединений вследствие их достаточно высокого содержания в морской воде. Например, концентрация нитратов в поверхностном слое составляет, как правило, 2–30 мкг/л, нитритов – <0,05 мкг/л (в пересчете на атомарный азот) [10]. Галогенированные углеводороды влияют на «окислительную способность» атмосферы главным образом за счет воздействия на озон в тропосфере и в стратосфере [8]. В базе HITRAN [9] представлена информация о метилхлориде (CH_3Cl).

Океаны играют значительную роль в геохимическом цикле бромистого метила (CH_3Br); они являются источником короткоживущих бромированных метанов, включая бромформ ($CHBr_3$) и дибромметан (CH_2Br_2). Эти соединения – источник реактивного брома в тропосфере и нижней стратосфере, который существенно влияет на содержание атмосферного озона [11, 12]. В базе HITRAN [9] представлена информация о бромметане (CH_3Br), дибромметане (CH_2Br_2), бромформе ($CHBr_3$), диодометане (CH_2I_2).

Атмосферный йод имеет важное значение для здоровья человека. Перенос йода из океанического резервуара в атмосферу, а затем на сушу является важным звеном его природного биохимического цикла [8]. В базе HITRAN [9] представлена информация о йодистом метиле (CH_3I).

Оксигенированные летучие органические соединения (ОЛОС) играют важную роль в химии тропосферы [13–15]. ОЛОС представляют собой подгруппу неметановых углеводородов, состоящих из спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Низкомолекулярные карбонильные соединения включают метанол (CH_3OH), этанол (C_2H_5OH), 1- и 2-пропанол (C_3H_7OH и C_3H_8O), тербутиловый спирт ($C_4H_{10}O$), формальдегид (CH_2O), ацетальдегид (C_2H_4O), бутиральдегид (C_4H_8O), ацетон (C_3H_6O) и пируват ($CH_3(CO)COOH$) [8, 16–20]. Метанол (CH_3OH) – доминирующее ОЛОС в атмосфере с концентрациями на уровне ppb в морском пограничном слое [21]. В совокупности метанол, ацетон и ацетальдегид составляют 37–63% от общего количества неметановых летучих органических карбонсодержащих соединений в околосредовой атмосфере [22]. Следует отметить, что существует несколько источников ацетальдегида, ацетона и метанола, включая биогенные (наземные и океанические), антропогенные и фотохимические [23–25].

На границе раздела «воздух – морская поверхность» наблюдались летучие газофазные алканы (например, метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10})) и алкены (например, этен (C_2H_4), пропен (C_3H_6), изопрен (C_5H_8)) [26]. Некоторые летучие органические соединения, такие как изопрен, монотерпеновые углеводороды, также в большом количестве выделяются лесами и влияют на баланс углерода в атмосфере. В Китае изопрен дает ежегодный прирост углерода до $(4,06 \sim 16,43) \times 10^{12}$ г, монотерпены до $(1,84 \sim 4,46) \cdot 10^{12}$ г [27]. Океан также является источником эмиссии монооксида углерода (CO) в атмосферу [28]. В базе HITRAN [9] представлена информация о следующих летучих органических соединениях: изопрен (C_5H_8), метанол (CH_3OH), ацетон (C_3H_6O), ацетальдегид (C_2H_4O), метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), монооксид углерода (CO).

Океаны – источник низкомолекулярных алкилнитратов для тропосферы, в частности метиловых ($MeONO_2$) и этилнитратов ($EtONO_2$) [29–31].

Оксид азота (NO) имеет важное значение в атмосфере из-за его роли в циклическом движении озона. Летучие галогенированные соединения – один из источников NO и NO_2 в атмосфере, особенно в дневное время [8]. Отметим, что NO быстро, в течение нескольких минут, окисляется до диоксида азота (NO_2) [32]. Таким образом, NO и NO_2 обычно рассматриваются в совокупности как $NO_x = NO + NO_2$. В настоящее время практически нет информации о переносе NO_x через границу «воздух – морская поверхность» [8].

Аммиак (NH_3) – полярное хорошо растворимое соединение, которое повсеместно присутствует в окружающей среде и играет важную роль в атмосфере [33]. Показано, что он нейтрализует от 50 до 100% кислотности аэрозоля в морском воздухе [34, 35]. В базе HITRAN [9] представлена информация о следующих азотсодержащих МГС: хлорнитрат ($ClNO_2$), бромнитрат ($Br(NO_3)_3$), аммиак (NH_3), триметиламин (C_3H_9N), диметиламин

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$), метиламин (CH_3NH_2), закись азота (N_2O).

2. МГС на границе «болото — атмосфера»

Количественный состав болотных газов сильно варьируется, однако качественный в достаточной степени постоянен. В болотах всех типов образуются метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2) [36–38], а также аммиак (NH_3) [39], сероводород (H_2S) [36, 38], этан (C_2H_6), фосфин (PH_3) и дифосфин (P_2H_4) [36, 37], угарный газ (CO) [37, 39], молекулярный водород, который является промежуточным продуктом метаболизма микрофлоры биосистем [39–41], в следовых количествах — кислород [38, 39]. Кроме того, присутствуют углеводороды более сложного состава, такие как пропан (C_3H_8) и этилен (C_2H_4), эмиссию которых связывают с ферментативным декарбоксилированием летучих жирных кислот [37, 39]. Эмиссия фосфина и дифосфина обусловлена жизнедеятельностью бактерий, которые начинают производить фосфин, перерабатывая фосфорорганические соединения, содержащиеся в рыбах, земноводных, пресмыкающихся, птицах и животных [36]. В свою очередь, присутствие в газовой пробе сероводорода может быть связано с деятельностью бактерий и наличием специфического подземного источника, питающего водой заболоченную экосистему [37].

Лабораторный анализ изотопного состава углерода (параметр $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ или $\delta^{13}\text{C}$) для углеродсодержащих компонентов газов, а также изотопного состава водорода ($^2\text{H}/^1\text{H}$ или $\delta^2\text{H}$) для метана дает информацию о жизнедеятельности микроорганизмов, специфичных для разных экосистем, позволяет исследовать природу газов, выходящих на поверхность. Например, абиотический (неорганический) метан обогащен изотопом ^{13}C [42]. К тому же существует возможность определения механизма образования биогенного (образующегося в результате жизнедеятельности бактерий) метана (ацетатный/ CO_2 -редукция) [43, 44].

Территория Западно-Сибирской равнины является самым большим заболоченным комплексом мира. Площадь Западной Сибири составляет около $2,9 \cdot 10^6 \text{ км}^2$, из которых болотами занято $65,5 \cdot 10^4 \text{ км}^2$ или 24,4% территории. При этом заболоченность территории разных природных зон изменяется от 9,2% в степи до 34,5% в средней тайге. Заболоченность северных территорий Западной Сибири оценивается в 22,7%, что соответствует $28,7 \cdot 10^4 \text{ км}^2$. Площадь болот этого региона составляет ~42% площади всех болот Западной Сибири [45]. В северной тайге преобладают олиготрофные и олиго-мезотрофные болота, тогда как в тундре и лесотундре основные площади болот приходятся на эвтрофные топи.

Эмиссия CO_2 с поверхности олиготрофных болот составляет $122 \text{ мг} \cdot \text{С}/\text{м}^2$ (т.е. в пересчете на атомарный углерод) в час, эвтрофных — $134 \text{ мг} \cdot \text{С}/\text{м}^2$ в час [46]. В осенне-летний период эмиссия CO_2

с поверхности олиготрофных болот на юге Томской обл. составляет $\sim 400 \text{ мг} \cdot \text{С}/\text{м}^2$ в час и $\sim 23\text{—}370 \text{ мг} \cdot \text{С}/\text{м}^2$ в час — с поверхности эвтрофных болот [47]. В соответствии с оценками Головацкой и др. [48], среднее за вегетационный период значение эмиссии CO_2 с поверхности торфяных болот равно $118,2 \text{ мг} \cdot \text{С}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

В период с июня по октябрь 2013–2016 гг. была исследована зависимость эмиссии CO_2 от микрорельефа ольховых болот в южной тайге Европейской части России (Тверская обл.) [49]. Измерения проводились в области впадины (DEP), плоской поверхности (FL), возвышения (EL), кочки (TUS) и кочки вблизи ствола дерева (STUS). Результаты представлены на рис. 1 (цв. вкладка).

В ходе трехлетнего (2018–2020 гг.) мониторинга выбросов CO_2 в двух контрастных водно-болотных угодьях Окаванго Дельта, Ботсвана были зафиксированы преимущественная эмиссия углерода за весь период и поглощение углерода болотом в 2018 г. [50]. Таким образом, сложные и разнонаправленные процессы могут протекать в пределах одной и той же территории. Метеорологические аномалии могут нарушить баланс выбросов отдельных парниковых газов.

Болотные экосистемы участвуют в обмене с атмосферой, наряду с диоксидом углерода, и других парниковых газов, таких как CH_4 и N_2O [51–53]. В зависимости от состава микроорганизмов и температурного режима существует три пути продуцирования метана: водородный, ацетатразложение и метилотрофный. Основными факторами, влияющими на соотношение интенсивности процессов выделения и поглощения метана, являются состав, температура и влажность торфа; уровень, кислотность и насыщенность солями болотных вод, состав растительности, глубина сезонного протаивания торфяной толщи [53, 54].

Были исследованы потоки парниковых газов CO_2 , CH_4 , N_2O с поверхности тропических водно-болотных угодий в предгорьях Гималаев после муссонов в период с октября 2020 по январь 2021 г. [55]. Отбор проб осуществлялся для шести различных типов почв в пределах водно-болотных угодий. Измеренная эмиссия CO_2 , CH_4 , N_2O варьировалась в пределах (8289–105213), (0,56–2,25), (0,18–0,40) $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ соответственно. За исключением CO_2 , другие парниковые газы имели слабые пространственные вариации скорости эмиссии. Почвы, близкие к болотистым, выделяли значительно больше CO_2 , чем растительные.

Трехлетний мониторинг потоков N_2O и CH_4 проводился с поверхности пальмового болота в Перуанской Амазонии на трех участках: с нетронутой флорой, с умеренной деградацией растительности в результате вырубki лесов и с сильной деградацией [56]. Среднегодовые выбросы CH_4 составили ($225,6 \pm 50,7$; $160,5 \pm 65,9$ и $169,4 \pm 20,7$) $\text{кг} \cdot \text{га}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ (в пересчете на атомарный углерод). Среднегодовые выбросы N_2O составили ($1,3 \pm 0,6$; $0,5 \pm 0,1$; $1,1 \pm 0,4$) $\text{кг} \cdot \text{га}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ (в пересчете на атомарный азот).

Болота обеспечивают ~30% ежегодной глобальной эмиссии метана в атмосферу [57] (рис. 2). Оценки глобальных потоков CH_4 показали, что более половины годовой эмиссии метана происходит из болот, расположенных между 50 и 70° с.ш. [57], т.е. на территории России. Текущие оценки эмиссии метана из болотных экосистем северной части Западной Сибири являются достаточно грубыми вследствие отсутствия достаточного объема экспериментальных данных для этих территорий. Разброс оценок годовой эмиссии метана из болотных экосистем Западной Сибири составляет от 1,6 до 22,7 Мт [36]. Ледники, возможно, являются альтернативным источником метана в атмосфере [58]. Поля осоки на северных торфяниках признаны существенным источником CH_4 [59, 60]. Аналогичные результаты были получены для разрушенных пожарами тропических торфяников в Брунее: эмиссия на уровне от 0,8–4,7 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что в три раза выше по сравнению с нетронутыми торфяно-болотными территориями [61].

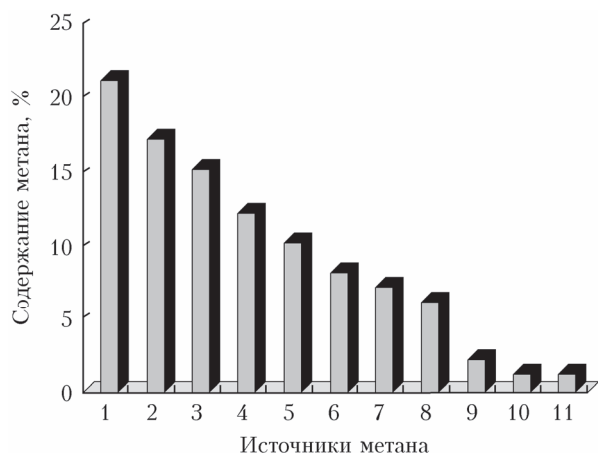


Рис. 2. Оценки вклада различных источников метана в атмосферу: 1 – болота; 2 – рисовые заливные поля; 3 – травоядные животные; 4 – полигоны твердых бытовых отходов; 5 – забродившая биомасса; 6 – газовые месторождения; 7 – термиты; 8 – угольные шахты; 9 – океаны; 10 – озера; 11 – газогидраты метана [38]

Результаты метаанализа ~9000 измерений CH_4 с 83 участков в панарктических регионах показали, что эмиссия метана была наиболее высокой с низинных торфяников, затем – с заливных территорий, с трясин и болот [62].

Были исследованы пути эмиссии метана в атмосферу с поверхности водно-болотных участков в национальном заповеднике Биг-Сайпресс на юго-западе Флориды (США) [63]. Показано, что скорость диффузии метана из поверхностных вод равна $(3,50 \pm 0,22)$ $\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$; самые высокие скорости наблюдались на участке с наименьшей активностью бактерий – $(7,79 \pm 1,37)$ $\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$; потоки метана из незагрязненных почв были на уровне $(18,4 \pm 5,14)$ $\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$.

Торфяники также дают существенную эмиссию циклических, ароматических, карбонильных и алифатических углеводородных соединений (более

1 $\text{мкг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), в меньшей степени (приблизительно на порядок) – терпеноидов и азот-содержащих соединений [64].

3. Техника лазерной ИК-спектроскопии МГС в атмосфере

Существует два подхода к исследованию МГС атмосферы: отбор и последующий анализ локальных проб и дистанционное зондирование. Методы дистанционного зондирования позволяют восстановить профили отдельных МГС в атмосфере, исследовать их распределение на значительных территориях. Однако влияние различных атмосферных эффектов на характеристики зондирующего пучка, включая поглощение и рассеяние, турбулентность, пространственную вариативность параметров атмосферы, атмосферного аэрозоля, облаков существенно снижает возможности таких методов.

Традиционные методы забора локальных проб, с одной стороны, позволяют исключить практически все мешающие факторы, перечисленные выше, и обеспечивают высокую чувствительность и селективность анализа молекулярного состава проб. С другой стороны, за исключением использования геодезических зондов, они позволяют получить информацию о составе атмосферы лишь в отдельной локальной области.

3.1. Техника локального / лидарного газоанализа малого числа МГС

Современные стационарные газоанализаторы обладают высокой селективностью, а продолжительность их непрерывной работы ограничена только сроком службы источников и приемников оптического излучения. Однако, как правило, стационарные газоанализаторы могут детектировать лишь небольшое число компонент. Например, для измерения концентрации оксидов азота используются хемилюминесцентный и УФ-абсорбционный методы, для измерения двуокиси серы – флуоресцентный и УФ-абсорбционный методы, окиси углерода – ИК-абсорбционный метод, углеводородов – пламенно-ионизационный и ИК-абсорбционный методы газоанализа [65].

Фирмой Los Gatos Research создан ряд специализированных портативных газоанализаторов для измерения приземных концентраций метана, водяного пара, озона, окислов азота, углекислого газа и других соединений [66]. Действие устройств основано на методе спектроскопии внутривибрационного ослабления сигнала во времени (cavity ringdown spectroscopy – CRDS). Этим методом измеряют время затухания лазерного импульса, введенного в высокочастотный оптический резонатор, заполненный поглощающей средой. В экспериментах по измерению спектра поглощения HCN методом CRDS была достигнута чувствительность $\sim 10^{-10}$ см^{-1} при использовании зеркал с коэффициентом отражения $R \geq 0,9999$. Этот метод существенно ограничивает техническая сложность перестройки длины

волны, поскольку высокий коэффициент отражения в резонаторе достигается только в узком спектральном интервале [67]. Именно поэтому устройства Los Gatos Research, как правило, предназначены для измерения двух-трех МГС в воздухе.

Лазерная оптико-акустическая спектроскопия (ЛОАС) является одним из наиболее чувствительных методов лазерной абсорбционной спектроскопии, особенно при внутррезонаторном расположении детектора. Подобный газоанализатор с внутррезонаторным детектором обеспечил регистрацию этилена на уровне 6 pptv [68, 69]. ЛОАС удобна для детектирования МГС, которые имеют линии поглощения, совпадающие с линиями генерации газовых лазеров, например, CO₂- или СО-лазеров [70]. В оптимальных условиях предел детектирования ЛОАС может составлять ~ 0,01 ppb при быстродействии в несколько секунд.

Чувствительность ЛОАС существенно зависит от конструкции ячейки оптико-акустического детектора (ОАД). Для нерезонансного ОАД частота модуляции оптической волны находится ниже частот акустического резонанса ячейки. В резонансном ОАД указанные частоты совпадают и акустический сигнал усиливается кратно добротности акустического резонатора (Q-фактор). Величина последнего может достигать нескольких сотен [71]. Резонансные ОАД используют резонаторы Гельмгольца, одномерные цилиндрические резонаторы, объемные резонаторы [72, 73].

Газоанализаторы «КЕДР» и «КЕДР-М», основанные на принципе оптико-акустической спектроскопии, производятся в ОАО НПО «Химваوماتика», детектируемые МГС: CO₂, СО, CH₄, C₂H₄.

Крупным разработчиком оптико-акустических газоанализаторов является финская компания Gasera Ltd. Оптико-акустический газоанализатор F-10 ее производства предназначен для мониторинга парниковых газов, анализа качества воздуха. Объем его газовой пробы – 10 мл, он определяет до девяти различных МГС, включая углеводороды, неорганические вещества. Компания также производит перестраиваемый лазерный оптико-акустический газоанализатор LP1. Газоанализатор определяет такие газы, как C₂H₂, CO₂, CH₄, N₂O, HF, HCN, HCl, NH₃, NO, C₂H₄. Концентрационная чувствительность достигает 1 ppb.

Подразделение американской компании GE Energy – Kelman производит портативный оптико-акустический газоанализатор Transport X, позволяющий детектировать H₂, СО, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₂H₄, H₂O с точностью до 2 ppm при концентрационной чувствительности от 1 до 50 ppb.

Примеры детектирования отдельных МГС методами локального и лидарного газоанализа с использованием лазеров представлены в табл. 1. Недостаток этого подхода в том, что узкий диапазон перестройки использованных источников лазерного излучения не позволяет детектировать большое число МГС.

Таблица 1

Примеры детектирования отдельных МГС методами локального и лидарного газоанализа с использованием лазеров

МГС	Спектральная область, использованная для детектирования	Метод	Зарегистрированные концентрации, ppm	Источник
1	2	3	4	5
Метанол (CH ₃ OH)	971,76295 см ⁻¹	Квантово-каскадный лазер (ККЛ), CRDS	н.д.	[74]
Ацетон (C ₃ H ₆ O)	2970 см ⁻¹	ККЛ, спектроскопия с модуляцией длины волны	0,58	[75]
Метан (CH ₄)	6046,95 см ⁻¹	Диодный лазер, метод дифференциального поглощения в многоходовой кювете	0,08	[76]
Этан (C ₂ H ₆)	5951,73 см ⁻¹	Диодный лазер, метод дифференциального поглощения в многоходовой кювете	0,190	[76]
Моноксид углерода (СО)	6338,6 см ⁻¹	Волоконный Er ³⁺ -лазер, внутррезонаторная спектроскопия	100	[77]
NO ₂	22421 см ⁻¹	Диодный лазер, фотоакустическая спектроскопия	Предел обнаружения – 46 ppt	[78]
N ₂ O	288,336 и 2539,344 см ⁻¹	Межзонный каскадный лазер, гетеродинная система детекции	н.д.	[79]
Аммиак (NH ₃)	1046 см ⁻¹	ККЛ, газовая ячейка на основе полого волновода	0,2	[80]
CO ₂	6334,5 см ⁻¹	Волоконный Er ³⁺ -лазер, внутррезонаторная спектроскопия	25	[77]

1	2	3	4	5
NO ₂		Лазеры на красителях, dual-DIAL (448,10; 447,20–446,60 нм), DIAL (448,10–446,60 нм)	н.д.	[81]
CO ₂	1,57 мкм	Лазерный источник на основе смещения излучения Nd:YAG-лазера (1064 нм) и лазера на красителях (634 нм) с накачкой второй гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм), DIAL	н.д.	[82]

Примечание: н.д. – данные не представлены.

3.2. Подходы к локальному / лидарному газоанализу большого числа МГС

Количество МГС, детектируемых методом ЛАС, определяется диапазоном перестройки лазерного источника. Параметрические генераторы света (ПГС) обеспечивают непрерывную перестройку в широком ИК-диапазоне [83]. Существует небольшое число нелинейных кристаллов, которые обеспечивают параметрическое преобразование излучения твердотельных лазеров с длиной волны генерации ~ 1 мкм в диапазон 3–20 мкм. Для создания ПГС среднего ИК-диапазона перспективны нелинейные кристаллы ZnGeP₂ (ZGP), CdSiP₂ (CSP), ориентированного арсенида галлия (orientation-patterned (OP)-GaAs), ориентированного фосфида галлия (orientation-patterned gallium phosphide (OP)-GaP).

В [84] представлен параметрический генератор света с накачкой кристалла AgGaS₂ (AGS) 1-мкм лазером, обеспечивающий генерацию холостой волны до 11,3 мкм. Высокие энергетические характеристики свойственны кристаллу HgGa₂S₄ (получена энергия в импульсе до 3 мДж на длине волны 6,3 мкм) [85], однако технология выращивания таких кристаллов необходимых размеров сложна. Также используются твердые растворы CdxHg_{1-x}Ga₂S₄, но контролировать их состав проблематично. Халькопириты (CSP) обладают высокой нелинейностью, но низкой лучевой стойкостью, их диапазон прозрачности – лишь до 6,5 мкм [86].

Разработан перестраиваемый оптический параметрический усилитель среднего ИК-диапазона, в котором в качестве нелинейного элемента использовалась периодически поляризованная структура на основе стехиометрического танталата лития (periodically poled stoichiometric lithium tantalite, PPSLT) [87]. Перестройка холостой волны в спектральном диапазоне 3–3,5 мкм осуществлялась при изменении температуры нелинейного элемента. Система обеспечивала генерацию импульсов в холостой волне с энергией 4,1 мДж и длительностью 600 пс.

В [88] представлен ПГС, одновременно генерирующий излучение на двух длинах волн (3295 и 3469 нм). Для уменьшения потерь сигнальной

волны использовался однорезонаторный ПГС с осью расположенными нелинейными кристаллами титанил-арсената калия (КТА) и титанил-фосфат калия (КТР) в одном резонаторе. Таким образом, различные поляризационные составляющие излучения Nd:YAG-лазера могли отдельно накачивать различные нелинейные кристаллы, реализуя параллельную схему ПГС.

Нелинейный кристалл КТА с накачкой Nd:YAG-лазером использовался в качестве нелинейного элемента для создания ПГС с перестройкой в диапазоне 3–4 мкм, энергия в импульсе составляла не менее 6 мДж, частота повторения импульсов – 10 Гц, ширина линии генерации – 1–5 см⁻¹ [89, 90].

Созданы ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой 1,94-мкм Tm:YAP-лазерами с модуляцией добротности [91]. Для параметрического преобразования излучения лазера накачки применяли последнее поколение кристаллов ZGP и CSP, обладающих низким поглощением на длине волны накачки. Были использованы различные двухрезонаторные конфигурации ПГС, в том числе с однопроходной и двухпроходной накачкой. Была реализована генерация излучения в диапазоне 3,6–4,2 мкм. Максимальная мощность достигала 2,3 и 2,5 Вт, оптическая эффективность преобразования – 58 и 64% при двухпроходной накачке для кристаллов ZGP и CSP соответственно.

ПГС с двухпроходной накачкой на основе периодически поляризованных кристаллов ниобата лития PPLN и MgO:PPLN представлен в [92]. В качестве источника накачки использован малогабаритный наносекундный Nd:YAG-лазер, длина волны генерации – 1,053 мкм, длительность импульса накачки 5–7 нс при максимальной энергии импульса 300 мкДж на частоте 1–7 кГц. Порог генерации ПГС на основе MgO:PPLN варьировался в интервале 11–28 мкДж в диапазоне длин волн 2,1–4,3 мкм. Эффективность преобразования энергии накачки в энергию холостой волны уменьшалась от 8,6 до 2,5% в диапазоне длин волн 2–4,3 мкм. Для ПГС на основе нелинейного элемента PPLN порог генерации составил 36 мкДж в области 4,2 мкм и 49 мкДж в области 4,7 мкм. Эффективность пре-

образования энергии накачки в энергию холостой волны составила 3,3–0,4% в диапазоне длин волн 4,2–4,7 мкм.

С использованием ориентированного фосфида галлия (OP-GaP) в качестве нелинейной среды реализована генерация непрерывного излучения с перестройкой в интервале 4608–4694 нм. Кристалл длиной 40 мм обеспечил мощность до 43 мВт на выходе ПГС и более 30 мВт в >95% диапазона перестройки [93].

В [94] использован ориентированный арсенид галлия (OP-GaAs) с накачкой пикосекундным лазерным источником на длине волны 1952 нм для создания ПГС с широким диапазоном перестройки в интервале 2552–2960 нм (сигнальная волна) и 5733–8305 нм (холостая волна). Максимальная энергия импульса составила 0,40 мкДж (для сигнальной волны с $\lambda = 2942$ нм) и 0,16 мкДж (для холостой волны с $\lambda = 5800$ нм).

В [95] исследован процесс внутррезонаторной генерации разностной частоты в каскадной схеме ПГС. В качестве первого каскада был представлен ПГС на основе периодически поляризованных кристаллов титанил-фосфат калия (РПКТР). Во втором каскаде на основе ориентированного арсенида галлия (OP-GaAs) была реализована генерация разностной частоты между сигнальной и холостой частотами первого каскада. Накачка первого каскада производилась при помощи импульсно-периодического Nd:YAG-лазера в области 1 мкм. Была продемонстрирована возможность широкой перестройки длины волны в области 7–9,2 мкм при средней мощности ~10 мВт (частота следования импульсов 1–3 кГц).

В [96] была показана возможность генерации с использованием ZGP-ПГС перестраиваемого в ИК-диапазоне от 3,7 до 8 мкм излучения с шириной линий ~0,1 см⁻¹.

Наряду с указанными достоинствами лазерные источники на основе ПГС имеют достаточно широкую линию генерации порядка 1–3 см⁻¹. Сужение линии генерации может быть реализовано с помощью дополнительных селективных спектральных элементов внутри резонатора ПГС, например дифракционных решеток. При использовании кристалла PPLN в таком резонаторе была достигнута ширина линии генерации 250 МГц [97]. Объемная брэгговская решетка для сужения линии генерации ПГС на основе PPLN позволила получить ширину линии не более 2 нм [98]. Предложен вариант сужения спектра генерации ПГС на основе PPLN за счет технологии инжекционной затравки [99].

Для восстановления разрешения абсорбционных спектров, зарегистрированных с использованием лазерных источников с шириной линии генерации, аналогичной ПГС, был применен компьютерный метод реконструкции сверхразрешения с использованием искусственных нейросетей, включая сверхточную нейронную сеть и многослойный перцептрон [100]. Показано, что такой подход существенно улучшает точность декомпозиции многокомпонентных газовых смесей.

Вариант ЛОАС-газоанализатора с ПГС-источником, излучающим в области 3,3 мкм, продемонстрировал чувствительность регистрации формальдегида на уровне ppb и этана на уровне долей ppb [101].

Компанией ООО «Специальные технологии» (г. Новосибирск) разработан газоанализатор Laser Breeze, который включает в себя источник излучения на основе ПГС с накачкой Nd:YLF-лазером на длине волны 1,053 мкм с перестройкой длины волны от 2,5 до 10,7 мкм [73, 102–104]. Столь широкая перестройка длины волны достигнута путем использования в источнике двух нелинейных кристаллов. При этом генерация излучения в диапазоне от 2,5 до 4,5 мкм обеспечивается за счет применения периодически поляризованной структуры ниобата лития, легированного оксидом магния MgO:PPLN. В спектральном диапазоне 4,3–10,7 мкм генерация реализуется за счет использования в резонаторе ПГС халькогенидного монокристалла тиогаллата ртути HgGa₂S₄ (HGS) (рис. 3).

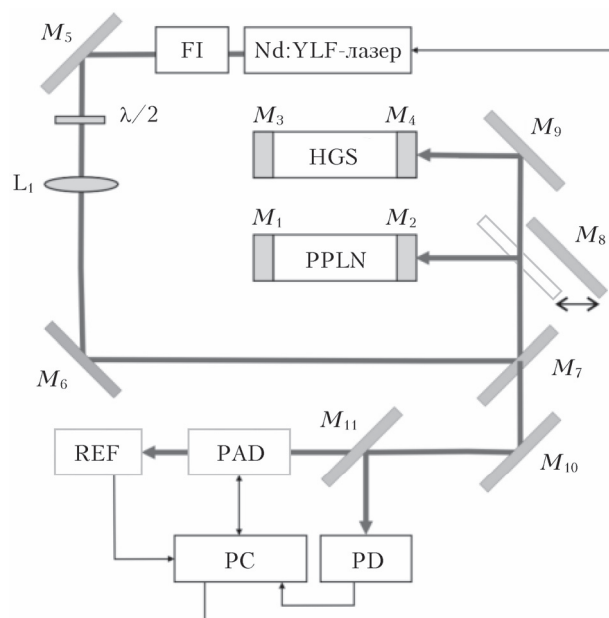


Рис. 3. Оптическая схема лазерного газоанализатора на основе ПГС LaserBreeze [73]: PAD – двухканальный резонансный фотоакустический детектор; PD – пироэлектрический детектор; FI – изолятор Фарадея; M_i – зеркала; PC – персональный компьютер; $\lambda/2$ – полуволновая пластина; REF – опорная ячейка с эталонной газовой смесью для контроля длины волны излучения ПГС

Городничевым В.А. разработан лидар на основе ПГС на кристалле селенистого кадмия (CdSe) со спектральными диапазонами перестройки 3,8–4,6 и 8–13 мкм. Относительная разность концентраций, полученных в трассовых измерениях и стандартным химическим методом, составила для аммиака 13,6%, для метана 6,4% [105].

Примеры использования ПГС для детектирования МГС методами локального и лидарного газоанализа представлены в табл. 2. Эти примеры связаны с контролем отдельных газов, что не раскрывает

Примеры использования ПГС для детектирования МГС методами локального и лидарного газоанализа

МГС	Диапазон детектирования, см ⁻¹	Метод	Зарегистрированные концентрации, ppm	Источник
Ацетон (C ₃ H ₆ O)	2967	ПГС, DIAL	н.д.	[106]
Метан (CH ₄)	2941	ПГС, DIAL	~ 2	[107, 108]
Метан (CH ₄)	3030	ПГС, фотоакустический детектор	2–3	[111]
Пропан (C ₃ H ₈)	2996	ПГС, DIAL	0,63	[109]
Метан (CH ₄)	3017	ПГС, DIAL	0,05	[109]
Аммиак (NH ₃)	2857–3030–3,50	ПГС, DIAL	н.д.	[99]

потенциал ПГС. Например, газоанализатор на основе ПГС LaserBreeze позволяет детектировать не менее 20 компонент одновременно. Этот газоанализатор был использован для определения шести молекулярных компонент (C₃H₁₂, N₂O, NO₂, C₂H₄, CO, CO₂) в выдыхаемом воздухе пациентов с острым инфарктом миокарда и контрольной группы здоровых добровольцев [110].

Заключение

Контроль МГС около акваторий необходим для прогноза локальных процессов в атмосфере, включая контроль парниковых газов, прогноза погоды, оценок глобального изменения климата. Большое разнообразие МГС наблюдается на границе «морская поверхность – атмосфера», включая серосодержащие, бромсодержащие, галогенированные соединения. Значительную группу составляют оксигенированные летучие органические соединения, которые играют важную роль в химии тропосферы. В базе HITRAN представлена информация о некоторых МГС, эмитируемых с морской поверхности в атмосферу.

МГС на границе «болото – атмосфера» изучены достаточно хорошо. В настоящее время фокус исследований направлен на изучение временной динамики основных парниковых газов (CO₂, CH₄, а также N₂O,) в различных регионах нашей планеты, что необходимо для оценки общего баланса этих газов в глобальном масштабе.

Методы абсорбционной спектроскопии, особенно лазерной абсорбционной спектроскопии, по совокупности характеристик являются наиболее привлекательными для решения подобных задач. Существуют два подхода к исследованию МГС атмосферы: отбор и последующее исследование локальных проб и дистанционное зондирование. Использование лазеров позволяет проводить регистрацию небольшого числа (двух-трех) МГС одновременно. Интерес представляют квантово-каскадные лазеры, которые имеют приемлемую мощность и узкую линию генерации, но малый диапазон перестройки и высокую стоимость. Для локального газоанализа наряду с Бугеровскими одно- и многопроходными ячейками используются фотоакустические детекторы и метод спектроскопии внутрирезонаторного ослабления сиг-

нала во времени (CRDS). Метод CRDS оптимален для регистрации 1–2 МГС и мало пригоден для регистрации большого числа МГС в силу сложности технической реализации спектральной перестройки в большом диапазоне.

Параметрические генераторы света обеспечивают непрерывную перестройку в широком ИК-диапазоне и высокую энергию в импульсе. ПГС оптимальны при необходимости одновременной регистрации большого числа (4–6 и более) МГС. За счет большой мощности излучения они обеспечивают дистанционную регистрацию ряда МГС с концентрациями на уровне ppm и ниже. Основным недостатком ПГС – широкая линия генерации. Сужение линии генерации может быть реализовано с использованием дополнительных селективных спектральных элементов внутри резонатора ПГС, например дифракционных решеток. Также улучшение в несколько раз спектрального разрешения экспериментальных спектров, зарегистрированных с использованием ПГС, может быть получено компьютерными методами реконструкции сверхразрешения на основе искусственных нейросетей.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2021-1412 от 23.12.2021, уникальный идентификатор контракта RF–2251.62321X0012).

Список литературы

1. *Andreae M.O., Crutzen P.J.* Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry // *Science*. 1997. V. 276. P. 1052–1058.
2. *Newhook R., Meek M.E., Caldbick D.* Concise International Chemical Assessment Document 26: Carbon Disulphide / WMO // *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart*. URL: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42554> (last access: 23.06.2022).
3. *Xie H.X., Moore R.M., Miller W.L.* Photochemical production of carbon disulphide in seawater // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 5635–5644.
4. *DeLeon-Rodriguez N., Lathemb T.L., Rodriguez-Ra L.M., Barazesh J.M., Anderson B.E., Beyersdorfd A.J., Ziembad L.D., Berginb M., Nenesb A., Konstantinidisa K.T.* Microbiome of the upper troposphere: Species composition and prevalence, effects of tropical storms, and atmospheric implications // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2013. V. 110. P. 2575–2580.

5. *Simo R., Pedros-Alio C.* Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide // *Nature*. 1999. V. 402. P. 396–399.
6. *Montzka S.A., Aydin M., Battle M., Butler J.H., Saltzman E.S., Hall B.D., Clarke A.D., Mondeel D., Elkins J.W.* A 350-year atmospheric history for carbonyl sulfide inferred from Antarctic firn air and air trapped in ice // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. N D22302.
7. *Watts S.F.* The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34, N 5. P. 761–779.
8. *Liss P.S., Marandino C.A., Dahl E.E., Helmig D., Hints E.J., Hughes C., Johnson M.T., Moore R.M., Plane J.M.C., Quack B., Singh H.B., Stefels J., von Glasow R., Williams J.* Short-lived trace gases in the surface ocean and the atmosphere // *Ocean – Atmosphere Interactions of Gases and Particles*. England: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-25643-1_1.
9. *The HITRAN Database*. England, 2022. URL: <https://hitran.org/> (last access: 1.06.2022).
10. *Wada E., Hattori A.* Nitrogen in the Sea: Forms, Abundance, and Rate Processes. Boca Raton: CRC Press, 1991. 224 p.
11. *Salawitch R.J.* Atmospheric chemistry – biogenic bromine // *Nature*. 2006. V. 439. P. 275–277.
12. *Yang M., Huebert B.J., Blomquist B.W., Howell S.G., Shank L.M., McNaughton C.S., Clarke A.D., Hawkins L.N., Russell L.M., Covert D.S., Coffman D.J., Bates T.S., Quinn P.K., Zagorac N., Bandy A.R., de Szoeko S.P., Zuidema P.D., Tucker S.C., Brewer W.A., Yang X., Cox R.A., Warwick N.J., Pyle J.A., Carver G.D., O'Connor F.M., Savage N.H.* Tropospheric bromine chemistry and its impacts on ozone: A model study // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2005. V. 110. P. D23311. DOI: 10.1029/2005JD 006244.
13. *Carpenter L.J., Nightingale P.D.* Chemistry and release of gases from the surface ocean // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, N 10. P. 4015–4034.
14. *Novak G.A., Bertram T.H.* Reactive VOC production from photochemical and heterogeneous reactions occurring at the air–ocean interface // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1014–1023.
15. *Brüggemann M., Hayeck N., George C.* Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols // *Nature Commun.* 2018. V. 9. DOI: 10.1038/s41467-018-04528-7.
16. *Beale R., Liss P.S., Nightingale P.D.* First oceanic measurements of ethanol and propanol // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37, iss. 24. DOI: 10.1029/2010GL045534.
17. *Dixon J.L., Beale R., Nightingale P.D.* Microbial methanol uptake in the northeast Atlantic waters // *ISME J.* 2011. V. 5. P. 704–716.
18. *Dixon J.L., Beale R., Nightingale P.D.* Rapid biological oxidation of methanol in the tropical Atlantic: Significance as a microbial carbon source // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. P. 2707–2716.
19. *Marandino C.A., de Bruyn W.J., Miller S.D., Prather M.J., Saltzman E.S.* Oceanic uptake and the global atmospheric acetone budget // *Geophys. Res. Lett.* 2005. V. 32. DOI: 10.1029/2005GL023285.
20. *Mezcua M., Aguera A., Hernando M.D., Piedra L., Fernandez-Alba A.R.* Determination of methyl tert-butyl ether and ter.-butyl alcohol in seawater samples using purge-and-trap enrichment coupled to gas chromatography with atomic emission and mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 999. P. 81–90.
21. *Read K.A., Carpenter L.J., Arnold S.R., Beale R., Nightingale P.D., Hopkins J.R., Lewis A.C., Lee J.D., Mendes L., Pickering S.J.* Multiannual observations of acetone, methanol, and acetaldehyde in remote tropical Atlantic air: Implications for atmospheric OVOC budgets and oxidative capacity // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 11028–11039.
22. *Heald C.L., Goldstein A.H., Allan J.D., Aiken A.C., Apel E., Atlas E.L., Baker A.K., Bates T.S., Beyersdorf A.J., Blake D.R., Campos T., Coe H., Crouse J.D., DeCarlo P.F., de Gouw J.A., Dunlea E.J., Flocke F.M., Fried A., Goldan P., Griffin R.J., Herndon S.C., Holloway J.S., Holzinger R., Jimenez J.L., Junkermann W., Kuster W.C., Lewis A.C., Meinardi S., Millet D.B., Onasch T., Polidori A., Quinn P.K., Riemer D.D., Roberts J.M., Salcedo D., Sive B., Swanson A.L., Talbot R., Warneke C., Weber R.J., Weibring P., Wennberg P.O., Worsnop D.R., Wittig A.E., Zhang R., Zheng J., Zheng W.* Total observed organic carbon (TOOC) in the atmosphere: A synthesis of North American observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 2007–2025.
23. *Singh H.B., Salas L.J., Chatfield R.B., Czech E., Fried A., Walega J., Evans M.J., Field B.D., Jacob D.J., Blake D., Heikes B., Talbot R., Sachse G., Crawford J.H., Avery M.A., Sandholm S., Fuelberg H.* Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2004. V. 109. P. D15S07.
24. *Beale R., Dixon J.L., Arnold S.R., Liss P.S., Nightingale P.D.* Methanol, acetaldehyde and acetone in the surface waters of the Atlantic Ocean // *J. Geophys. Res.:* *Oceans*. 2013. V. 118. P. 5412–5425.
25. *Yang M., Beale R., Liss P., Johnson M., Blomquist B., Nightingale P.* Air-sea fluxes of oxygenated volatile organic compounds across the Atlantic Ocean // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 7499–7517.
26. *Donahue N.M., Prinn R.G.* Non-methane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 95. P. 18387–18411.
27. *Li M., Huang X., Jianfeng L., Song Y.* Estimation of biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from the terrestrial ecosystem in China using real-time remote sensing data // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12, N 3. P. 6551–6592. DOI: 10.5194/acpd-12-6551-2012.
28. *Wilson D.F., Swinnerton J., Lamontagne R.* Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater – relation to dissolved organic carbon // *Science*. 1970. V. 168. P. 1576–1577.
29. *Atlas E.L., Ridley B.A., Hubler G., Walega J.G., Carroll M.A., Montzka D.D., Huebert B.J., Norton R.B., Grahek F.E., Schauffler S.* Partitioning and budget of NO_y species during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. P. 10449–10462.
30. *Atlas E., Pollock W., Greenberg J., Heidt L., Thompson A.M.* Alkyl nitrates, nonmethane hydrocarbons and halocarbon gases over the equatorial Pacific – Ocean during Saga-3 // *J. Geophys. Res.: Atmos.* V. 98. P. 16933–16947.
31. *Beyersdorf A.J., Blake D.R., Swanson A., Meinardi S., Rowland F.S., Davis S.* Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations // *Atmos. Environ.* 2010. V. 44. P. 4565–4574.
32. *Bange H.W.* Gaseous nitrogen compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the ocean // *Nitrogen in the Marine Environment*. Chapter 2. Academic Press, 2008. P. 51–94.
33. *Quinn P.K., Asher W.E., Charlson R.J.* Equilibria of the marine multiphase ammonia system // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 14. P. 11–30. DOI: 10.1007/BF00115219.

34. Savoie D.L., Prospero J.M., Larsen R.J., Huang F., Izaguirre M.A., Huang T., Snowdon T.H., Custals L., Sanderson C.G. Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island) // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 17. P. 95. DOI: 10.1007/BF00702821.
35. Johnson M.T., Bell T.G. Coupling between dimethylsulfide emissions and the ocean-atmosphere exchange of ammonia // *Environ. Chem.* 2008. V. 5. P. 259–267. DOI: 10.1071/EN08030.
36. Ульбаев Т.С., Лукьянова Т.С., Мансуров Г.Н. Болотные газы как одна из естественных причин самовозгорания в заболоченных районах // *Вестн. МГОУ.* 2012. Т. 2. С. 161–171.
37. Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И. Метаногенез: биохимия, технология, применение // *Учен. зап. Казан. ун-та.* 2010. Т. 152, кн. 2. С. 178–191.
38. Лыков И.Н., Сафронова С.А., Морозенко М.И., Ефремов Г.В. Метаногенез и глобальные климатические процессы // *Природа.* 2009. Т. 8. С. 40–44.
39. Lietti L., Groppi G., Ramella C. NH₃ oxidation during the catalytic combustion of bio-masses-related fuels over Mn-substituted hexaaluminates // *Catal. Lett.* 1998. V. 53, N 1–2. P. 91–95.
40. Bari S. Effect of carbon dioxide on the performance of biogas/diesel dual-fuel engine // *Renewable Energy.* 1996. V. 9, N 1–4. P. 1045–1048.
41. Kovacs K.L., Bagyinka Cs., Bodrossy L., Csaki R., Fodor B., Gyorfi K., Hanczar T., Kalman M., Osz J., Perei K., Polyak B., Rakhely G., Takacs M., Toth A., Tusz J. Recent advances in biohydrogen research // *Pflugers Arch. Eur. J. Physiol.* 2000. V. 439, N 7. P. 81–83.
42. Hunt J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed. New York: Freeman and Co., 1996. 743 p.
43. Milkov A.V., Giuseppe E. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples // *Organic Geochem.* 2018. V. 125. P. 109–120.
44. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geology.* 1999. V. 161. P. 291–314.
45. Нейштадт М.И. Мировой природный феномен – заболоченность Западно-Сибирской равнины // *Изв. АН СССР. Сер. Геогр.* 1971. № 1. С. 21–34.
46. Глухова Т.В., Волтерский С.Э., Ковалев А.Г. Эмиссия CO₂ с поверхности олиготрофных болот южно-таежной зоны европейской территории России с учетом микрорельефа // *Почвоведение.* 2014. № 1. С. 48–57.
47. Глаголев М.В., Чистотин М.В., Шнырев Н.А., Сурин А.А. Летне-осенняя эмиссия углерода и метана осушенными торфяниками, измененными при хозяйственном использовании, и естественными болотами (на примере участка Томской области) // *Агрохимия.* 2008. № 5. С. 46–58.
48. Головацкая Е.А., Дюкарев Е.А. Влияние факторов среды на эмиссию CO₂ с поверхности олиготрофных торфяных почв Западной Сибири // *Почвоведение.* 2012. № 6. С. 658–667.
49. Glukhova T.V., Ilyasov D.V., Vompersky S.E., Golovchenko A.V., Manucharova N.A., Stepanov A.L. Soil respiration in alder swamp (*alnus glutinosa*) in Southern Taiga of European Russia depending on microrelief // *Forests.* 2021. V. 12. P. 496. DOI: 10.3390/f12040496.
50. Helfter C., Gondwe M., Murray-Hudson M., Makati A., Skiba U. From sink to source: High inter-annual variability in the carbon budget of a Southern African wetland // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2021. V. 380. 20210148. DOI: 10.1098/rsta.2021.0148.
51. Глаголев М.В. Аннотированный список литературных источников по результатам измерений потоков CH₄ и CO₂ на болотах России // *Динам. окр. ср. и глоб. изм. клим.* 2010. Т. 1, № 2. С. 5–57.
52. Friberg T., Soegaard H., Christensen T.R., Lloyd C.R., Panikov N.S. Siberian wetlands: Where a sink is a source // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30, N 21. P. 2129. DOI: 10.1029/2003GL017797.
53. Казанцев В.С. Эмиссия метана из болотных экосистем северной части Западной Сибири. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. 2013. 27 с.
54. Музловец М.Н. Эмиссия метана в растительных сообществах мезоолиготрофного болота средней тайги. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. 2014. 23 с.
55. Raturi A., Singh H., Kumar P., Chanda A., Shukla N. Characterizing the post-monsoon CO₂, CH₄, N₂O, and H₂O vapor fluxes from a tropical wetland in the Himalayan foothill // *Environ. Monit. Assess.* 2022. V. 194. P. 50.
56. Hergoualc'h K., Dezzee N., Verchot L.V., Martius C., van Lent J., del Agulia Pasquel J., López Gonzales M. Spatial and temporal variability of soil N₂O and CH₄ fluxes along a degradation gradient in a palm swamp peat forest in the Peruvian Amazon // *Glob. Change Biol.* 2020. V. 26. P. 7198–7216.
57. Vourlitis G.L., Oechel W.C. The Role of Northern Ecosystems in the global methane budget // *Ecol. Studies.* 1996. V. 124. P. 266–289.
58. Kaplan J.O., Folberth G., Hauglustaine D.A. Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations // *Global Biogeochem. Cycl.* 2006. V. 20, N 2. DOI: 10.1029/2005GB002590.
59. Carmichael M.J., Bernhardt E.S., Bräuer S.L., Smith W.K. The role of vegetation in methane flux to the atmosphere: should vegetation be included as a distinct category in the global methane budget? // *Biogeochemistry.* 2014. V. 119. P. 1–24.
60. Turetsky M.R., Kotowska A., Bubier J., Dise N.B., Crill P., Hornibrook E.R.C., Minkinen K., Moore T.R., Myers-Smith I.H., Nykänen H., Olefeldt D., Rinne J., Saarnio S., Shurpali N., Tuittila E., Waddington J.M., White J.R., Wickland K.P., Wilmking M. A synthesis of methane emissions from 71 northern, temperate, and subtropical wetlands // *Glob. Chang. Biol.* 2014. V. 20, N 7. P. 2183–2197.
61. Akhtar H., Lupascu M., Sukri R.S., Smith T.E.L., Cobb A.R., Svarup S. Significant sedge-mediated methane emissions from degraded tropical peatlands // *Environ. Res. Lett.* 2021. V. 16. P. 014002.
62. Bao T., Jia G., Xu X. Wetland heterogeneity determines methane emissions: A Pan-Arctic synthesis // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 10152–10163.
63. Ward N.D., Bianchi T.S., Martin J.B., Quintero C.J., Sawakuchi H.O., Cohen M.J. Pathways for methane emissions and oxidation that influence the net carbon balance of a subtropical cypress swamp // *Front. Earth Sci.* 2020. V. 8:573357. DOI: 10.3389/feart.2020.573357.
64. Rinnan R., Rinnan A., Holopainen T., Holopainen J.K., Pasanen P. Emission of non-methane volatile organic compounds (VOCs) from boreal peatland microcosms-effects of ozone exposure // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. P. 921–930.
65. Газоанализаторы атмосферного воздуха. СПб., 2022. URL: https://www.optec.ru/produktsiya.html?c_dept_id=16 (дата обращения: 1.06.2022).

66. *The LGR advantage: The technology.* San Jose, 2022. URL: <http://www.lgrinc.com/advantages/unique-technology.php> (last access: 1.06.2022).
67. Chow K.K., Short M., Zeng H. A comparison of spectroscopic techniques for human breath analysis // *Bio-med. Spectrosc. Imag.* 2012. V. 1. P. 339–353.
68. de Gouw J.A., Te Lintel Hekkert S., Mellqvist J., Warneke C., Atlas E.L., Fehsenfeld F.C., Fried A., Frost G.J., Harren F.J.M., Holloway J.S., Lefer B., Lueb R., Meagher J.F., Parrish D.D., Patel M., Pope L., Richter D., Rivera C., Ryerson T.B., Samuelsen J., Walega J., Washenfelder R.A., Weibring P., Zhu X. Airborne measurements of ethene from industrial sources using laser photo-acoustic spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43, N 7. P. 2437–2442.
69. Bijnen F.G.C., Reuss J., Harren F.J.M. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection // *Rev. Sci. Instrum.* 1996. V. 67. P. 2914.
70. Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В., Козинцев В.И. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 352 с.
71. Miklós A., Hess P., Bozóki Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72, N 4. P. 1937–1955.
72. Zéninari V., Vallon R., Risser C., Parvite B. Photoacoustic detection of methane in large concentrations with a Helmholtz sensor: Simulation and experimentation // *Int. J. Thermophys.* 2016. V. 37, N 1. P. 1–11.
73. Karapuzikov A.A., Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Shtyrov M.Y., Dukhovnikova N.Y., Zenov K.G., Boyko A.A., Starikova M.K., Tikhonyuk I.I., Miroshnichenko I.B., Miroshnichenko M.B., Kolker D.B., Myakishev Y.B., Lokonov V.N., Kistenev Y.V., Kuzmin D.A. LaserBreeze gas analyzer for noninvasive diagnostics of air exhaled by patients // *Phys. Wave Phenom.* 2014. V. 22, N 3. P. 189–196.
74. Santagata R., Tran D., Argence B., Lopez O., Tokunaga S., Wiotte F., Mouhamad H., Goncharov A., Abgrall M., Le Coq Y., Alvarez-Martinez H., Targat R.Le, Lee W., Xu D., Pottie P.-E., Darquié B., Amy-Klein A. High-precision methanol spectroscopy with a widely tunable SI-traceable frequency-comb-based mid-infrared QCL // *Optica.* 2019. V. 6, N 4. P. 411–423.
75. Jinbao X., Feng Zh., Kolomenskii A., Bounds J., Zhang S., Amani M., Fernyhough L.J., Schuessler H. Sensitive acetone detection with a mid-IR interband cascade laser and wavelength modulation spectroscopy // *OSA Continuum.* 2019. V. 2, N 3. P. 640–654.
76. Zhenhai Xi, Kaiyuan Zheng, Chuantao Zheng, Haipeng Zhang, Fang Song, Chunguang Li, Weilin Ye, Yu Zhang, Yiding Wang, Frank K. Near-infrared dual-gas sensor system for methane and ethane detection using a compact multipass cell // *Front. Phys.* 2022. DOI: 10.3389/fphy.2022.843171.
77. Löhden B., Kuznetsova S., Sengstock K., Baev V.M., Goldman A., Cheskis S., Pálsdóttir B. Fiber laser intracavity absorption spectroscopy for in situ multicomponent gas analysis in the atmosphere and combustion environments // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 102. P. 331–344. DOI: 10.1007/s00340-010-3995-9.
78. Sun Y., Liu Q., Zha S., Qiu X., Chang H.-R., Feng S., Guo G., He X., He Q., Li C. Sub-ppb nitrogen dioxide detection based on resonant photoacoustic spectroscopy // *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2021. V. 63. P. 2058–2062.
79. Xue Zheng-Yue, Li Jun, Liu Xiao-Hai, Wang Jing-Jing, Gao Xiao-Ming, Tan Tu. Measurement and profile inversion of atmospheric N₂O absorption spectrum based on laser heterodyne detection // *Acta Phys. Sin.* 2021. V. 70, N 21. P. 217801. DOI: 10.7498/aps.70.20210710.
80. Jinyi Li, Sen Yang, Ruixue Wang, Zhenhui Du, Yingying Wei. Ammonia detection using hollow waveguide enhanced laser absorption spectroscopy based on a 9.56 μm quantum cascade laser // *AOPC 2017: Opt. Spectrosc. Imag.* 2017. DOI: 10.1117/12.2285338.
81. Qiuwu Liu, Yafeng Chen, Jie Wang, Jian Huang, Shunxing Hu. Measurement of atmospheric NO₂ profile using three-wavelength dual-differential absorption lidar // *Proc. SPIE.* 2017. V. 10605, id. 106053L. DOI: 10.1117/12.2295725.
82. Liang A., Han G., Ma X., Xiang C., Zheng Y., Zhang T., Xu H., Gong W. Development of differential absorption LiDAR system at 1.57 μm for sensing carbon dioxide in China // *Int. Geosci. Remote Sens. Symp.* 2017. P. 5268–5271.
83. Li J., Chen W., Yu B. Recent progress on infrared photoacoustic spectroscopy techniques // *Appl. Spectr. Rev.* 2011. V. 46. P. 440–471.
84. Vodopyanov K.I., Maffettone J.P., Zwieback I., Ruderaman W. AgGaS₂ optical parametric oscillator continuously tunable from 3.9 to 11.3 μm // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 1204.
85. Esteban-Martin A., Marchev G., Badikov V., Panyutin V., Petrov V., Shevyrdyaeva G., Badikov D., Starikova M., Sheina S., Fintisova A., Tyazhev A. High-energy optical parametric oscillator for the 6 μm spectral range based on HgGa₂S₄ pumped at 1064 nm // *Laser Photon. Rev.* 2013. V. 7, N 6. P. L89–L92.
86. Kostyukova N., Boyko A., Badikov V., Badikov D., Shevyrdyaeva G., Panyutin V., Marchev G., Kolker D., Petrov V. Widely tunable in the mid-IR BaGa₄Se₇ optical parametric oscillator pumped at 1064 nm // *Opt. Lett.* 2016. V. 41. P. 035039.
87. Chuchumishev D., Trifonov A., Oreshkov B., Xu X., Buchvarov I. High-energy picosecond kHz optical parametric oscillator/amplifier tunable between 3 and 3.5 μm // *Appl. Phys. B.* 2017. V. 124, N 7. ID 147.
88. Huang H., Wang S., Liu X., Shen D. Simultaneous dual-wavelength nanosecond mid-infrared optical parametric oscillator // *Infrared Phys. Technol.* 2018. V. 93. P. 91–95.
89. Matvienko G.G., Romanovskii O.A., Sadovnikov S.A., Sukhanov A.Ya., Kharchenko O.V., Yakovlev S.V. Study of the possibility of using a parametric-light-generator-based laser system for lidar probing of the composition of the atmosphere // *J. Opt. Technol.* 2017. V. 84, N 6. P. 408–417.
90. Romanovskii O.A., Sadovnikov S.A., Kharchenko O.V., Yakovlev S.V. Broadband IR lidar for gas analysis of the atmosphere // *Appl. Spectrosc.* 2018. V. 85, N 3. P. 457.
91. Cole B., Goldberg L., Chinn S., Pomeranz L.A., Zawilski K.T., Schunemann P.G., McCarthy J. Compact and efficiency mid-IR OPO source pumped by a passively Q-switched Tm:YAP laser // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 1099–1102.
92. Колкер Д.Б., Пустовалова П.В., Старикова М.К., Карпузииков А.И., Карпузииков А.А., Кузнецов О.М., Кистенев Ю.В. Наносекундный параметрический генератор света в среднем ИК-диапазоне с двухпроходной накачкой // *Приборы и техника эксперимента.* 2012. № 2. С. 124–128.
93. Devi K., Padhye A., Schunemann P.G., Ebrahim-Zadeh M. Multimilliwatt, tunable, continuous-wave, mid-infrared generation across 4.6–4.7 μm based on

- orientation-patterned gallium phosphide // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 2284.
94. Fu Q., Xu L., Liang S., Shepherd D.P., Richardson D.J., Alam S. Widely tunable, narrow-linewidth, high-peak-power, picosecond midinfrared optical parametric amplifier // *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 2018. V. 24. P. 5100706.
 95. Boyko A.A., Schunemann P.G., Guha S., Kostyukova N.Y., Kolker D.B., Panyutin V.L., Marchev G.M., Pasiskevicius V., Zukauskas A., Mayorov F., Petrov V. Optical parametric oscillator pumped at $\sim 1 \mu\text{m}$ with intracavity mid-IR difference-frequency generation in OPGaAs // *Opt. Mater. Express.* 2018. V. 8. P. 549.
 96. Ganikhanov F., Caughey T., Vodopyanov K.L. Narrow-linewidth middle-infrared ZnGeP₂ optical parametric oscillator // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2001. V. 18, N 6. P. 818–822.
 97. Schlup P., Baxter G.W., McKinnie I.T. Single-mode near- and mid-infrared periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator // *Opt. Commun.* 2000. V. 176. P. 267–271.
 98. Wang Li, Boyko A.A., Schirrmacher A., Büttner E., Chen W., Ye N., Petrov V. Narrow-band periodically poled lithium niobate nonresonant optical parametric oscillator // *Opt. Lett.* 2019. V. 44, N 23. P. 5659–5662.
 99. Erushin E., Nyushkov B., Ivanenko A., Korel I., Boyko A., Kostyukova N., Kolker D. Spectral narrowing and wavelength tuning in injection-seeded pulsed optical parametric oscillator for photoacoustic methane analyzer // *CLEO/Europe-EQEC.* 2021. 172135. DOI: 10.1109/CLEO/Europe-EQEC52157.2021.9542063.
 100. Kistenev Yu.V., Skiba V.E., Prischepa V.V., Vrazhnov D.A., Borisov A.V. Super-resolution reconstruction of noisy gas-mixture absorption spectra using deep learning // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108278.
 101. Bozóki Z., Pogány A., Szabó G. Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges // *Appl. Spec. Rev.* 2011. V. 46. P. 1–37.
 102. Boyko A.A., Zenov K.G., Starikova M.K., Kolker D.B., Karapuzikov A.A., Kistenev Y.V., Kuzmin D.A. Twin HgGa₂S₄ optical parametric oscillator at 4.3–10.78 μm for biomedical applications // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9448. P. 944806.
 103. Колкер Д.Б., Пустовалова Р.В., Старикова М.К., Карпузииков А.И., Карпузииков А.А., Кузнецов О.М., Кистенев Ю.В. Наносекундный параметрический генератор света в среднем ИК-диапазоне с двухпроходной накачкой // *Приборы и техника эксперимента.* 2012. № 2. С. 124.
 104. Колкер Д.Б., Пустовалова Р.В., Старикова М.К., Карпузииков А.И., Карпузииков А.А., Кузнецов О.М., Кистенев Ю.В. Параметрический генератор в области 2,4–4,3 мкм с накачкой малогабаритным наносекундным Nd:YAG-лазером // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 10. С. 910–914; Kolker D.B., Pustovalova R.V., Starikova M.K., Karapuzikov A.I., Karapuzikov A.A., Kuznetsov O.M., Kistenev Y.V. Optical parametric oscillator within 2.4–4.3 μm pumped with a nanosecond ND:YAG laser // *Atmos. Ocean.* 2012. V. 25, N 1. P. 77–81.
 105. Городничев В.А. Разработка методов и оптико-электронных средств лазерного оперативного контроля многокомпонентных газовых смесей составляющих ракетных топлив и других токсичных веществ: дис. ... д-ра тех. наук. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2009. 307 с.
 106. Mitev V., Babichenko S., Borelli R., Fiorani L., Grigorov I., Nuvoli M., Palucci M., Pistilli A., Puiu Ad., Rebane O., Santoro S. Mid-IR DIAL for high-resolution mapping of explosive precursors // *Proc. SPIE.* 2013. V. 8894. P. 88940S-1.
 107. Romanovskii O.A., Sadochnikov S.A., Yakovlev S.V., Tuzhilkin D.A., Kharchenko O.V., Kravtsova N.S. Mobile 3.4- μm differential absorption lidar system for remote sensing of the atmospheric methane // *Proc. SPIE.* 2021. V. 119162021. P. 119161T.
 108. Yakovlev S., Sadochnikov S., Kharchenko O., Kravtsova N. Remote sensing of atmospheric methane with IR OPO lidar system // *Atmosphere.* 2020. V. 11, N 1. P. 70. DOI: 10.3390/atmos11010070.
 109. Prasad N.S., Geiger A.R. Remote sensing of propane and methane by means of a differential absorption lidar by topographic reflection // *Opt. Engin.* 1996. V. 35, N 4. P. 1105–1111.
 110. Borisov A.V., Syrkina A.G., Kuz'min D.A., Ryabov V.V., Boyko A.A., Zaharova O., Zasedatel' V.S., Kistenev Y.V. Application of machine learning and laser optical-acousticspectroscopy to study the profile of exhaled air volatile markers of acute myocardial infarction // *J. Breath Res.* 2021. V. 15, N 2. P. 027104.
 111. Sherstov I.V., Kolker D.B. Photoacoustic methane gas analyser based on a 3.3- μm optical parametric oscillator // *Quant. Electron.* 2020. V. 50, N 11. P. 1063.

Yu.V. Kistenev, A. Cuisset, O.A. Romanovskii, A.V. Zherdeva. Study of trace atmospheric gases at the “water – atmosphere” interface using remote and local laser IR gas analysis: review.

Trace atmospheric gases (TAGs) emitted by the Earth's water surface significantly impact the chemical processes in the atmosphere, weather formation, and the global climate change. The main TAGs emitted from the ocean surface and wetlands are described and analyzed. The laser absorption spectroscopy technique for local/remote gas-analysis suitable for detection of several TAGs is considered, including cavity-ring down spectroscopy and optical-acoustic spectroscopy. Approaches to the development of laser absorption spectroscopy tools for the control of a large number of TAGs using an optical parametric oscillator as a tunable laser source are considered, as well as examples of their implementations.

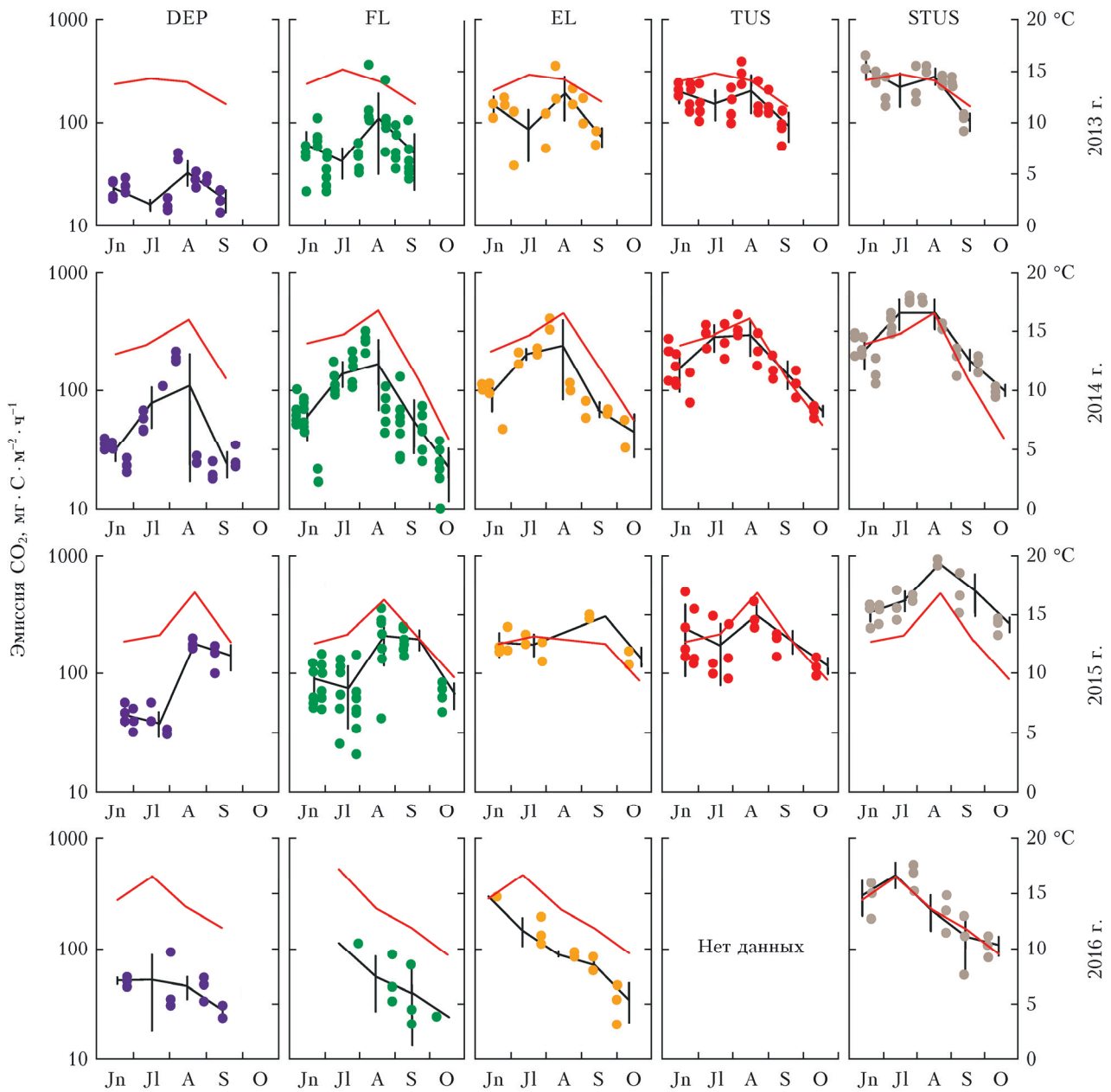


Рис. 1. Зависимость эмиссии CO₂ (мг·С/м², т.е. в пересчете на атомарный углерод) от микрорельефа ольховых болот в южной тайге Европейской части России (Тверская обл.) [49]; черная линия характеризует средний поток CO₂; красная – температуру почвы; данные представлены за июнь (Jn), июль (Jl), август (A), сентябрь (S), октябрь (O)