

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ OPTICAL ENGINEERING

doi: 10.17586/2226-1494-2026-26-4-695-704

УДК 543.4, 551

Возможности применения методов колебательной спектроскопии для определения парниковых газов на карбоновом полигоне «Росьянка» (Калининградская область)

Андрей Юрьевич Зюбин¹✉, Ярослав Сергеевич Опарин², Игорь Дмитриевич Князьков³,
Юлия Владимировна Королева⁴, Максим Геннадьевич Напреенко⁵,
Лейла Джангировна Баширова⁶, Илья Геннадьевич Самусев⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация

¹ azubin@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

² yoparyn@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1584-6741>

³ igor.125rr@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-8799-0392>

⁴ ikoroleva@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7612-4454>

⁵ maxnapr@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0889-7276>

⁶ bas_leila@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3083-0649>

⁷ isamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

Аннотация

Введение. Представлены результаты применения методов колебательной спектроскопии для мониторинга парниковых газов на карбоновом полигоне «Росьянка» (Калининградская область). Использование предложенных методов демонстрирует эффективность при полуквантовом обнаружении парниковых газов, в частности углекислого газа (CO₂). Показан потенциал применения инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для мониторинга CO₂ в полевых условиях с разницей значений порядка 100 мг/л между рассчитанными и экспериментальными значениями концентраций в полевых образцах.

Метод. Применены методы инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием спектрометра Virsa (компания «Renishaw», Великобритания) и Shimadzu IR-Prestige 21. Съемка производилась путем регистрации спектров газов, укупоренных в стеклянный флакон для лекарственных средств объемом 10 мл. Выполнялось сравнение полученных образцов спектров газовой смеси со спектрами эталонного образца с известной концентрацией, а также со значением концентраций, полученных с использованием газового хроматографа. **Основные результаты.** Продемонстрирована принципиальная возможность применения методов инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света для определения концентраций парниковых газов на карбоновых полигонах страны, в том числе, на карбоновом полигоне «Росьянка», где при определении содержания CO₂ в воздухе порог регистрации составил 300–500 мг/л. **Обсуждение.** Для образцов, отобранных на карбоновом полигоне «Росьянка», применяемые методы колебательной спектроскопии позволили определить только концентрацию CO₂. Концентрации метана не были определены из-за их низких значений в образцах (до 10 мг/л по данным газовой хроматографии). Ожидается, что дальнейшие исследования с применением методов усиления сигнала, например с использованием многоходовых кювет или резонаторно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света, позволят решить эту проблему при регистрации низких значений концентрации парниковых газов.

Ключевые слова

комбинационное рассеяние света, спектр, инфракрасная спектроскопия, карбоновый полигон «Росьянка»

Благодарности

Исследование выполнено в рамках госзадания Минобрнауки России (проект № FZWM-2024-0015).

Ссылка для цитирования: Зюбин А.Ю., Опарин Я.С., Князьков И.Д., Королева Ю.В., Напреенко М.Г., Баширова Л.Д., Самусев И.Г. Возможности применения методов колебательной спектроскопии для определения парниковых газов на карбоновом полигоне «Росьянка» (Калининградская область) // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2026. Т. 26, № 4. С. 695–704. doi: 10.17586/2226-1494-2026-26-4-695-704

© Зюбин А.Ю., Опарин Я.С., Князьков И.Д., Королева Ю.В., Напреенко М.Г., Баширова Л.Д., Самусев И.Г., 2026

A feasibility study of vibrational spectroscopy methods for greenhouse gas detection at the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite (Kaliningrad Oblast, Russia)

Andrey Y. Zyubin¹✉, Yaroslav S. Oparin², Igor D. Knyazkov³, Yulia V. Koroleva⁴, Maxim G. Napreenko⁵, Leyla D. Bashirova⁶, Ilya G. Samusev⁷

^{1,2,3,4,5,6,7} Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation

¹ azubin@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

² yoparyn@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1584-6741>

³ igor.125rr@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-8799-0392>

⁴ ikoroleva@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7612-4454>

⁵ maxnapr@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0889-7276>

⁶ bas_leila@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3083-0649>

⁷ isamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

Abstract

The paper presents the results of an investigation that employed vibrational spectroscopy as a monitoring technique for greenhouse gases at the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite, in Kaliningrad Oblast. The application of these methodologies is indicative of their efficacy in the quantitative detection of greenhouse gases, with a particular focus on carbon dioxide (CO₂). The capacity of infrared (IR) and Raman spectroscopy (RS) for the monitoring of O₂ in field conditions is illustrated, with a discrepancy of approximately 100 ppm observed between the calculated and experimental values of concentrations in field samples. Methods of IR and RS using a Virsa (Renishaw) and Shimadzu IRPrestige 21 spectrometer have been applied. The survey was carried out by recording the spectra of gases sealed in a glass vial for medicines with a volume of 10 ml. The obtained samples of the spectra of the gas mixture were compared with the spectra of a reference sample with a known concentration. The results demonstrate the feasibility of using IR and RS to determine greenhouse gas concentrations at carbon supersites throughout the country, including the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite where CO₂ concentrations can be determined with a registration threshold of 300–500 ppm and the isolation of the main characteristic vibrational modes. For the samples obtained at the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite, the applied vibrational spectroscopy methods enabled the quantification of only the concentration of CO₂. The presence of CH₄ was not detected in the samples due to the low concentrations of the gas which were found to be as low as 10 ppm according to gas chromatography. It is expected that further studies using signal amplification methods, such as using multi-pass cuvettes, will solve this problem when registering low greenhouse gas concentrations. It is expected that further studies using signal amplification methods, such as using multi-pass cuvettes and RS, will solve this problem when registering low greenhouse gas concentrations.

Keywords

Raman scattering, spectra, infrared spectroscopy, “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite

Acknowledgements

The study was carried out within the framework of the Federal State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FZWM-2024-0015).

For citation: Zyubin A.Y., Oparin Ya.S., Knyazkov I.D., Koroleva Yu.V., Napreenko M.G., Bashirova L.D., Samusev I.G. A feasibility study of vibrational spectroscopy methods for greenhouse gas detection at the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite (Kaliningrad Oblast, Russia). *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2026, vol. 26, no. 4, pp. 695–704 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2026-26-4-695-704

Введение

Разбалансировка глобальной климатической системы, неспособность точно предсказать климатические изменения, их последствия и серьезное влияние таких изменений на социальную и экономическую сферы, определяют глобальную климатическую повестку на ближайшие десятилетия. Парниковые газы (ПГ), в частности углекислый газ (CO₂) и метан (CH₄), оказывают большое влияние на тепловой обмен между планетой и окружающим пространством. CH₄ более чем в 25 раз эффективнее CO₂ по климатическому эффекту, но, в то же время, характеризуется более коротким временем жизни в атмосфере [1]. Увеличение концентрации ПГ в атмосфере является одной из движущих сил глобального потепления. С начала XIX века деятельность человека, способствующая увеличению выбросов ПГ, привела к повышению глобальной температуры земной поверхности на 1,1 °C в 2011–2020 гг. по сравнению с

1850–1900 гг. Для объединения усилий мирового сообщества в вопросах регулирования выбросов климатически активных веществ и снижения влияния на климат в целом в 2015 году в рамках конференции по изменению климата (COP21) в Париже 196 стран подписали Парижское соглашение¹. Стороны обязались принять меры по сокращению выбросов ПГ и разработать долгосрочную стратегию снижения этих выбросов. В Российской Федерации было также принято несколько законодательных документов, направленных на достижение углеродной нейтральности к 2060 году [2]. В феврале 2021 года был запущен пилотный проект по созданию карбоновых полигонов для измерения

¹ Paris Agreement (2015, December). In Report of the Conference of the Parties to the United Nations framework convention on climate change (21st session, 2015: Paris). Available from [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://heionline.org/HOL/LandingPage?handle=hein.journals/intlm55&div=46&id=&page=> (дата обращения: 24.04.2026).

выбросов ПГ в регионах Российской Федерации с различными, но типичными ландшафтами и экосистемами для разработки и тестирования технологий контроля углеродного баланса. Основной целью таких полигонов является развитие научного, кадрового и инфраструктурного потенциалов в области мониторинга и контроля выбросов ПГ.

Предмет исследования

Исследования на площадках карбоновых полигонов сосредоточено на количественном измерении и мониторинге потоков CO_2 и CH_4 . В Калининградской области измерения потоков ПГ проводятся на карбоновом полигоне «Росьянка», расположенном на осушенном торфянике Виттигрренском (рис. 1).

Известно, что болота являются наиболее важными поглотителями CO_2 , участвующими в глобальном биогеохимическом круговороте ПГ [3]. Напротив, нарушенные торфяники оказываются источниками увеличения выбросов ПГ из-за деградации слоя торфа после осушения и рекультивации [4–6]. Для измерения концентрации CO_2 и последующего расчета потоков обычно используется несколько стандартных методов. К ним относятся методы инфракрасной спектроскопии и электрохимические методы [7, 8], газовая хроматография [9, 10], масс-спектрометрия [11], ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) (далее ИК-спектроскопия) [12], резонаторная спектроскопия (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) [13] и недисперсионной ИК-спектроскопии (Non-Dispersive Infrared Spectroscopy, NDIR) [14]. Наиболее часто используемые газовые датчики основаны на NDIR. Датчики являются самыми простыми, относительно дешевыми, однако, при их использовании для измерений требуется частая калибровка [15]. Для обнаружения CH_4 наиболее распространенными оптическими методами являются NDIR, лазерная абсорбционная

спектроскопия на перестраиваемых диодах (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS), CRDS, внутривибраторная лазерная спектроскопия (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS), лидарные методы и лазерная фотоакустическая спектроскопия [16]. Сейчас также активно применяются методы измерения и расчета потоков CO_2 с использованием автоматической системы мониторинга «КАСМ-8». Такая система состоит из 8 прозрачных эмиссионных камер, подключенных к модулю управления и высокоточному газоанализатору «LiCor-850» [17]. Газовая хроматография также используется для обнаружения CH_4 , однако имеет ряд недостатков: ограниченные диапазоны измерений, как следствие, ограниченное количественное определение отдельных соединений; невозможность предсказать взаимодействие между компонентами; необходимость хранения и транспортировки образцов; репрезентативность и целостность образца зависят от многих факторов проведения эксперимента [18]. Самые современные на настоящий момент датчики используют технологии CRDS, CEAS и TDLAS [19].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) основана на неупругом рассеянии фотонов, приводящем к изменению частоты падающего излучения [20]. Метод может использоваться как для качественных, так и для количественных измерений. Потенциал этого метода был продемонстрирован для диагностики состава газов атмосферы [21], выдыхаемого воздуха и экологических исследований [22]. Основным преимуществом КРС-спектроскопии является возможность одновременного обнаружения всех молекулярных компонентов газовой среды. Метод обладает высокой избирательностью и чувствительностью, а сигналы КРС линейно зависят от концентрации исследуемого газа.

ИК-спектроскопия — хорошо изученный и широко используемый метод, основанный на поглощении излучения на определенных длинах волн, соответствующих колебаниям молекулярных сегментов, возбуждаемых внешними тепловыми воздействиями.

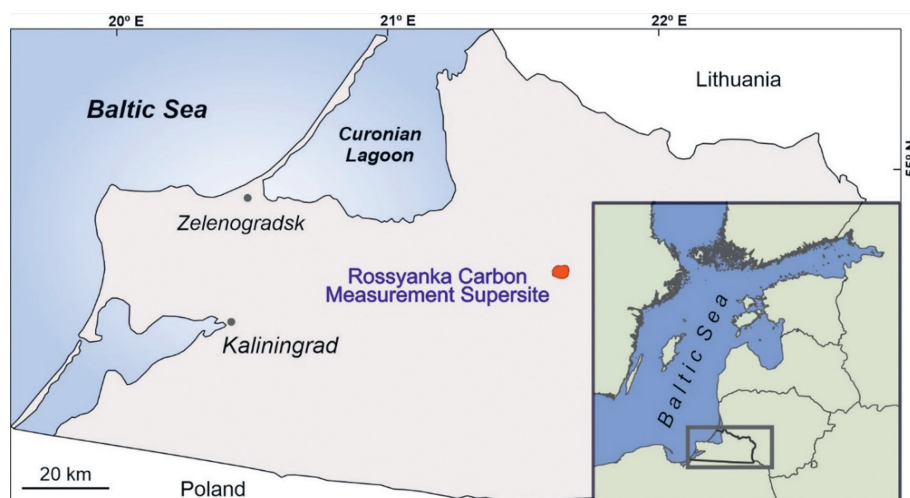


Рис. 1. Расположение карбонового полигона «Росьянка» для измерения эмиссии парниковых газов на осушенном торфянике Виттигрренском (красная зона) в Калининградской области Российской Федерации

Fig. 1. Location of the “Rossyanka” Carbon Measurement Supersite on the drained peatland Vittgirrensky (red area) in Kaliningrad Oblast of Russia

ИК-спектроскопия позволяет определять химический состав широкого круга соединений [23].

На данный момент опубликовано сравнительно небольшое количество работ по применению КРС- и ИК-спектроскопии для анализа атмосферных газов и газовых смесей. Колебательная спектроскопия является относительно новым подходом к решению таких задач. Применение оптических методов колебательной спектроскопии очень актуально в связи с тем, что они обладают рядом преимуществ перед более традиционными методами, а именно: минимальной подготовкой образцов, высокой точностью анализа, возможностью проведения многокомпонентного анализа с помощью одного прибора и, что немаловажно, мобильностью оборудования, в частности мобильность КРС- и ИК-спектрометров. Эти характеристики важны и представляют большую ценность в процессе исследований в полевых условиях и на труднопроходимой местности.

В настоящей работе предлагаются новые подходы к мониторингу выбросов ПГ с использованием методов колебательной спектроскопии. Проводится качественная и полуколичественная оценки содержания газов в полевых и калибровочных газовых смесях. Представлены результаты выбора экспериментальных условий для разработки подходов к анализу газовых смесей с использованием методов колебательной спектроскопии. Продемонстрирована принципиальная возможность проведения таких анализов.

Методика исследования

Отбор проб эталонной газовой смеси. Для подготовки методики и оценки эффективности применения оптического метода КРС-спектроскопии была выбрана

газовая смесь с различными компонентами и известными концентрациями газов. Смесь была подобрана так, чтобы концентрации газов соответствовали концентрации ПГ на месте проведения дальнейших испытаний (C равно 10^{-5} М). При этом использовались условия отбора газов в тех же емкостях, что и на карбоновом полигоне. Для исследования была выбрана эталонная газовая смесь (CRM A7.1.12) с известными концентрациями CO_2 и некоторых углеводородов (C_1-C_6), как указано в табл. 1.

Образец смеси из газовой колбы был отобран путем перекачивания его в стеклянный флакон для лекарственных средств объемом 10 мл. Перед началом процесса откачки флакон был тщательно вымыт, высушен и укупoren алюминиевым колпачком во избежание утечки газа. После укупирования флакона проводилась процедура откачки газа. Для этого были применены две иглы, одна из которых служила клапаном для регулирования потока газа, а другая — для подачи газа непосредственно во флакон. С помощью этого метода были успешно получены три образца газа эталонной смеси для дальнейшего использования в исследовании.

Отбор проб газа на карбоновом полигоне «Росьянка». Отбор проб на карбоновом полигоне «Росьянка» для измерения содержания ПГ проводился путем помещения флаконов под ручную эмиссионную камеру размером $51 \times 51 \times 51$ см ($0,13$ м³). Контрольные измерения концентраций CO_2 были получены с помощью расположенных рядом, в радиусе 3 м, автоматических камер системы «КАСМ-8». Время экспозиции составляло 60 мин. Далее флаконы укупировались резиновой пробкой и опечатывались с помощью пломбирующей машинки. После отбора проб флаконы перемещали для проведения ИК- и КРС-спектроскопии в лабораторию.

Таблица 1. Состав газовой смеси
Table 1. Components of the gas mixture

Компонента	Молекулярная формула	Объемная доля компоненты, %
Метан	CH_4	0,10000
Углекислый газ	CO_2	0,05030
Этилен	C_2H_4	0,02070
Этан	C_2H_6	0,02030
Пропан	C_3H_8	0,01020
Пропилен	C_3H_6	0,01010
2-Метилпропан	$i-C_4H_{10}$	0,00197
Н-бутан	C_4H_{10}	0,00189
Пропадиен	C_3H_4	0,00190
1-Бутен	C_4H_8	0,00248
2,2-Диметилпропан	C_5H_{12}	0,00095
2-Метилбутан	$i-C_5H_{12}$	0,00098
Н-пентан	C_5H_{12}	0,00101
1,3-Бутадиен	C_4H_6	0,00190
Н-гексан	C_6H_{14}	0,00056
Гелий	He	Остальное

Эксперименты на основе КРС-спектроскопии.

Для получения спектров КРС использовался портативный спектрометр Virsa (компания «Renishaw», Великобритания). Возбуждение проводилось в видимом и ИК диапазонах на длинах волн 532 нм и 785 нм. Время экспозиции и мощность лазера варьировались в зависимости от соотношения сигнал/шум получаемой спектральной картины. В исследовании эталонной газовой смеси основной задачей являлась быстрая идентификация CH_4 и CO_2 , имеющих наиболее высокие концентрации газов в составе многокомпонентной смеси, для чего использовался источник с длиной волны 785 нм.

Время экспозиции матрицы для регистрации спектра составляло порядка 70–120 с, при этом проводилось усреднение по трем спектрам. При таких параметрах интенсивность максимума CO_2 с концентрацией 503 мг/л находилась на уровне шумов и не мог быть идентифицирован, а максимум CH_4 был надежно идентифицирован, что показало принципиальную возможность использования КРС-спектроскопии для анализа эталонной пробы. Для анализа полевых образцов, где ожидалось низкие концентрации аналитов, методика была оптимизирована. Для регистрации CO_2 и CH_4 использовался источник с длиной волны излучения равной 532 нм в сочетании со значительно увеличенным временем накопления сигнала 150–220 с и усреднением сигнала по пяти спектрам. Лазерный луч фокусировался вглубь образца в герметичный пенициллиновый флакон с помощью USB-видеокамеры. Спектры КРС эталонной газовой смеси были зарегистрированы в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} . Оборудование было откалибровано перед оценкой каждой серии образцов с использованием кремниевого стандарта (Noriga, Япония) со статическим спектром с центром в 519,8 см^{-1} в течение 10 с. Все спектральные данные были сохранены в виде файлов формата .txt после регистрации для дальнейшей оценки. В результате измерений был получен спектр каждого образца.

Эксперименты на основе ИК-спектроскопии.

Процесс получения спектров с применением ИК-спектроскопии проводился в лабораторных условиях с использованием ИК-спектрометра IRPrestige-21. Источником излучения служила галогенная лампа в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Излучение направлялось через оптическую систему (схема интерферометра Майкельсона, угол прилегания 300° с электромагнитным приводом и цифровой динамической регулировкой) с применением отражающих зеркал с внешним покрытием. После прохождения через образец излучение попадало на ИК-приемник, фотодиод на основе InGaAs и детектор DLATGS. Герметичный флакон с образцом помещали в держатель для образцов, а затем проводили спектральное сканирование образца в режиме поглощения. Из образца были отобраны 10 спектров, которые затем были усреднены. Из полученных спектров были выделены сигнатуры CH_4 и CO_2 . Полученные спектры были сохранены в формате .txt и далее обработаны в программе KnowItAll. ИК-спектры получены с накоплением 200 с по 200 сканирований.

Обработка спектральных данных. Для обработки полученных спектров использовалась программа

KnowItAll Informatics System 2024. Анализ спектров включал в себя такие процедуры, как коррекция базовой линии, а также выполнение аналитического процесса по выделению спектральных максимумов, включающего в себя их поиск на графиках при определенных характеристических значениях спектральных сдвигов для CO_2 и CH_4 и их соотнесение с известными научными работами для валидации проведенного анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования эталонной смеси. На основании результатов исследований по данным ИК-спектроскопии, полученных для эталонной газовой смеси (рис. 2), были обнаружены ПГ CO_2 и CH_4 в общем спектре образцов.

Полученные результаты показали, что колебание, соответствующее полосе растяжения ν_3 CH_4 , было обнаружено при частоте спектрального сдвига 3016 см^{-1} (рис. 3, а) [24].

Колебания, соответствующие группам CO_2 , получены при спектральных сдвигах 667 см^{-1} и 2345 см^{-1} (рис. 3, b, c) [25]. Стоит отметить низкую, но четко различимую интенсивность спектральных колебаний, что позволяет применять метод ИК-спектроскопии и в полевых исследованиях для анализа выбросов ПГ. В данном случае ИК-спектроскопия оказалась эффективным методом, хотя она и ограничена содержанием влаги в исследуемых образцах. С помощью КРС-спектроскопии для исследования эталонных газовых смесей (рис. 4) были обнаружены колебания, соответствующие CH_4 , со спектральным сдвигом 2925 см^{-1} (рис. 5, а). Колебания, соответствующие группам CO_2 , не были обнаружены в газовой смеси из-за слабого рассеяния с использованием выбранного источника излучения. В спектре газов в эталонной смеси методом КРС был обнаружен только CH_4 , что при этом подтверждает

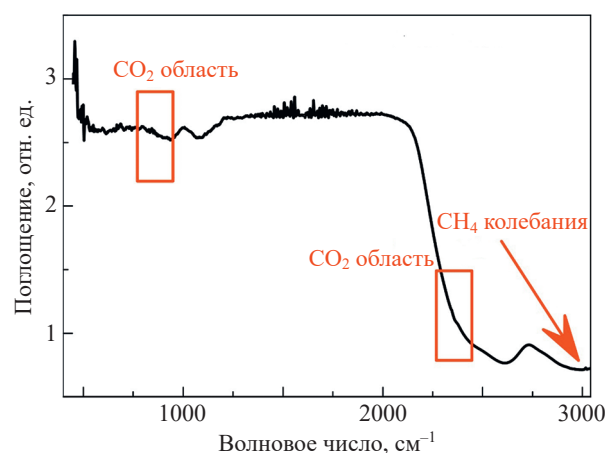


Рис. 2. ИК-спектр эталонной газовой смеси с выделенными зонами интереса (красные прямоугольники) для CO_2 и CH_4 . Красные треугольники содержат искомые колебательные моды парниковых газов

Fig. 2. IR spectrum of a reference gas mixture with selected zones of interest (red rectangles) for CO_2 and CH_4 . Red triangles contains vibrational bands of greenhouse gases

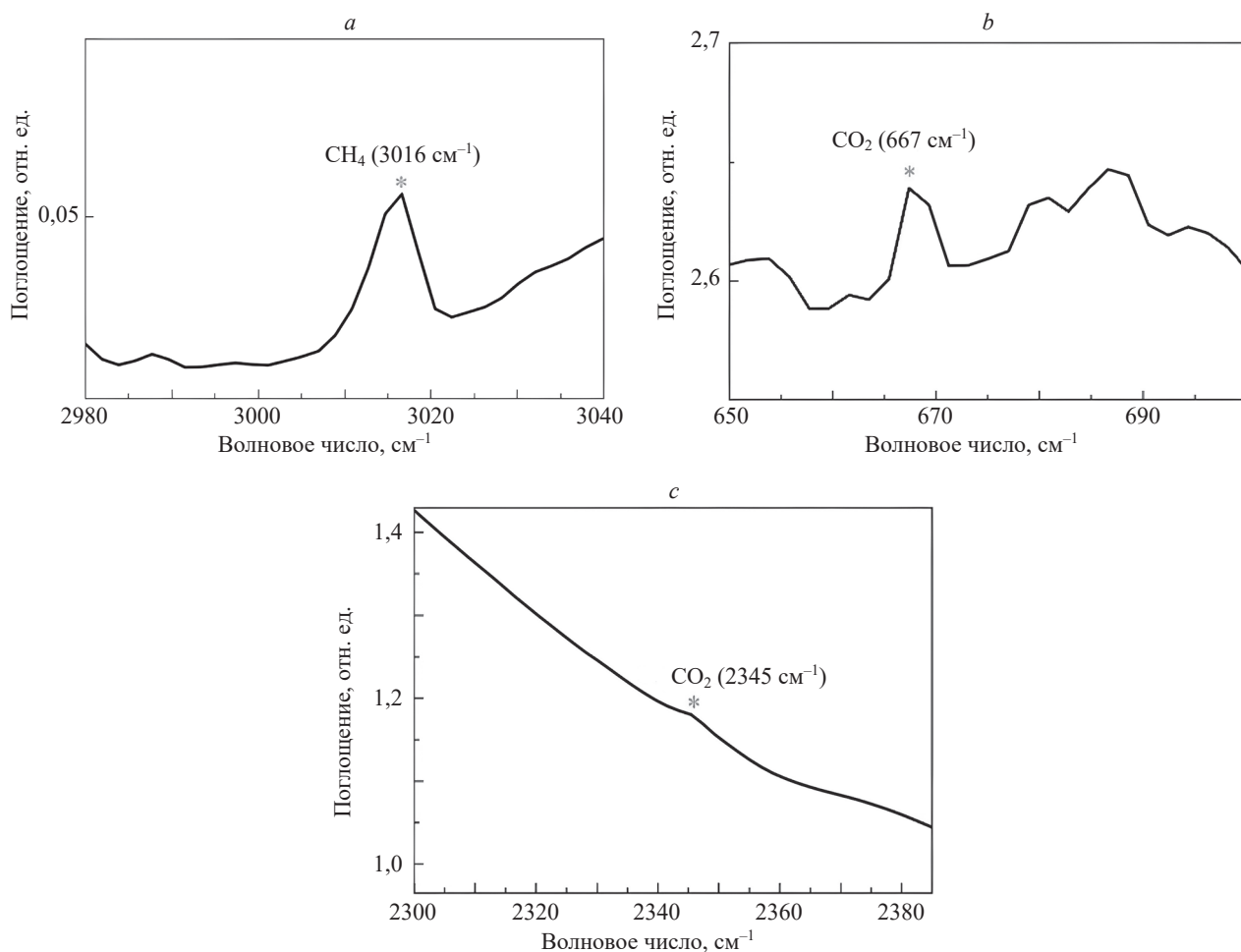


Рис. 3. ИК-спектр эталонной газовой смеси с CH₄ (a) и CO₂ (b, c) колебаниями.

* — полоса асимметричного валентного растяжения связи (ν₃), характеризующее целевые колебания

Fig. 3. IR spectrum of a reference gas mixture with CH₄ (a) and CO₂ (b, c) fluctuations.

Sign * marks the band of asymmetric valence bond stretching (ν₃) characterizing the key vibration bands

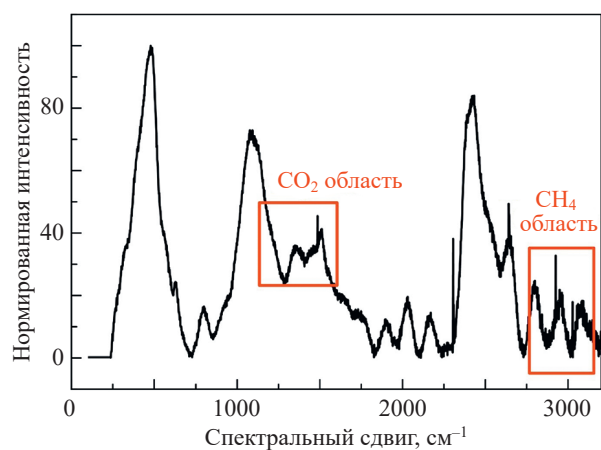


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света газовой смеси с обозначением зон интереса (красные прямоугольники) для CO₂ и CH₄. Красным прямоугольником обозначены целевые колебания парниковых газов

Fig. 4. Raman spectrum of the gas mixture with the designation of the zones of interest (red rectangles) for CO₂ and CH₄. The red rectangle indicates the region of interest, characterizing key vibrations in greenhouse gases spectra.

возможность использования КРС-спектроскопии для анализа газовых проб в принципе (рис. 5, a, b).

Концентрации CH₄ и CO₂ в эталонной газовой смеси, измеренные методом ИК-спектроскопии, составляют приблизительно 1000 мг/л и 503 мг/л соответственно. Полученные концентрации CO₂ хорошо согласуются с ранее опубликованными исследованиями, в которых было показано, что КРС-спектроскопия эффективна для определения содержания CO₂ в атмосфере [15]. В настоящее время проводится ряд исследований, имеющих дело с более низкими концентрациями ПГ, использующих основанных на прототипах КРС-спектроскопии с камерой предварительного сжатия газа [26]. Данный подход позволяет повысить чувствительность метода и измерять концентрации от 200 мг/л, но создает дополнительные технические трудности при изготовлении приборов подобного типа и удорожает их. В настоящее время известны работы по определению H₂, с нижним порогом регистрации до 0,5 мг/л [27]. Отметим, что данные методы не являются портативными или условно-портативными и в настоящее время реализуются в лабораториях на оборудовании научного класса.

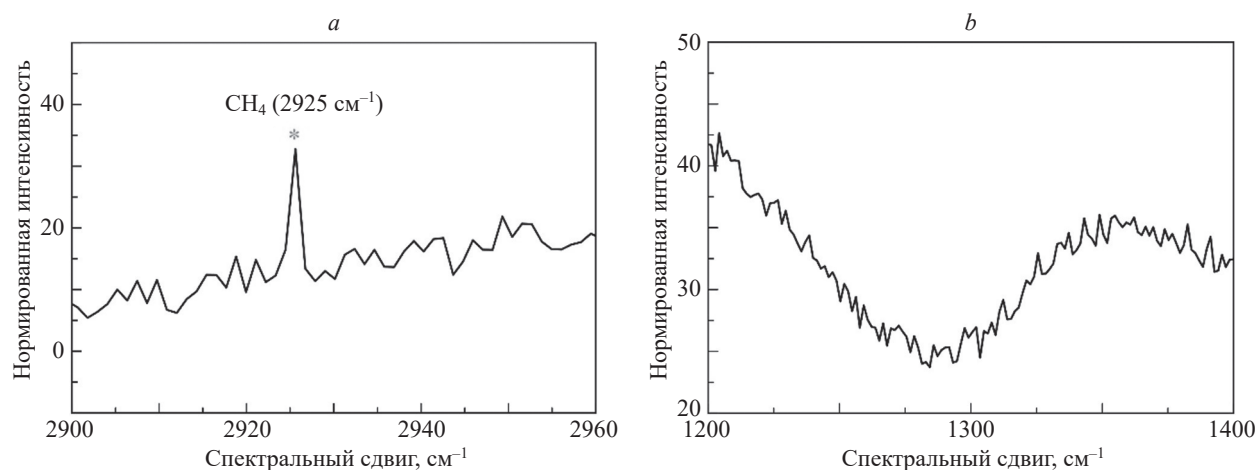


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света для CH₄ (a) и CO₂ (b) эталонной газовой смеси

Fig. 5. Raman spectra of CH₄ (a) and CO₂ (b) in reference gas mixture

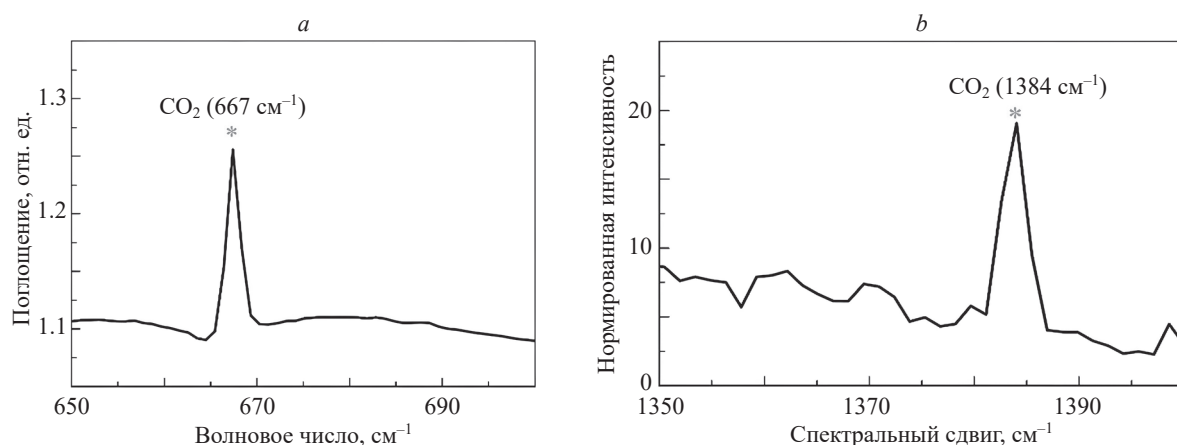


Рис. 6. Инфракрасный спектр (a) и спектр комбинационного рассеяния света (b) для составляющей образца CO₂, отобранного на карбоновом полигоне «Росьянка»

Fig. 6. Infrared spectrum (a) and Raman spectrum (b) for the CO₂ component of the sample taken at the “Rossyanka” carbon landfill

Измерение концентрации газов в образцах, отобранных на карбоновом полигоне «Росьянка». Для образцов, отобранных на карбоновом полигоне, применяемые методы колебательной спектроскопии позволили определить только концентрацию газа CO₂ (рис. 6). CH₄ не был определен из-за низких значений в образцах (до 10 мг/л по данным высокоэффективной газовой хроматографии). Ожидается, что дальнейшие исследования с применением подходов усиления сигнала, например с использованием многоходовых кювет, позволят решить эту проблему.

Теоретический расчет концентрации газов по интенсивности спектра производился по формуле [16]:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{N}_2}} \left(\frac{I_{\text{N}_2}}{I_{\text{CO}_2}} \right)^{\text{ref}} \cdot N_{\text{CO}_2}^{\text{ref}} = \left(\frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{N}_2}} \right)^{\text{ref}} \cdot K,$$

где N — абсолютная концентрация определенных молекул в газовой среде; I — интенсивность комбинационного/ИК-рассеяния определенного вещества; «ref» — калибровочный стандарт; K — калибровочный коэффициент.

Рассчитанные значения концентрации CO₂ в полевых образцах составили: 381,4 мг/л по данным КРС-спектроскопии и 343,5 мг/л по данным спектроскопии на основе ИК-спектроскопии. Газоанализатор «LiCor-850» в системе «КАСМ-8» зарегистрировал более высокие значения концентрации CO₂, порядка 455–458 мг/л. Разница в 112 мг/л может быть объяснена особенностями транспортировки пробы, рассеиванием исходящего лазерного излучения стенками колбы. При этом была продемонстрирована принципиальная возможность применения ИК-спектроскопии и КРС-спектроскопии для быстрого определения концентрации CO₂ в образцах, взятых с карбонового полигона «Росьянка».

Заключение

Полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность применения инфракрасной и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для определения парникового газа, в частности углекислого газа (CO₂). Концентрации CO₂ и метана

(CH₄) в эталонной газовой смеси были успешно определены с помощью инфракрасной спектроскопии, при этом спектроскопия комбинационного рассеяния света определяла только CH₄. Реализованный метод определения парникового газа соответствовал стандартным значениям в эталонной смеси — 1000 мг/л для CH₄. Для образцов, отобранных на карбоновом полигоне «Росянка», КРС-спектроскопия может быть применена только для определения CO₂ с порогом регистрации от 300–500 мг/л, низкие концентрации CH₄ порядка

5 мг/л определить не удалось, в связи с чем необходимы дальнейшие исследования, чтобы решить проблему с определением концентрации CH₄. Ожидается, что применение многоходовых кювет или подхода КРС-спектроскопии будет более эффективным для регистрации низких значений концентрации парниковых газов. Показано, что методы колебательной спектроскопии могут быть использованы в качестве быстрого, имеющего невысокую стоимость анализа, аналитического инструмента для решения подобного рода и иных задач.

Литература

1. Buckley S.G. Detecting methane emissions: how spectroscopy is contributing to sustainability efforts // *Spectroscopy*. 2022. V. 37. N 4. P. 22–26. doi: 10.56530/spectroscopy.zx3279o9
2. Bashirova L., Sivkov V., Ulyanova M., Gavrikov A., Artamonov A. Climate and environmental monitoring of the Baltic Sea: general principles and approaches // *Reliability: Theory & Applications*. 2023. V. 18. N SI 5 (75). P. 164–171. doi: 10.24412/1932-2321-2023-575-164-171
3. Joosten H., Tapio-Biström M.L., Tol S. *Peatlands: Guidance for Climate change Mitigation Through Conservation, Rehabilitation and Sustainable use*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012. 114 p.
4. Couwenberg J., Thiele A., Tanneberger F., Augustin J., Bärisch S., Dubovik D., et al. Assessing greenhouse gas emissions from peatlands using vegetation as a proxy // *Hydrobiologia*. 2011. V. 674. N 1. P. 67–89. doi: 10.1007/s10750-011-0729-x
5. Napreenko M.G., Antsiferova O.A., Aldushin A.V., Samerkhanova A.K., Aldushina Y.K., Baranovskiy P.N., et al. New approaches to sustainable management of wetland and forest ecosystems as a response to changing socio-economic development contexts // *World Sustainability Series*. 2021. P. 395–416. doi: 10.1007/978-3-030-78825-4_24
6. Antsiferova O., Napreenko M., Napreenko-Dorokhova T. Transformation of soils and mire community reestablishment potential in disturbed abandoned peatland: A case study from the Kaliningrad Region, Russia // *Land*. 2023. V. 12. N 10. P. 1880. doi: 10.3390/land12101880
7. Baker R.W., Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. V. 47. N 7. P. 2109–2121.
8. Barres O., Burneau A., Dubessy J., Pagel M., Pironon J. Application of micro-ftir spectroscopy to individual fluid inclusion analysis // *Chemical Geology*. 1988. V. 70. N 1-2. P. 178. doi: 10.1016/0009-2541(88)90722-x
9. Caumon M.C., Robert P., Laverret E., Tarantola A., Randi A., Pironon J., et al. Determination of methane content in NaCl–H₂O fluid inclusions by Raman spectroscopy. Calibration and application to the external part of the Central Alps (Switzerland) // *Chemical Geology*. 2014. V. 378. P. 52–61. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.03.016
10. Chou I.M. Optical cells with fused silica windows for the study of geological fluids // *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*. 2012. V. 12. N 1. P. 227–247.
11. Hu J., Duan Z., Zhu C., Chou I.M. PVTx properties of the CO₂–H₂O and CO₂–H₂O–NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models // *Chemical Geology*. 2007. V. 238. N 3-4. P. 249–267. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.11.011
12. Duan Z., Mao S. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. N 13. P. 3369–3386. doi: 10.1016/j.gca.2006.03.018
13. Czyzewski A., Ernst K., Karasinski G., Lange H., Rairoux P., Skubiszak W., et al. Cavity ring-down spectroscopy for trace gas analysis // *Acta Physica Polonica B*. 2002. V. 33. N 8. P. 2255–2265.
14. Munz I.A. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications // *Lithos*. 2001. V. 55. N 1-4. P. 195–212. doi: 10.1016/S0024-4937(00)00045-1
15. Wong J.Y., Schell M. Zero drift NDIR gas sensors // *Sensor Review*. 2011. V. 31. N 1. P. 70–77. doi: 10.1108/02602281111099116

References

1. Buckley S.G. Detecting methane emissions: how spectroscopy is contributing to sustainability efforts. *Spectroscopy*, 2022, vol. 37, no. 4, pp. 22–26. doi: 10.56530/spectroscopy.zx3279o9
2. Bashirova L., Sivkov V., Ulyanova M., Gavrikov A., Artamonov A. Climate and environmental monitoring of the Baltic Sea: general principles and approaches. *Reliability: Theory & Applications*, 2023, vol. 18, no. si 5 (75), pp. 164–171. doi: 10.24412/1932-2321-2023-575-164-171
3. Joosten H., Tapio-Biström M.L., Tol S. *Peatlands: Guidance for Climate change Mitigation Through Conservation, Rehabilitation and Sustainable use*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012. 114 p.
4. Couwenberg J., Thiele A., Tanneberger F., Augustin J., Bärisch S., Dubovik D., et al. Assessing greenhouse gas emissions from peatlands using vegetation as a proxy. *Hydrobiologia*, 2011, vol. 674, no. 1, pp. 67–89. doi: 10.1007/s10750-011-0729-x
5. Napreenko M.G., Antsiferova O.A., Aldushin A.V., Samerkhanova A.K., Aldushina Y.K., Baranovskiy P.N., et al. New approaches to sustainable management of wetland and forest ecosystems as a response to changing socio-economic development contexts. *World Sustainability Series*, 2021, pp. 395–416. doi: 10.1007/978-3-030-78825-4_24
6. Antsiferova O., Napreenko M., Napreenko-Dorokhova T. Transformation of soils and mire community reestablishment potential in disturbed abandoned peatland: A case study from the Kaliningrad Region, Russia. *Land*, 2023, vol. 12, no. 10, pp. 1880. doi: 10.3390/land12101880
7. Baker R.W., Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, no. 7, pp. 2109–2121.
8. Barres O., Burneau A., Dubessy J., Pagel M., Pironon J. Application of micro-ftir spectroscopy to individual fluid inclusion analysis. *Chemical Geology*, 1988, vol. 70, no. 1-2, pp. 178. doi: 10.1016/0009-2541(88)90722-x
9. Caumon M.C., Robert P., Laverret E., Tarantola A., Randi A., Pironon J., et al. Determination of methane content in NaCl–H₂O fluid inclusions by Raman spectroscopy. Calibration and application to the external part of the Central Alps (Switzerland). *Chemical Geology*, 2014, vol. 378, pp. 52–61. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.03.016
10. Chou I.M. Optical cells with fused silica windows for the study of geological fluids. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 2012, vol. 12, no. 1, pp. 227–247.
11. Hu J., Duan Z., Zhu C., Chou I.M. PVTx properties of the CO₂–H₂O and CO₂–H₂O–NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chemical Geology*, 2007, vol. 238, no. 3-4, pp. 249–267. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.11.011
12. Duan Z., Mao S. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, no. 13, pp. 3369–3386. doi: 10.1016/j.gca.2006.03.018
13. Czyzewski A., Ernst K., Karasinski G., Lange H., Rairoux P., Skubiszak W., et al. Cavity ring-down spectroscopy for trace gas analysis. *Acta Physica Polonica B*, 2002, vol. 33, no. 8, pp. 2255–2265.
14. Munz I.A. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos*, 2001, vol. 55, no. 1-4, pp. 195–212. doi: 10.1016/S0024-4937(00)00045-1

16. Kwaśny M., Bombalska A. Optical methods of methane detection // *Sensors*. 2023. V. 23. N 5. P. 2834. doi: 10.3390/s23052834
17. Napreenko M., Kileso A., Napreenko-Dorokhova T., Antsiferova O., Bashirova L., Goltstvert G. Carbon flux inventories on disturbed peatlands as part of the Carbon Supersite Programme in the Baltic Region // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2025. V. 22. N 12. P. 11267–11274. doi: 10.1007/s13762-024-06200-8
18. Dobrzyniewski D., Szulczynski B., Dymerski T., Gębicki J. Development of gas sensor array for methane reforming process monitoring // *Sensors*. 2021. V. 21. N 15. P. 4983. doi: 10.3390/s21154983
19. Zhang L., Dai X., Zhang W., Wang W., Liu X., Li W. A TDLAS gas detection method based on digital signal modulation // *Optics Communications*. 2025. V. 574. P. 131211. doi: 10.1016/j.optcom.2024.131211
20. Bumbrah G.S., Sharma R.M. Raman spectroscopy—Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse // *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. 2016. V. 6. N 3. P. 209–215. doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001
21. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R. Determination of atmospheric carbon dioxide concentration using Raman spectroscopy // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2018. V. 348. P. 137–141. doi: 10.1016/j.jms.2018.01.001
22. Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T. Fiber-enhanced Raman multigas spectroscopy: a versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis // *Analytical Chemistry*. 2014. V. 86. N 11. P. 5278–5285. doi: 10.1021/ac404162w
23. Workman J. A review of the latest research applications using FT-IR spectroscopy // *Spectroscopy*. 2024. V. 39. N s8. P. 22–28. doi: 10.56530/spectroscopy.ak9689m8
24. Huang Y., Wu C., Tao X., Lu K., Wang W., Liu X. Micro FT-IR spectroscopic measurements of CH₄: Experimental calibration with high-pressure and high temperature optical cell (HPOC) // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024. V. 308. P. 123703. doi: 10.1016/j.saa.2023.123703
25. Schott J.A., Do-Thanh C.L., Shan W., Puskar N.G., Dai S., Mahurin S.M. FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids // *Green Chemical Engineering*. 2021. V. 2. N 4. P. 392–401. doi: 10.1016/j.gce.2021.09.003
26. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Tanichev A.S. Raman natural gas analyzer: effects of composition on measurement precision // *Sensors*. 2022. V. 22. N 9. P. 3492. doi: 10.3390/s22093492
27. Yang Q.Y., Tan Y., Qu Z.H., Sun Y., Liu A., Hu S. Multiple gas detection by cavity-enhanced Raman spectroscopy with sub-ppm sensitivity // *Analytical Chemistry*. 2023. V. 95. N 13. P. 5652–5660. doi: 10.1021/acs.analchem.2c05432
15. Wong J.Y., Schell M. Zero drift NDIR gas sensors. *Sensor Review*, 2011, vol. 31, no. 1, pp. 70–77. doi: 10.1108/02602281111099116
16. Kwaśny M., Bombalska A. Optical methods of methane detection. *Sensors*, 2023, vol. 23, no. 5, pp. 2834. doi: 10.3390/s23052834
17. Napreenko M., Kileso A., Napreenko-Dorokhova T., Antsiferova O., Bashirova L., Goltstvert G. Carbon flux inventories on disturbed peatlands as part of the Carbon Supersite Programme in the Baltic Region. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2025, vol. 22, no. 12, pp. 11267–11274. doi: 10.1007/s13762-024-06200-8
18. Dobrzyniewski D., Szulczynski B., Dymerski T., Gębicki J. Development of gas sensor array for methane reforming process monitoring. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 15, pp. 4983. doi: 10.3390/s21154983
19. Zhang L., Dai X., Zhang W., Wang W., Liu X., Li W. A TDLAS gas detection method based on digital signal modulation. *Optics Communications*, 2025, vol. 574, pp. 131211. doi: 10.1016/j.optcom.2024.131211
20. Bumbrah G.S., Sharma R.M. Raman spectroscopy—Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 2016, vol. 6, no. 3, pp. 209–215. doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001
21. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R. Determination of atmospheric carbon dioxide concentration using Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2018, vol. 348, pp. 137–141. doi: 10.1016/j.jms.2018.01.001
22. Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T. Fiber-enhanced Raman multigas spectroscopy: a versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis. *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 86, no. 11, pp. 5278–5285. doi: 10.1021/ac404162w
23. Workman J. A review of the latest research applications using FT-IR spectroscopy. *Spectroscopy*, 2024, vol. 39, no. s8, pp. 22–28. doi: 10.56530/spectroscopy.ak9689m8
24. Huang Y., Wu C., Tao X., Lu K., Wang W., Liu X. Micro FT-IR spectroscopic measurements of CH₄: Experimental calibration with high-pressure and high temperature optical cell (HPOC). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, vol. 308, pp. 123703. doi: 10.1016/j.saa.2023.123703
25. Schott J.A., Do-Thanh C.L., Shan W., Puskar N.G., Dai S., Mahurin S.M. FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids. *Green Chemical Engineering*, 2021, vol. 2, no. 4, pp. 392–401. doi: 10.1016/j.gce.2021.09.003
26. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Tanichev A.S. Raman natural gas analyzer: effects of composition on measurement precision. *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 9, pp. 3492. doi: 10.3390/s22093492
27. Yang Q.Y., Tan Y., Qu Z.H., Sun Y., Liu A., Hu S. Multiple gas detection by cavity-enhanced Raman spectroscopy with sub-ppm sensitivity. *Analytical Chemistry*, 2023, vol. 95, no. 13, pp. 5652–5660. doi: 10.1021/acs.analchem.2c05432

Авторы

Зюбин Андрей Юрьевич — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57193159520](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Опарин Ярослав Сергеевич — студент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0001-1584-6741>, yoparyn@mail.ru

Князьков Игорь Дмитриевич — студент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0003-8799-0392>, igor.125rr@yandex.ru

Королева Юлия Владимировна — кандидат географических наук, доцент, доцент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57194705244](https://orcid.org/0000-0001-7612-4454), <https://orcid.org/0000-0001-7612-4454>, ikoroleva@kantiana.ru

Напреенко Максим Геннадьевич — кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Балтийский федеральный универ-

Authors

Andrey Y. Zyubin — D.Sc. (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57193159520](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Yaroslav S. Oparin — Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0001-1584-6741>, yoparyn@mail.ru

Igor D. Knyazkov — Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0003-8799-0392>, igor.125rr@yandex.ru

Yulia V. Koroleva — PhD (Geography), Associate Professor, Associate Professor, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57194705244](https://orcid.org/0000-0001-7612-4454), <https://orcid.org/0000-0001-7612-4454>, ikoroleva@kantiana.ru

Maxim G. Napreenko — PhD (Biology), Leading Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation,

ситет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57192004687](https://orcid.org/0000-0002-0889-7276), <https://orcid.org/0000-0002-0889-7276>, maxnapr@gmail.com

Баширова Лейла Джангировна — кандидат геолого-минералогических наук, директор НОЦ «Геоэкология и морское природопользование», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 55372913900](https://orcid.org/0000-0003-3083-0649), <https://orcid.org/0000-0003-3083-0649>, bas_leila@mail.ru

Самусев Илья Геннадьевич — кандидат физико-математических наук, директор НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, isamusev@kantiana.ru

[sc 57192004687](https://orcid.org/0000-0002-0889-7276), <https://orcid.org/0000-0002-0889-7276>, maxnapr@gmail.com

Leyla D. Bashirova — PhD (Geology & Mineralogy), Director of the Scientific and Educational Center “Environmental Geology and Marine Nature Management”, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 55372913900](https://orcid.org/0000-0003-3083-0649), <https://orcid.org/0000-0003-3083-0649>, bas_leila@mail.ru

Ilya G. Samusev — PhD (Physics & Mathematics), Head of the Research and Educational Center “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics” Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, isamusev@kantiana.ru

Статья поступила в редакцию 13.09.2025
Одобрена после рецензирования 28.04.2026
Принята к печати 23.07.2026

Received 13.09.2025
Approved after reviewing 28.04.2026
Accepted 23.07.2026



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»