

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕРХНЕГО СЛОЯ МОРЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ IN SITU ПРОТОЧНЫМ МЕТОДОМ

А.В. Буланов, П.А. Салюк, В.А. Крикун, Н.А. Липинская

Разработан автоматизированный комплекс для исследования спектральных оптических и гидрологических характеристик верхнего слоя моря проточным методом. Описаны методы сбора, обработки, хранения и отображения данных в реальном времени. Комплекс прошел апробацию в экспедиционных условиях в период рейса № 81 НИС «Профессор Гагаринский» в Японском море в августе 2022 г. и в 52-м рейсе НИС «Академик Борис Петров» в Атлантическом океане и в плюме реки Амазонки в октябре – декабре 2022 г. С его помощью получены новые данные по характеристикам морской воды с высоким пространственным разрешением (5–250 м) в Японском море, Татарском проливе, Атлантическом океане и в плюме Амазонки. Показаны некоторые типичные особенности пространственного распределения. В рамках дальнейшей модернизации установки предложен способ анализа метана и изотопа углерода ^{13}C в морской воде с помощью оптических спектральных методов. Комплекс может быть рекомендован для проведения поисковых исследований состояния природных акваторий *in situ* и может использоваться в ходе экспедиций на маломерных и больших судах, в ходе прибрежных экспедиций, а в перспективе – в качестве автономного автоматизированного комплекса для проведения точечных исследований характеристик воды в труднодоступных водоемах.

Ключевые слова: морская вода, оптическая спектроскопия, проточная система, искровая спектрометрия, углерод, углекислый газ.

1. Введение

В связи с возрастающей антропогенной нагрузкой на экосистемы и вводом международных углеродных налогов актуальным оказывается изучение стоков, эмиссии и «захоронения» углекислого газа в различных средах и создание соответствующих «углеродных полигонов». Методы оптической спектроскопии позволяют реализовывать непрерывные измерения многих характеристик окружающей среды в реальном времени, как *in situ*, так и дистанционно. Для решения ряда фундаментальных и прикладных задач требуются регулярные измерения, производимые в водной толще. Известно применение метода искровой и лазерно-искровой спектроскопии (ЛИС) для элементного анализа жидкостей [1–14], который в отношении оперативности и экономичности потен-

циально перспективнее по сравнению с традиционными химическими методами [1–3, 8–10], применяемыми, например, в океанологических исследованиях [5, 10, 11, 13]. К сожалению, чувствительность метода ЛИС не столь высока по сравнению с современными химическими методами и поэтому актуальным является повышение чувствительности метода ЛИС. Другой проблемой традиционного метода ЛИС является необходимость постоянного присутствия человека для лазерного анализа жидкости в связи с фокусировкой излучения и управлением спектроскопической регистрацией оптического пробоя. Отсутствие автоматизации серьезно усложняет характер оперативных *in situ* работ. Совершенствование метода ЛИС, а также разработка современных датчиков и приборов для реализации других методов измерений характеристик среды *in situ* важна для современной



Рис. 1. Схема и изображение проточной системы

экспедиционной океанографии. Так, оперативные данные о температуре, солености, мутности, флуоресценции морской воды и концентрации растворенного кислорода играют важную роль в океанографических измерениях. Важно при оценке концентрации химических макроэлементов морской воды и наличия загрязняющих веществ одновременно проводить измерения упомянутых параметров. Авторами в [13, 14] был предложен метод использования ультразвуковой лазерной-искровой спектроскопии. Предлагается возможным улучшить метод лазерной искровой спектроскопии за счет применения ультразвука в процессе взаимодействия лазерных импульсов с жидкостью. Ранее методом ЛИС [15] были исследованы интенсивные линии натрия, марганца, кальция, калия, лития в растворах при высоких давлениях до $2,76 \cdot 10^7$ Па. Было исследовано влияние на оптический спектр эффектов давления, энергии лазерного пульса, задержки импульса, температуры и концентрации NaCl. В работах [15, 16] был найден оптимальный диапазон энергий лазерного пульса для обнаружения химических элементов в водных растворах при низком и высоком давлении. Авторы в статье [13, 14, 16] предлагают другой подход, связанный не с использованием статического давления во всем объеме жидкости, а с локальным применением ультразвука в месте пробоя внутри жидкости, что дает значительное преимущество для улучшения чувствительности и оперативности метода. Описание некоторых результатов, связанных с динамикой линий различных элементов при развитии лазерного пробоя в поле ультразвука содержится в [16]. В настоящей работе исследования данного вопроса и полученные результаты позволили сформировать возможности для создания автоматизированного комплекса для оперативной оценки спектральных и сопутствующих гидрофизических характеристик водных сред.



Основной целью работы является описание автоматизированного комплекса для исследования спектральных оптических и гидрологических характеристик верхнего слоя моря проточным методом, который позволяет провести изучение изменчивости оптической и гидрофизической структуры морской среды вдоль трассы судна, пересекающей различные водные массы.

2. Экспериментальные методы и средства измерений и обработки данных

Измерения характеристик верхнего слоя моря проточным методом позволяют провести оперативное изучение изменчивости структуры морской среды вдоль трассы судна с высоким пространственным разрешением, что имеет важное значение при изучении границ водных масс, течений, вихревых образований, зон подъема и выхода глубинных вод и т.п. Основу проточной системы составляли проточные датчики температуры и солености, гидрологический STD-зонд с флуоресцентными датчиками, проточный искровой спектрометр и газовый анализатор углекис-

лого газа. Проточная система использовалась для выполнения непрерывных измерений в поверхностном слое гидрологических и биооптических параметров. Схема проточной системы и ее изображение в сборе на борту НИС «Академик Борис Петров» в рейсе № 52 представлены на рис. 1.

Измерения температуры и солености выполнялись проточным термосолинографом SBE-45 (SeaBird, США) с интервалом 10 секунд. Диапазон измерений температуры морской воды -5°C – $+35^{\circ}\text{C}$ с точностью 0.002°C , диапазон измерений удельной электропроводности $0-7$ См/м с точностью 0.0003 См/м.

Измерения флуоресценции хлорофилла-а и окрашенного растворенного органического вещества в проточной системе производились гидрологическим CTD-зондом SeaBird SBE 19plus с калиброванными флуоресцентными датчиками концентрации хлорофилла-а и ОРОВ – WetLabs (длина волны возбуждающего излучения 460 нм и 370 нм, длина волны регистрируемого излучения 690 и 460 нм соответственно). Измерения проводились с интервалом 10 секунд.

Блок-схема автоматизированного комплекса для исследования спектральных характеристик морской воды представлена на рис. 2. Проточный искровой комплекс разработан в ТОИ ДВО РАН. Автоматизи-

рованный искровой комплекс, состоящий из монохроматора ML-44 Solar Laser Systems, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Hamamatsu H9306-02, совмещенного с АЦП AD7606 и raspberry pi 3, использовался для исследования спектральных характеристик морской воды в проточной системе. Он позволяет измерять эмиссионные спектры растворенных в воде элементов в оптическом диапазоне 190–900 нм: для углерода – на длинах волн 193 нм (атомарная линия углерода CI 193 нм) и 248 нм (атомарная линия углерода CI 248 нм) для магния – на длине волны 279 нм (ионная линия магния Mg II 279 нм), кальция – на длинах волн 393 нм и 396 нм (ионные линии Ca II 393 нм и Ca II 396 нм), натрия – на длине волны 589 нм (атомарная линия дублета натрия Na I 589 нм). Измерения проводились с интервалом 10 минут.

Измерения растворенного углекислого газа в проточной системе проводились с использованием газового анализатора Licor Li-840A с интервалом 1с.

Измерение стандартных метеорологических параметров (температура воздуха, давление, скорость и направление ветра) проводилось с помощью морской метеостанции Airmar 200WX.

В табл. 1 представлены основные технические характеристики комплекса. Размеры и вес комплекса позволяют переносить его силами одного человека,



Рис. 2. Блок-схема автоматизированного комплекса для исследования спектральных характеристик морской воды

Таблица 1. Основные технические характеристики комплекса

Параметр	Значение
Внешние габаритные размеры	Д600 x Ш400 x В420мм
Масса комплекса	11 кг
Емкость встроенной батареи	10000 мАч
Время автономной работы в режиме измерения	48 часов
Характеристики процессора микрокомпьютера	ARM Cortex A53 4 × 1,2 ГГц
Объем ОЗУ / ПЗУ микрокомпьютера	1 Гб ОЗУ / 32 Гб ПЗУ
Регистрируемые параметры исследуемой жидкости	Эмиссионные спектры, мутность, соленость, температура, концентрация растворенного кислорода
Регистрируемые вспомогательные параметры	Крен, тангаж, направление, географические координаты, атмосферное давление
Регистрируемый спектральный диапазон	190 – 800 нм
Спектральное разрешение	0,125 нм
Спектральная чувствительность	160 В*Лк / Ср

т.к. все приборы установлены внутри пластикового экспедиционного ящика с внешними габаритами 600 × 400 × 420 мм. Внутри комплекса установлен микрокомпьютер, позволяющий производить не только регистрацию данных, но и их предварительную обработку. Наличие в комплексе автономного источника питания на базе литий-ионной батареи с емкостью 10000 мАч позволяет использовать его в местах, полностью лишенных электрической энергии, а при наличии убежища, защищенного от атмосферных осадков, комплекс способен работать без вмешательства человека на протяжении двух суток.

3. Методика обработки и создания многомерного машинно-независимого научного формата файлов netCDF

Для одновременной регистрации данных была разработана методика использования микроком-

пьютера. Кратко суть заключается в следующем. Термосолонограф SBE-45 фирмы SeaBird при подаче питания начинает передавать через последовательный порт данные по температуре, проводимости и солености. Эти измерения с помощью языка python расшифровываются в режиме реального времени и записываются в базу данных временных рядов influxdb. Далее данные отображаются в реальном времени через web-интерфейс и в дальнейшем объединяются по временному признаку и формируются в многомерный машинно-независимый научный формат файлов netCDF. Его в дальнейшем можно просматривать и анализировать большим количеством программ, таких как ODV, Matlab и др.

Пример отображения графиков реального времени на веб-странице для относительной интенсивности линий кальция, углерода и солености в приповерхностном слое океана, концентрации углекислого газа в атмосфере показан на рис. 3.

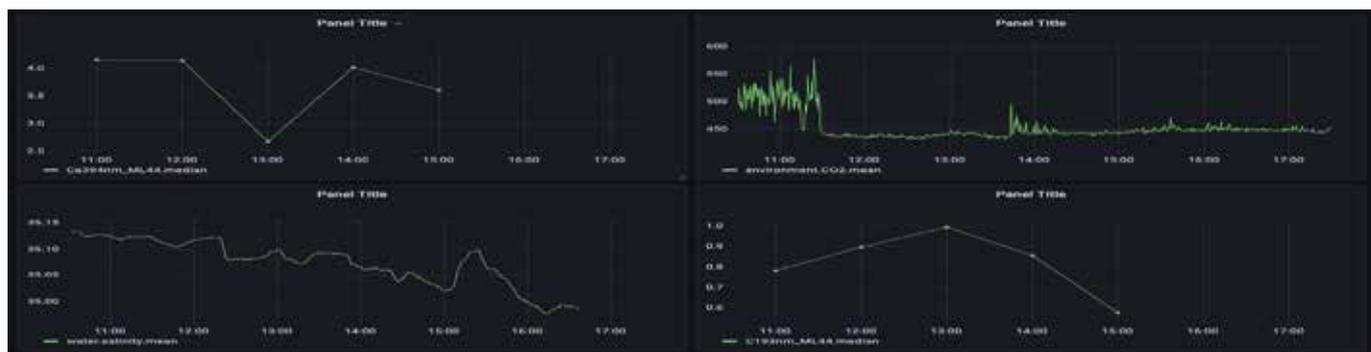


Рис. 3. Снимок экрана веб-интерфейса с относительной интенсивностью линий кальция (Ca394nm_ML44) и углерода (C192nm_ML44), солености (water.salinity), концентрации углекислого газа (environment.CO2) в атмосфере

4. Основные экспериментальные результаты

В настоящем разделе представлены некоторые результаты измерений, проведенных с применением автоматизированного комплекса в экспедициях: рейсе 81 НИС «Профессор Гагаринский» с 1.08 по 13.08.2022 г. в Японском море и Татарском проливе и рейсе 52 на НИС «Академик Борис Петров» с 17.10 по 29.12.2022 г. в Атлантическом океане.

На рис. 4 и 5 показано распределение температуры и солености в приповерхностном слое морской воды Атлантического океана по маршруту рейса 52 на НИС «Академик Борис Петров», полученных с 28.11.2022 по 29.12.2022 г. с применением автоматизированного комплекса.

Так, на рис. 5 хорошо видна зона опресненных вод в районе разлома Вима на широте около 10^0 с.ш., где была проведена подробная полигонная съемка гидрофизических и спектральных оптических характеристик верхнего слоя морской воды и глубинного зондирования на станциях. Следует обратить внимание на то, что в распределении температуры эта особенность не проявляется. Также распространение пюма наблюдается вблизи побережья Бразилии около устья реки Амазонки, пресные воды ко-

торой растекаются и смешиваются в верхнем слое океана.

В качестве сравнения ниже представлены некоторые результаты, полученные с применением автоматизированного комплекса в Японском море и Татарском проливе. На рис. 6 представлена карта измерений гидрофизических параметров на маршруте судна в рейсе 81 НИС «Профессор Гагаринский» с 1.08 по 13.08.2022 г. Красным цветом показаны измерения, проводимые в дрейфе на станциях или на малом ходу, зеленым цветом – измерения на полном ходу.

Автоматизированный гидрофизический комплекс позволял проводить оперативные измерения спектральных и гидрофизических характеристик морской воды на глубине около 4 м вдоль маршрута судна от бух. Витязь до о-ва Сахалин. В качестве примера на рис. 7 показано распределение температуры воздуха T_a и воды T_w и электропроводности воды σ с высоким пространственным разрешением в зависимости от времени и координат, которые одновременно регистрировались комплексом. Заштрихованная область на рис. 7 соответствует стоянке судна на якоре вблизи порта Чехов в западной части о-ва Сахалин (самая северная точка маршрута).

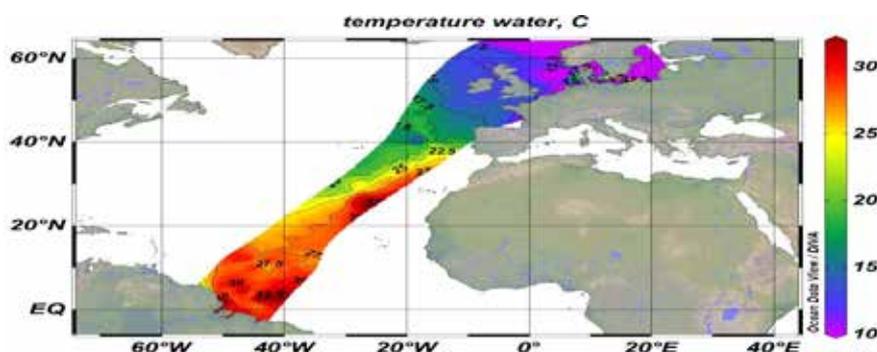


Рис. 4. Распределение температуры в приповерхностном слое морской воды Атлантического океана по маршруту рейса 52 на НИС «Академик Борис Петров»

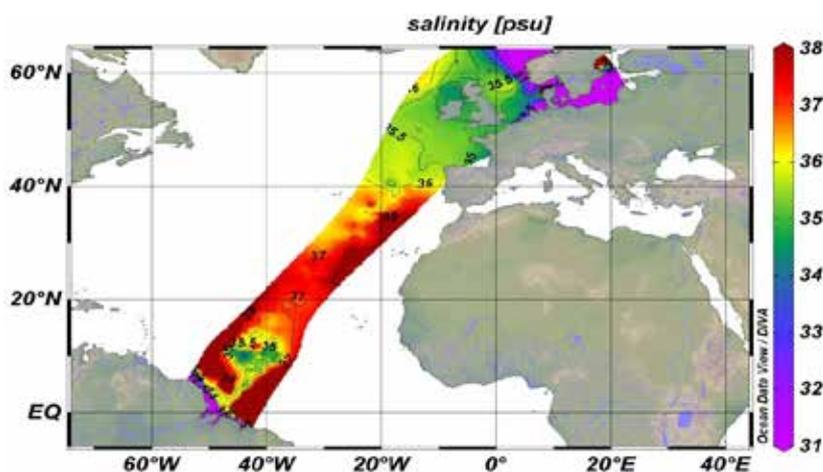


Рис. 5. Распределение солености в приповерхностном слое морской воды Атлантического океана по маршруту рейса 52 на НИС «Академик Борис Петров»

Для более ясного представления характера изменения температуры в приповерхностном слое на рис. 8 показано распределение температуры непосредственно на карте маршрута, при этом цвет траектории отображает температуру в соответствии с нанесенной палитрой.

На рис. 9 показана детальная структура изменения температуры на глубине 4 м вдоль всего маршрута судна в привычном виде, из которого видны детали сильных вариаций температуры, связанных с пересечением фронтов и границ течений. Сопутствующие измерения температуры воздуха T_a и электропроводности воды σ представлены выше на рис. 7.

Распределение по времени скорости ветра и атмосферного давления в течение всей экспедиции представлено на рис. 10. Видно, что скорость ветра изменялась значительно, от незначительной скорости менее 1 м/с до скорости около 12 м/с. Наблюдался также скачок атмосферного давления.

Важной задачей вдоль протяженного маршрута в экспедиции было проведение измерений оптических спектральных характеристик, обусловленных различными элементами, растворенными в морской воде. В качестве примера типичного единичного измерения на рис. 11 показан оптический спектр морской воды с глубины 4 м с сильной линией кальция, полученный на шельфе о-ва Сахалин 07.08.2022 г.

Созданный автоматизированный комплекс был использован для регистрации углерода C_I на длине волны 193 нм *in situ* по ходу движения судна. В качестве примера на рис. 12 показаны интенсивности линий

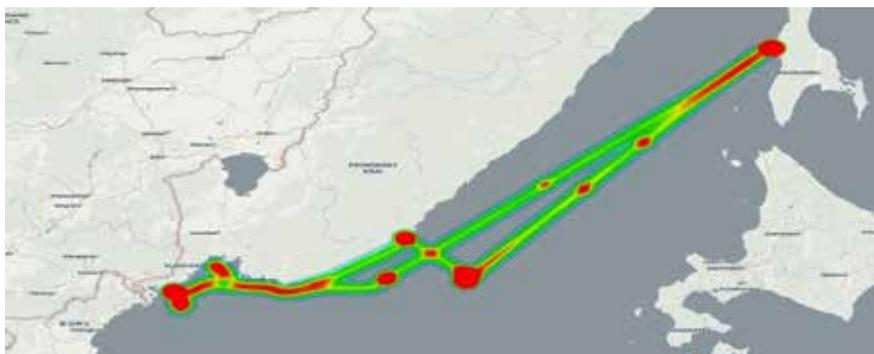


Рис. 6. Карта плотности измерений гидрофизических параметров вдоль маршрута НИС «Профессор Гагаринский», рейс № 81, 01 – 14. 08.2022 г.

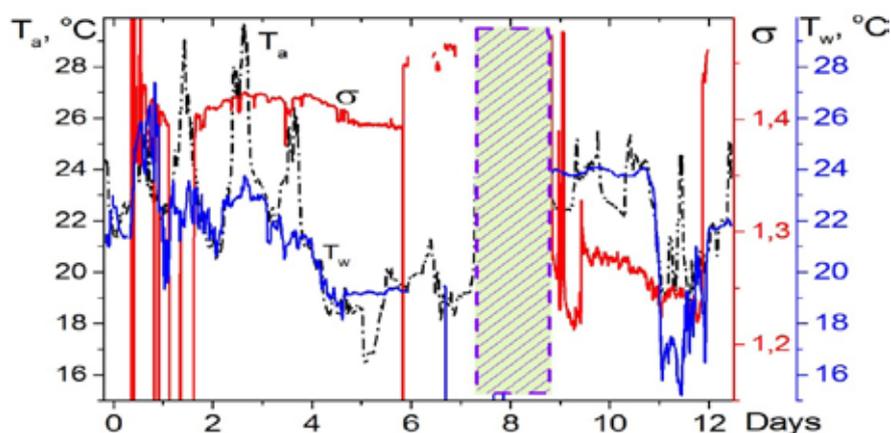


Рис. 7. Совместное распределение температуры воздуха T_a и воды T_w и электропроводности воды σ в приповерхностном слое на глубине 4 м (заштрихованная область соответствует стоянке судна на якорю в самой северной точке маршрута)

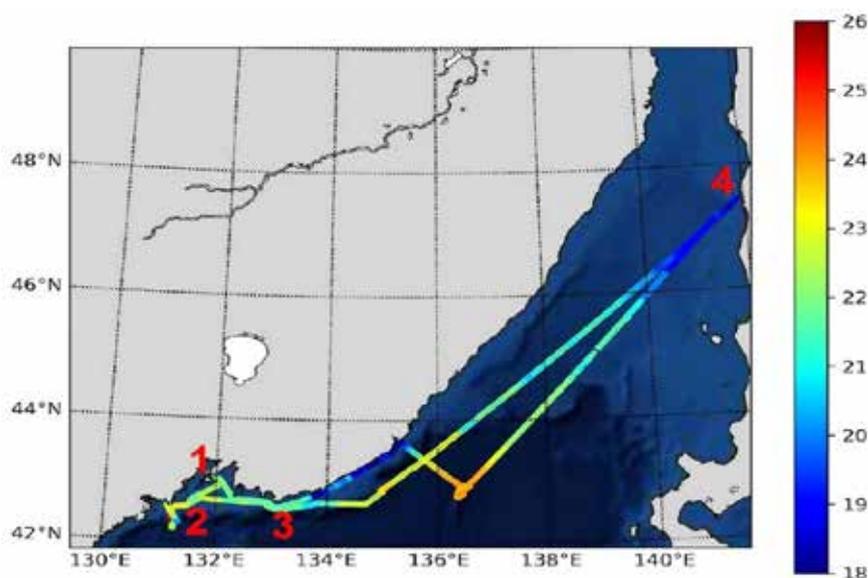


Рис. 8. Распределение температуры вдоль маршрута НИС «Профессор Гагаринский», рейс № 81, цвет траектории отображает температуру в соответствии с нанесенной палитрой

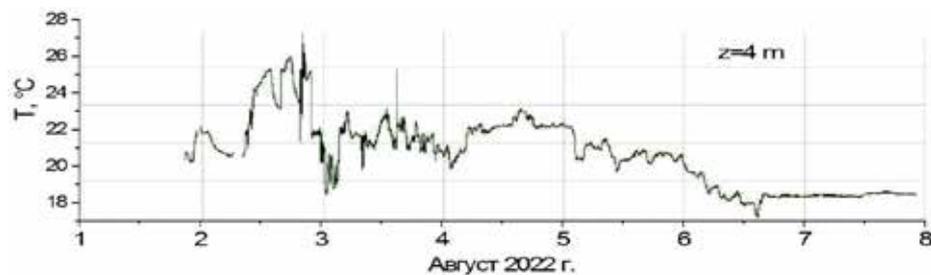


Рис. 9. Вариации температуры на глубине 4 м вдоль маршрута судна от бух. Витязь до о-ва Сахалин

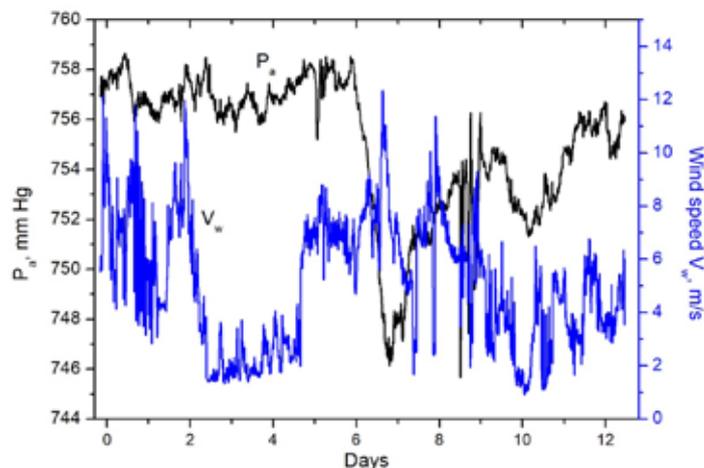


Рис. 10. Распределение по времени скорости ветра и атмосферного давления в течение 12 суток – вдоль всего маршрута НИС «Профессор Гагаринский», рейс № 81

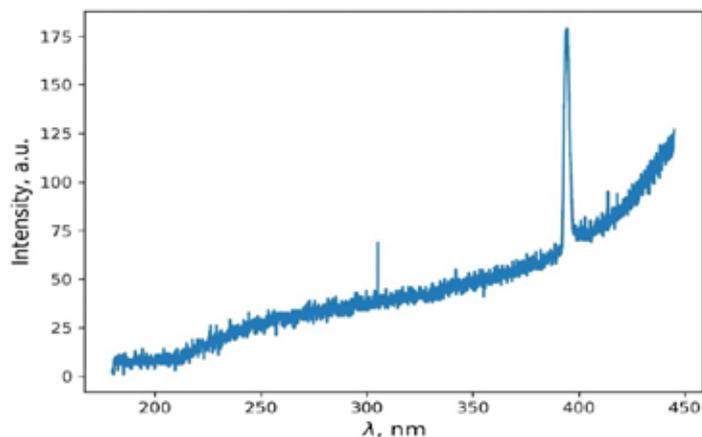
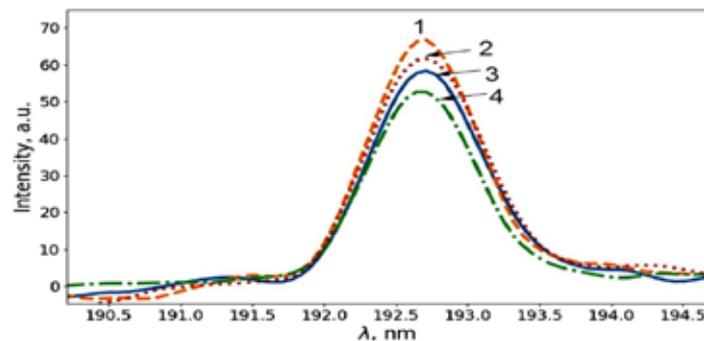


Рис. 11. Оптический спектр морской воды с глубины 4 м с сильной линией кальция вблизи побережья о-ва Сахалин



углерода, полученных в координатных точках, показанных на рисунке 12, которые демонстрируют изменчивость полученных данных внутри полигона [18]. Это доказывает возможности использования метода для мониторинга карбоновых полигонов.

5. О возможной модернизации комплекса для анализа метана и изотопов ^{13}C с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции радикалов

Возможности комплекса показали довольно высокую эффективность его использования для автоматизированного анализа гидрофизических и оптических параметров. Однако современные спектроскопические методы позволяют предложить следующие дополнительные возможности модернизации, связанные с регистрацией растворенного углекислого газа и метана. Как правило, газообразный углекислый газ и метан обычно обнаруживают методами инфракрасного поглощения [17, 18], но обычная инфракрасная абсорбционная спектроскопия не подходит для обнаружения газов в воде из-за сильного поглощения ИК-излучения. Выходом является, использование комбинационного рассеяния для регистрации углекислого газа и метана. Ряд работ [17–19] по этой тематике показал, что сигнал комбинационного рассеяния CH_4 расположен в хвосте сигнала комбинационного рассеяния воды, и трудно различить сигналы комбинационного рассеяния света CH_4 и воды. Однако в работе [19] показано, что сигналы комбинационного рассеяния CH_4 в газовой фазе намного сильнее, и можно ожидать, что сигналы комбинационного рассеяния газов CH_4 в воде будут относительно легко обнаружены в обла-

Рис. 12. Интенсивности линий углерода, полученных в различных координатных точках, показанных на рис. 8

стях сосуществования газообразного CH_4 , растворенного в воде, и пузырьков CH_4 . В связи с этим в рамках модернизации предлагается одновременно с оптическими измерениями использовать ультразвуковую кавитацию для создания пузырьков, которые смогут вследствие газовой диффузии [20] собирать растворенный в воде CH_4 . При этом для СКР (спектроскопии комбинационного рассеяния) можно использовать вторую, третью гармоники Nd:YAG лазера для регистрации линий метана и CO_2 .

Для обнаружения изотопов можно использовать спектральные сдвиги положения симметричной колебательной полосы и линии вращения. Однако, принимая во внимание разрешающую способность спектрометрии, можно обсуждать только изотопное обнаружение со спектральными сдвигами симметричной полосы колебаний и избегать вклада вращательных состояний. Колебательные состояния изотопов различны из-за масс их ядер. Как правило, колебательные состояния более легких изотопов всегда имеют большую частоту, чем у более тяжелых (например, колебательные состояния ^{12}CN имеют большую частоту, чем колебательные состояния ^{13}CN) [21]. В результате различие изотопических состояний молекул, называемое изотопическим сдвигом, делает возможной идентификацию изотопических спектров. Помимо изотопического сдвига для обнаружения изотопов следует также учитывать интенсивность молекулярных спектров. Для идентификации изотопов спектральный сдвиг симметричной колебательной полосы должен быть больше ширины спектральной линии, а спектральная интенсивность должна быть достаточно высокой, чтобы ее можно было обнаружить с помощью ПЗС-матрицы. Единственный способ этого добиться – это увеличить молекулярное число верхнего состояния. Для этого можно исполь-

зовать дополнительное воздействие лазером с частотой, близкой к частоте изотопического сдвига. Так, в работе [22] показано, что лазерно-индуцированная флуоресценция радикалов была применена для увеличения молекулярного числа в верхнем состоянии, и спектральная интенсивность изотопического сдвига будет значительно увеличена, как это проиллюстрировано на рис. 13. Таким образом, описанную выше методику предлагается использовать для дальнейшей модернизации комплекса и определения изотопа углерода в проточной системе.

6. Основные выводы и заключение

Разработан автоматизированный комплекс для исследования спектральных оптических характеристик и гидрофизических характеристик верхнего слоя моря проточным методом. Комплекс прошел апробацию в экспедиционных условиях в период рейса № 81 НИС «Профессор Гагаринский» в Японском море в августе 2022 г и в 52-м рейсе НИС «Академик Борис Петров» в Атлантическом океане и в плюме реки Амазонки в октябре–декабре 2022 г. С его помощью получены новые данные по состоянию морской воды с высоким пространственным разрешением в Японском море, Татарском проливе, Атлантическом океане и в плюме Амазонки. Показаны некоторые типичные характеристики. Предложен способ анализа метана и изотопа углерода ^{13}C в морской воде с помощью оптических спектральных методов, который может быть реализован в рамках дальнейшей модернизации установки.

Работа выполнена в рамках проектов госзадания 1210215000054-3 и 122103100004-4 в части экспедиционных измерений и за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20075) в части создания метода для регистрации атомарной линий углерода.

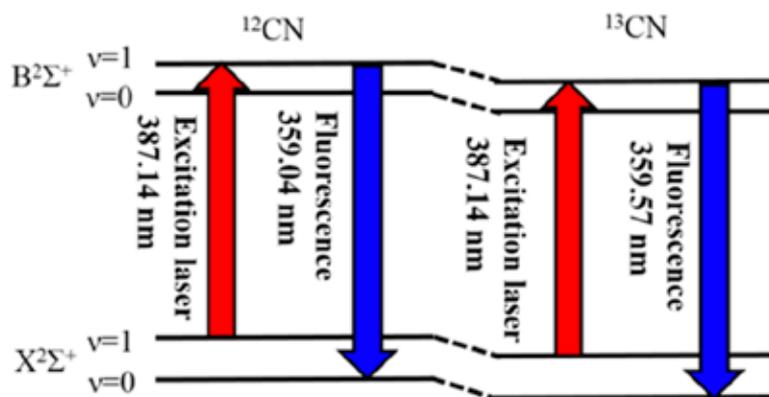


Рис. 13. Диаграмма молекулярных уровней для изотопов углерода [22]

ЛИТЕРАТУРА

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced Breakdown Spectroscopy. Second ed. Chichester, John Wiley & sons, 2013. 432 p.
2. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 575 p. (Springer Series in Optical Sciences; Vol. 182). DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
3. Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2012.

4. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., Amoroso S., De Pascale O. Spectrochim. Acta. Part B. 2012. 78(6). P. 1–19. DOI: 10.1016/j.sab.2012.10.003.
5. Boyang Xue, Ye Tian, Yuan Lu, Ying Li, Ronger Zheng. Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. 151 (1). P. 20–25. DOI: 10.1016/j.sab.2018.11.005.
6. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., Zheng R.E. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110, No. 101102. DOI: 10.1063/1.4977893.
7. Radziemski L.J. From LASER to LIBS, the path of technology development // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. P. 1109–1113. DOI: 10.1016/s0584-8547(02)00052-6.
8. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community // Applied Spectroscopy. 2010. Vol. 64, No. 12. P. 335A–366A.
9. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields // Applied Spectroscopy. 2012. Vol. 66, No. 4. P. 347–419.
10. Yu J., Ma Q.L., Motto-Ros V., Lei W.Q., Wang X.C., Bai X.S. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source // Frontiers of Physics. 2012. Vol. 7, No. 6. P. 649–669.
11. Bukin O.A., Salyuk P.A., Maior A.Yu., Golik S.S., Ilyin A.A., Bulanov A.V., Baulo E.N., Akmaikin D.A. The Use of Laser Spectroscopy Methods in the Investigation of the Carbon Cycle in the Ocean // Atmospheric and oceanic optics. 2010. No. 23(4). P. 328–333. DOI: 10.1134/S1024856010040135.
12. I'in A.A., Bukin O.A., Bulanov A.V., Nagorny I.G., Golik S.S., Baulo E.N. Spectral-temporal characteristics of plasma induced by a nanosecond laser pulse at the sea water surface // Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. No. 22(5). P. 551–555. DOI: 10.1134/S102485600905008X.
13. Буланов А.В., Нагорный И.Г. Спектральные и энергетические характеристики акустической эмиссии при пробое воды лазерным излучением // Изв. РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78, №2. С. 241–244. DOI: 10.7868/S0367676514020094.
14. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Особенности спектроскопии при лазерном пробое воды и водных растворов в ультразвуковом поле // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, вып. 16. С. 55–60. DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44933.16650.
15. Anna P.M. Michel, Marion Lawrence-Snyder, S. Michael Angel, Alan D. Chave. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: Evaluation of key measurement parameters // Applied optics. 2007. Vol. 46, No. 13. P. 2507–2515. DOI: 10.1364/AO.46.002507.
16. Буланов А.В., Нагорный И.Г., Соседко Е.В. Исследование оптических и акустических спектральных характеристик при лазерном пробое воды в ультразвуковом поле // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45, вып. 23. С. 34–37. DOI: 10.21883/0000000000.
17. Салюк П.А., Буланов В.А., Корсков И.В. [и др.]. Возможность дистанционного обнаружения повышенных концентраций метана в морской воде с использованием методов оптической спектроскопии на подводных телеуправляемых аппаратах // Подводные исследования и робототехника. 2011. № 2(12). С. 43–51.
18. O'Brien J.J., Cao H. Absorption spectra and absorption coefficients for methane in the 750–940 nm region obtained by intracavity laser spectroscopy // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2002. No. 75(3). P. 323–350. DOI: 10.1016/S0022-4073(02)00015-8.
19. Toshihiro Somekawa, Masayuki Fujita. Raman spectroscopy measurement of CH₄ gas and CH₄ dissolved in water for laser remote sensing in water // The European Physical Journal Conferences. 2018. 176 01021. DOI: 10.1051/epjconf/201817601021
20. Neppiras E.A. Acoustic cavitation // Physics Reports. 1980. Vol. 61, No. 3. P. 159–251.
21. Herzberg G., Mrozowski S. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules // Am. J. Phys. 1951. No. 19(6). P. 390–391.
22. Zhu Z.H., Li J.M., Hao Z.Q., Tang S.S., Tang Y., Guo L.B., Li X.Y., Zeng X.Y., Lu Y.F. Isotopic determination with molecular emission using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced radical fluorescence // Opt. Express. 2019. No. 27. P. 470–482.

Сведения об авторах

БУЛАНОВ Алексей Владимирович, к. физ.-мат. наук, с.н.с.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)
Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
Область научных интересов: лазерная спектроскопия
Тел.: +74232312579, **факс:** +74232312573
E-mail: a_bulanov@poi.dvo.ru
ORCID: 0000-0002-9823-4491

САЛЮК Павел Анатольевич, к. физ.-мат. наук, доцент, зав. лабораторией
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)
Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
Область научных интересов: оптика океана
Тел.: +74232312579, **факс:** +74232312573
E-mail: psalyuk@poi.dvo.ru
ORCID: 0000-0002-3224-710X

КРИКУН Владимир Александрович, к. физ.-мат. наук, н. с.
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)
Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
Область научных интересов: разработка приборов для исследования биооптических параметров морской воды
Тел.: +74232312579, **факс:** +74232312573
E-mail: kv99@mail.ru
ORCID: 0000-0002-2574-4845

ЛИПИНСКАЯ Надежда Александровна, старший инженер
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТОИ ДВО РАН)
Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43
Область научных интересов: оптика океана
Тел.: +74232312579
Факс: +74232312573
E-mail: lipinskaya.na@poi.dvo.ru
ORCID: 0000-0002-3177-4426



AUTOMATED COMPLEX FOR STUDYING THE OPTICAL AND HYDROLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE UPPER LAYER OF THE SEA DURING IN SITU MEASUREMENTS BY THE FLOW METHOD

A.V. Bulanov, P.A. Salyuk, V.A. Krikun, N.A. Lipinskaya

An automated complex has been developed for studying the spectral optical characteristics and hydrological characteristics of the upper layer of the sea by the flow method, such as temperature and salinity. Methods for collecting, processing, storing and displaying data in real time are described. The complex was tested in expeditionary conditions during cruise No. 81 of the R/V Professor Gagarinsky in the Sea of Japan in August 2022 and on cruise 52 of the R/V Akademik Boris Petrov in the Atlantic Ocean and in the plume of the Amazon River in October - December 2022. New data on the characteristics of sea water with a high spatial resolution (5-250 m) in the Sea of Japan, the Tatar Strait, the Atlantic Ocean, and in the Amazon plume have been obtained with the help of this method. Some typical features of the spatial distribution are shown. As part of the further modernization of the installation, a method for analyzing methane and the C13 carbon isotope in sea water using optical spectral methods was proposed. The complex can be recommended for conducting in situ exploratory studies of the state of natural water areas and can be used during expeditions on small and large vessels, during coastal expeditions, and in the future, as an autonomous automated complex for point studies of water characteristics in hard-to-reach reservoirs.

Keywords: sea water, spectroscopy, flow system, spark spectrometry, carbon, carbon dioxide

References

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced Breakdown Spectroscopy. Second ed. Chichester, John Wiley & sons, 2013. 432 p.
2. Musazzi S., Perini U. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 575 p. (Springer Series in Optical Sciences; Vol. 182). DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
3. Noll R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2012.
4. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., Amoroso S., De Pascale O. Spectrochim. Acta. Part B. 2012. 78(6). P. 1–19. DOI: 10.1016/j.sab.2012.10.003.
5. Boyang Xue, Ye Tian, Yuan Lu, Ying Li, Ronger Zheng, Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. 151 (1). P. 20–25. DOI: 10.1016/j.sab.2018.11.005.
6. Xue B.Y., Li N., Lu Y., Li Y.D., Zheng R.E. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused. Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110, No. 101102. DOI: 10.1063/1.4977893.
7. Radziemski L.J. From LASER to LIBS, the path of technology development. Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. P. 1109–1113. DOI: 10.1016/s0584-8547(02)00052-6.
8. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. Applied Spectroscopy. 2010. Vol. 64, No. 12. P. 335A–366A.
9. Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. Applied Spectroscopy. 2012. Vol. 66, No. 4. P. 347–419.
10. Yu J., Ma Q.L., Motto-Ros V., Lei W.Q., Wang X.C., Bai X.S. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source. Frontiers of Physics. 2012. Vol. 7, No. 6. P. 649–669.
11. Bukin O.A., Salyuk P.A., Maior A.Yu., Golik S.S., Ilyin A.A., Bulanov A.V., Baulo E.N., Akmaikin D.A. The Use of Laser Spectroscopy Methods in the Investigation of the Carbon Cycle in the Ocean. Atmospheric and oceanic optics. 2010. No. 23(4). P. 328–333. DOI: 10.1134/S1024856010040135.
12. I'in A.A., Bukin O.A., Bulanov A.V., Nagorny I.G., Golik S.S., Baulo E.N. Spectral-temporal characteristics of plasma induced by a nano-second laser pulse at the sea water surface. Atmospheric and Oceanic Optics. 2009. No. 22(5). P. 551–555. DOI: 10.1134/S102485600905008X.
13. Bulanov A.V., Nagorny I.G. Spektral'nye i energeticheskie harakteristiki akusticheskoy emissii pri proboe vody lazernym izlucheniem. Izv. RAN. Seriya fizicheskaya. 2014. Vol. 78, No. 2. P. 241–244. DOI: 10.7868/S0367676514020094.
14. Bulanov A.V., Nagorny I.G., Sosedko E.V. Osobennosti spektroskopii pri lazernom proboe vody i vodnyh rastvorov v ul'trazvukovom pole. Pis'ma v ZhTF. 2017. Vol. 43, iss. 16. P. 55–60. DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44933.16650.
15. Anna P.M. Michel, Marion Lawrence-Snyder, S. Michael Angel, Alan D. Chave. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: Evaluation of key measurement parameters. Applied optics. 2007. Vol. 46, No. 13. P. 2507–2515. DOI: 10.1364/AO.46.002507.
16. Bulanov A.V., Nagorny I.G., Sosedko E.V. Issledovanie opticheskikh i akusticheskikh spektral'nykh harakteristik pri lazernom proboe

vody v ultrazvukovom pole. Pis'ma v ZHTF. 2019. Vol. 45, iss. 23. P. 34–37. DOI: 10.21883/0000000000.

17. Salyuk P.A., Bulanov V.A., Korskov I.V. [and etc.]. UUV optical spectroscopy methods for underwater methane detection. Underwater Investigations and Robotics. 2011. No. 2(12). P. 43–51.

18. O'Brien J.J., Cao H. Absorption spectra and absorption coefficients for methane in the 750–940 nm region obtained by intracavity laser spectroscopy. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2002. No. 75(3). P. 323–350. DOI:10.1016/S0022-4073(02)00015-8.

19. Toshihiro Somekawa, Masayuki Fujita. Raman spectroscopy measurement of CH₄ gas and CH₄ dissolved in water for laser remote

sensing in water. The European Physical Journal Conferences. 2018. 176 01021. DOI: 10.1051/epjconf/201817601021

20. Neppiras E.A. Acoustic cavitation. Physics Reports. 1980. Vol. 61, No. 3. P. 159–251.

21. Herzberg G., Mrozowski S. Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. Am. J. Phys. 1951. No. 19(6). P. 390–391.

22. Zhu Z.H., Li J.M., Hao Z.Q., Tang S.S., Tang Y., Guo L.B., Li X.Y., Zeng X.Y., Lu Y.F. Isotopic determination with molecular emission using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced radical fluorescence. Opt. Express. 2019. No. 27. P. 470–482.

About authors

BULANOV Aleksey Vladimirovich, Candidate of physical and mathematical sciences, Senior Researcher

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences

Address: 690041, Vladivostok, Baltiyskaya str., 43

Scientific interests: Laser spectroscopy

Phone: +7(423)231-2579, **fax:** +7(423)231-2573

E-mail: a_bulanov@poi.dvo.ru

ORCID: 0000-0002-9823-4491

SALYUK Pavel Anatolievich, Candidate of physical and mathematical sciences, Associate Professor, Head of laboratory

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences

Address: 690041, Vladivostok, Baltiyskaya str., 43

Scientific interests: Ocean optics

Phone: +7(423)231-2579, **fax:** +7(423)231-2573

E-mail: psalyuk@poi.dvo.ru

ORCID: 0000-0002-3224-710X

KRIKUN Vladimir Aleksandrovich, Candidate of Physical and Mathematical sciences, Researcher

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences

Address: 690041, Vladivostok, Baltiyskaya str., 43

Scientific interests: development of instruments for the study of biooptical parameters of sea water

Phone: +7(423)231-2579, **fax:** +7(423)231-2573

E-mail: kv99@mail.ru

ORCID: 0000-0002-2574-4845

LIPINSKAYA Nadezhda Alexandrovna, Senior engineer

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch
Russian Academy of Sciences

Address: 690041, Vladivostok, Baltiyskaya str., 43

Scientific interests: Ocean optics

Phone: +7(423)231-2579, **fax:** +7(423)231-2573

E-mail: lipinskaya.na@poi.dvo.ru

ORCID: 0000-0002-3177-4426

