

УДК 534.6

ВОЗМОЖНОСТЬ ДИСТАНЦИОННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ПОВЫШЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНА В МОРСКОЙ ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ПОДВОДНЫХ ТЕЛЕУПРАВЛЯЕМЫХ АППАРАТАХ

П.А. Салюк, В.А. Буланов,
И.В. Корсков, А.В. Буланов,
В.А. Крикун
А.Ю. Майор, А.Ю. Бубновский
О.А. Букин
Д.Г. Ляхов

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева¹

Институт автоматки и процессов управления²

Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского³

Институт проблем морских технологий ДВО РАН⁴

Рассмотрены возможности современных методов оптической спектроскопии, которые могут быть использованы для *in-situ* и дистанционного обнаружения повышенных концентраций метана в морской воде. Приведены результаты авторов по *in-situ* измерениям спектров лазерно-индуцированной флуоресценции и комбинационного рассеяния морской воды в Охотском море в районах выхода газовых факелов, которые зарегистрированы на шельфе о-ва Сахалин с помощью акустического зондирования. На спектрах выделены особенности в спектральном диапазоне 610–620 нм, характерные для районов с обнаруженными газовыми факелами. Рассмотрено дальнейшее развитие лазерных спектрометров на телеуправляемых погружаемых аппаратах для измерения сигналов флуоресценции и комбинационного рассеяния различных компонентов морской воды, напрямую или косвенно связанных с содержанием метана в морской воде.

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых оперативных методов обнаружения повышенных концентраций метана в морской воде является актуальной для решения широкого круга задач. Метан – важный парниковый газ, и его роль в климатических изменениях чрезвычайно высока [1]. В последние годы происходит переоценка значимости метана в формировании углеродного цикла в океане [2–4]. Особенно активно ведутся поиски газогидратных месторождений в океане, вызванные возрастающими потребностями в углеводородах [5]. В связи с этим особую актуальность приобретают разработки методов, обеспечивающих оперативное

in situ и дистанционное измерение концентраций метана в морской воде, находящегося и в растворенном виде, и в газовой фазе (пузырьки), и в форме газогидратов на морском дне [6, 7]. По сравнению со стандартными химическими методами, основанными на отборе проб и последующем анализе в лабораториях, оперативные *in situ* методы позволяют существенно улучшить пространственное разрешение измерений, исключают ошибки, связанные с потерями газа при отборе и анализе проб, расширяют возможности по поиску повышенных концентраций метана в морской воде. В данной статье будут рассмотрены возможности использования методов, основанных на взаимодействии оптическо-

го излучения с веществом, для исследования повышенных концентраций метана и реализации их на телеуправляемых подводных аппаратах (ТПА).

Для того чтобы определить требования к разрабатываемым методам, необходимо рассмотреть, какие концентрации метана, растворенного в морской воде, присутствуют в океане и каковы источники его поступления. Фоновые concentra-

¹ 690041, Владивосток, ул. Балтийская, 41, тел. (423) 2374913

² 690041, Владивосток, ул. Радио, 5, тел.: (423) 2310911, e-mail: mayor@iаср.dvo.ru

³ 690059, Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а, тел.: 79046272747, e-mail: bukin@msun.ru

⁴ 690091, Владивосток, ул. Суханова, 5а, тел.: 79143295525, e-mail: lyakhov@marine.febras.ru

ции метана составляют 1×10^{-9} – 4×10^{-9} М*. В областях высокой биологической активности – около 2×10^{-8} М. Значения в диапазоне 1×10^{-7} – 5×10^{-7} М встречаются в анаэробных зонах донных осадков, выходов нефти, разрушения газогидратов в придонных слоях, в зоне действия грязевых вулканов и выхода газовых факелов [8]. Значения больше 5×10^{-7} М являются уникальными и обнаруживаются крайне редко. Можно отметить работу [9], где было получено 7 проб с концентрациями метана в диапазоне 2×10^{-6} – $2,5 \times 10^{-6}$ М в районе газовых факелов. Сверхвысокие концентрации детектируются в зонах выхода гидротермальных источников. В большинстве случаев это концентрации порядка 1×10^{-5} – 1×10^{-4} М [10], но встречаются отдельные уникальные выходы газа с концентрациями порядка 1×10^{-3} М [11]. При бурении морского дна обнаружены концентрации метана в диапазоне 5×10^{-2} – 1×10^{-1} М [12] (скважины глубиной до 500 м на глубине морского дна в диапазоне 4000–5000 м).

Таким образом, для полноценного использования метода требованием к минимально обнаружимой концентрации (МОК) метана, растворенного в морской воде, является фоновое значение, находящееся в диапазоне 1×10^{-9} – 4×10^{-9} М. Для широкого практического применения *in situ* метода МОК метана должна быть не больше 1×10^{-7} М. Это позволит проводить исследования в большом количестве районов газовых факелов и подводных грязевых вулканов и практически во всех обнаруженных гидротермальных источниках. Допустимым значением МОК для практических целей является 1×10^{-6} М, что

даст возможность исследовать гидротермальные источники, открытые залежи газогидратов и некоторые уникальные газовые факелы. Методы, обеспечивающие МОК метана 1×10^{-3} М, могут быть использованы только при непосредственной работе с газогидратами и отдельными уникальными гидротермальными источниками.

Также важен такой параметр, как время одного измерения. Для оперативного анализа оно должно быть не хуже нескольких минут, иначе метод может быть использован только для измерения суточных и более длинных временных рядов в якорном режиме, либо необходимо проводить очень медленное профилирование водной толщи.

2. *In situ* методы оптической спектроскопии определения концентрации метана в морской воде

Абсорбционная спектроскопия

Методы оптической спектроскопии, основанные на резонансном поглощении лазерного излучения молекулами метана, демонстрируют наименьшие значения предельно обнаружимых концентраций метана в атмосфере и позволяют измерять фоновые значения на уровне 1,8 ppm [1]. Однако в морской воде особенности структуры широких линий поглощения растворенных веществ не дают возможность напрямую реализовать метод резонансного поглощения даже в случае присутствия в воде метана в виде газовых пузырьков. В научной литературе отсутствуют работы, в которых приводятся разработки подобных подходов. Существующие в настоящее

время методики, основанные на эффекте резонансного поглощения, предварительно выделяют метан из воды с помощью специальных мембран или распыляющих систем [6]. Таким образом, данный подход перестает быть дистанционным, но остается *in situ*. Из реализованных на практике приборов можно выделить спектрометр MEDUSA, который использовался на ТПА SOLO [13]. МОК метана составляла 2×10^{-9} М, что соизмеримо с фоновыми значениями в океане. Динамический диапазон измеряемых концентраций равен шести порядкам, максимальная глубина погружения 300 м, время измерения примерно 1,2 мин, вес в воздухе 2600 кг, габариты: цилиндр 4 м длиной и 0,8 м в диаметре, электрическая мощность 4 кВА. Данный спектрометр являлся пионерным, поэтому обладал большими габаритами, что затрудняет его использование при натуральных измерениях. В настоящее время коммерчески доступны компактные датчики метана серии METS [14] и HydroC/CH₄ [15], которые могут быть установлены как на профилографы, так и на ТПА, и работать до глубин несколько километров. Заявленный диапазон измеряемых концентраций составляет 1×10^{-9} – $1,5 \times 10^{-1}$ М (в зависимости от конфигурации) в диапазоне температур 2–30 °С для датчиков METS и 1×10^{-7} – $7,5 \times 10^{-5}$ М при температурах 3–30 °С для датчика HydroC/CH₄. Время одного измерения варьируется от 1 до 30 минут в зависимости от температуры и мутности морской воды. Дополнительные параметры К-METS: цилиндр длиной 350 мм и диаметром 49 мм, вес 2,2 кг, потребление тока в зависимости от конфигурации 35–100 мА. Дополнительные параметры HydroC/

* М – молярная масса (моль/л)

СН4: цилиндр длиной 526 мм и диаметром 90 мм, вес 5,9 кг, питание 11–24 В, потребление тока примерно 400 мА. Одной из существенных проблем данных систем является то, что при низких температурах морской воды в диапазоне от -2°C до $+2^{\circ}\text{C}$ резко снижается скорость диффузии метана, что ведет к существенному увеличению времени измерений и делает невозможным проведение глубинного профилирования. Поэтому практическое применение подобных датчиков в арктических, антарктических морях и других морях, где присутствуют холодные воды, затруднено.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Другой возможный подход для исследования метана, растворенного в воде, это метод комбинационного рассеяния (КР), который широко применяется для детектирования жидкостей и газов. Метод может быть реализован дистанционно и *in situ*. Однако главный его недостаток в том, что, как показывают последние исследования, применение метода КР на данный момент обеспечивает очень высокие МОК – выше 1×10^{-3} М [16–18]. Пока этого достаточно только для исследования единичных гидротермальных источников и непосредственно самих залежей газогидратов.

В работах [19, 20] приведены результаты, демонстрирующие применение КР-спектрометра DORISS для исследования газогидратов с использованием ТПА Tiburon. Авторы работ продемонстрировали результаты использования данной методики *in situ* только в случае облучения лазерным излучением непосредственно об-

разцов газогидратов, которые отобраны с морского дна манипуляторами подводных аппаратов. Для возбуждения спектров КР использовался лазер на аллюмо-иттриевом гранате (Nd:YAG) с длиной волны излучения 532 нм (нанометров), соответственно этому регистрация спектра осуществлялась на смещенных частотах, соответствующих КР молекул метана. Лазер и регистрирующая аппаратура размещались непосредственно внутри ТПА.

В настоящее время пока нет работ, в которых удалось бы провести *in situ* измерения метана, растворенного в морской воде, с помощью метода КР-спектроскопии. Подобные исследования проведены только в лабораторных условиях. Можно выделить работу [17], где измерялись сигналы КР искусственно созданных сверхкритических флюидов морской воды с растворенным метаном при температурах $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Минимальные концентрации метана, используемые в эксперименте, составляли примерно 1×10^{-2} моль/кг**. Коэффициент пересчета отношения КР метана к КР воды в моляльную концентрацию метана (моль/кг) составил от $3,71 \times 10^4$ для пресных вод до $7,14 \times 10^4$ для соленых. То есть при концентрации метана 1×10^{-3} моль/кг пик КР воды будет в $3,7 \times 10^4$ раза интенсивнее, чем КР метана для случая пресных вод.

В работе [18] исследовались равновесные состояния воды и метана в газогидрате. Получены следующие результаты: минимально используемые концентрации метана 1×10^{-3} М, при концентрации 1×10^{-3} М площадь КР воды больше площади КР метана в $9,3 \times 10^2$ раз.

В работе [16], где сравнивались концентрации метана,

растворенного в морской воде при различных температурах и давлении, с сигналами КР, получены следующие параметры: минимальная концентрация метана, использованного в эксперименте 7×10^{-3} М; оценка предела обнаружения 1×10^{-3} М; предел количественной оценки 4×10^{-3} М; коэффициент пересчета концентрации метана (в М) в отношение $I(2911)/I(3435)$ (КР метана к КР воды) равен 0,466; при концентрации метана 1×10^{-3} М пик КР воды будет в $2,1 \times 10^3$ раза интенсивнее КР метана.

Таким образом, можно сделать вывод, что при концентрациях метана в морской воде около 1×10^{-3} М пик КР метана будет примерно на 3–4 порядка ниже КР воды, а для значения 1×10^{-7} М, которое необходимо для широкого практического применения метода, отношение пиков КР будет составлять 7–8 порядков.

Существует модификация метода КР – метод гигантского КР (ГКР), заключающийся в том, что сигнал активных колебаний регистрируется вблизи специальной шероховатой металлической пластины, которая поглощает молекулы изучаемого вещества. Эффективность КР в этом случае может повыситься на 9–14 порядков [21, 22]. Явление объясняется двумя механизмами: образованием электромагнитного поля вокруг образца и химическим взаимодействием между молекулами поглощенного вещества и металлической пластины. Метод в настоящее время широ-

** Моль/кг – моляльная масса метана, единица измерения обычно используется при исследованиях в гидротермальных источниках или при искусственно созданных сверхкритических флюидах морской воды, т.к. не зависит от температуры. При температуре морской воды 0°C и солёности 35 промилле 1 (миллимоль метана)/л $\approx 0,988$ (миллимоль метана)/кг.

ко используется в медицине и аналитической химии для регистрации сигналов отдельных молекул. Однако практическое применение метода для оперативной *in situ* регистрации метана в морской воде затруднено по ряду причин, связанных с подготовкой металлической подложки [6, 23]. Во-первых, сложно точно воспроизвести и стандартизировать подложки, во-вторых, интенсивное лазерное излучение вызывает их фотодеградацию, в-третьих, морская вода приводит к коррозии, в-четвертых, для появления эффекта ГКР необходима некоторая критическая концентрация молекул, абсорбированных на металлической поверхности, что в случае низких значений метана может существенно сказаться. При этом малейшие изменения в подготовке подложки ведут к значительным изменениям коэффициента усиления сигнала КР. В настоящее время еще не создано прибора для определения метана, растворенного в морской воде, с помощью метода ГКР. Однако при разработке систем *in situ* регистрации метана в морской воде необходимо рассматривать возможности метода ГКР, т.к. он теоретически может позволить измерять концентрацию метана на уровне фоновых значений.

Спектроскопия флуоресценции и упругого рассеяния

Кроме прямых методов детектирования метана в морской воде необходимо рассмотреть возможность косвенных подходов, которые позволяют проводить исследования явлений, сопутствующих повышенным концентрациям метана. Это может быть увеличение других газовых составляющих как в воде, так и в атмосфере, напри-

мер, таких как CO_2 и H_2S [11, 16, 20, 24], развитие особых видов бактерий [3, 6, 25], выходы нефти [26, 27], газовые факелы [7, 8]. Из методов оптической спектроскопии для исследования газовых компонент может быть применен метод КР или резонансного поглощения, для исследования видового состава бактерий и водорослей, а также для определения углеводородов широко используется метод индуцированной флуоресценции [28, 29], газовые факелы могут быть дистанционно обнаружены и изучены с помощью гидролидаров, основанных на регистрации обратного упругого рассеяния лазерного излучения [30, 31]. Однако, скорее всего, косвенные подходы дадут возможность определить только факт наличия повышенных концентраций метана в морской воде и не позволят проводить количественный и/или качественный анализ. Тем не менее более широкие возможности по реализации таких методов для дистанционных измерений делают их развитие актуальным и важным в рамках поставленной в статье темы. Косвенные методы могут быть использованы для оперативного первичного поиска районов с повышенными концентрациями метана.

3. Реализованные методы исследований

В настоящей работе приводятся результаты исследования особенностей спектрального состава лазерного излучения в тех районах, где наблюдался выход газовых пузырьков с морского дна, т.е. газовых факелов. Эти данные были получены в результате совместного оптоакустического зондирования, которое проводилось в течение нескольких морских экспедиций на парусном учебном суд-

не (ПУС) «Надежда» Морского государственного университета им. адм. Г.И. Невельского. Изучались спектры лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и КР морской воды на тех акваториях, где были зарегистрированы газовые факелы. Регистрация факелов проводилась дистанционно на ходу судна с помощью акустического зондирования, одновременно осуществлялось измерение спектров ЛИФ морской воды с помощью проточного лазерного судового флуориметра [31, 32, 36].

Акустическое зондирование

Акустическое зондирование водной среды проводилось при движении судна в течение всего рейса методом измерения обратного рассеяния звука на мелко-масштабных неоднородностях морской среды. Акустическая антенна, вмонтированная в днище судна, имела рабочую частоту 100 кГц. Система измерения рассеяния на частоте 100 кГц включала в себя тракты излучения и приема на базе стандартной промышленной и оригинальной аппаратуры и систему ввода и хранения гидроакустической информации, включающую в себя 12-разрядную плату АЦП ADS-1В фирмы «Acoustical Digital Systems» (КНР) с максимальной частотой квантования 200 кГц и персональный компьютер (рис. 1). Звуковое давление на оси антенны в режиме излучения составляло около 100 кПа на 1 метре от антенны, чувствительность антенны в режиме приема – 500 мкВ/Па. Ширина диаграммы направленности антенны 10° . Тракт приема имел коэффициент усиления от 3×10^5 до 10^6 в зависимости от режима измерений. После усиления сигналы детектировались и вво-

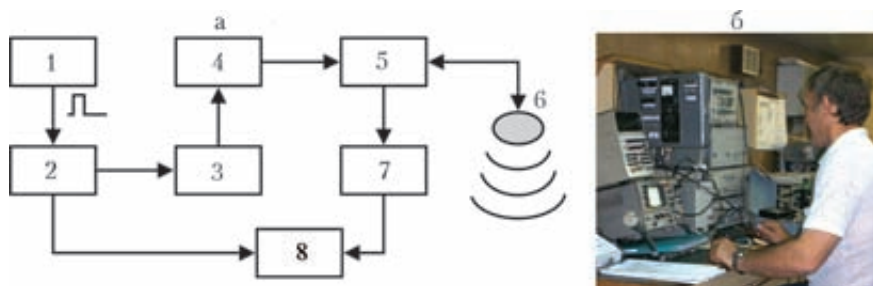


Рис. 1. Функциональная схема для экспериментов по акустическому зондированию на ПУС «Надежда» (а): 1 – судовой эхолот НЭЛ-3Б; 2 – тракт формирования синхроимпульса, 3 – задающий генератор сигнала 100 кГц; 4 – усилитель мощности, 5 – коммутатор сигналов, 6 – антенна 100 кГц, 7 – тракт приема, 8 – плата ввода ADS-1B; фотография системы для измерения рассеяния звука на частоте 100 кГц (б)

дидлись в компьютер. Длительность акустических импульсов составляла 0,5 мс.

Измерение сигналов флуоресценции и КР в морской воде

По ходу судна одновременно с акустическим зондированием осуществлялось измерение спектров ЛИФ на прокачиваемом флуориметре. Принцип действия и схема лазерного флуориметра подробно описаны в работах [31, 32]. Здесь коротко опишем работу лазерного прокачиваемого флуориметра. Возбуждение спектров флуоресценции осуществлялось второй гармоникой Nd:YAG лазера с длиной волны излучения 532 нм, энергией в импульсе порядка 30 мДж, при частоте повторения до 5 Гц. Забор воды осуществлялся с глубины порядка 4 метров, и с помощью насоса вода прокачивалась через оптическую кювету флуориметра (рис. 2).

4. Результаты предварительных исследований в районах газовых факелов

На рис. 3, а приведен маршрут ПУС «Надежда», красными точками показаны места, где по данным акустического зондирования были обнаружены

газовые факелы. На рис. 3, б, в показаны соответствующие глубинные распределения сигнала обратного рассеяния звука, измеренные в районах выхода газовых факелов. По вертикальной оси – глубина в метрах, по горизонтали – пройденное расстояние в метрах. На рис. 3, в, д приведены спектры флуоресценции, полученные на лазерном флуориметре. Основной составляющей ЛИФ-спектра является широкая полоса флуоресценции растворенного органического вещества (обозначена на рис. 3, в, д как «РОВ» и заштрихована), которая лежит в диапазоне от длины волны лазерного излучения (532 нм) до конца области регистрации спектра в 700 нм. На фоне флуоресценции

органического вещества наблюдаются: широкая линия флуоресценции хлорофилла-а (обозначена $I_{\text{хл}}$, имеет максимум на длине волны около 680 нм) [28]. Широкая линия КР воды наблюдается на фоне флуоресценции органического вещества и имеет максимум на длине волны 649 нм (обозначена $I_{\text{кр}}$) [16]. Кроме этого, на длине волны 585 нм фиксируется линия флуоресценции пигмента фикоэритрина, входящего в клетки фитопланктона (обозначена $I_{\text{фа}}$) [28]. Зеленым цветом на рис. 3 в, д выделены спектры, полученные непосредственно при прохождении газовых факелов. Красным цветом отмечены спектры, измеренные за 8 км до газовых факелов. $I_{\text{фа}}$, РОВ, $I_{\text{кр}}$, $I_{\text{хл}}$ – это основные составляющие спектра флуоресценции морской воды при возбуждении лазерным излучением на длине волны 532 нм, которые наблюдаются практически во всех типах морских вод при концентрациях хлорофилла-а более 0,1 мкг/л [29]. Данные компоненты также присутствуют на всех спектрах, приведенных на рис. 3. Однако в том случае, когда регистрировались газо-

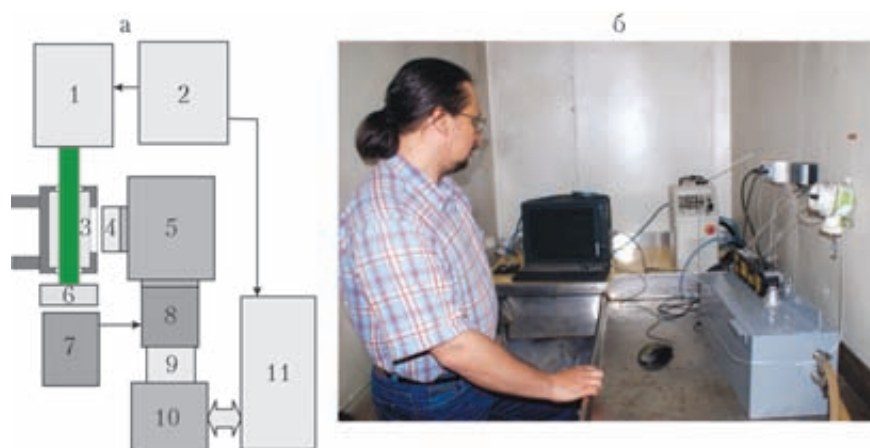


Рис. 2. Схема судового проточного флуориметра (а): 1 – Nd:YAG лазер 532 нм, 2 – блок питания и охлаждения лазера, 3 – оптическая кювета, 4, 6 – оптические фильтры, 5 – полихроматор, 7 – блок питания ЭОП, 8 – ЭОП ЭПМ-47Г, 9 – объектив, 10 – ПЗС-камера, 11 – ЭВМ с платой управления ПЗС-камерой; фотография проточного флуориметра (б)

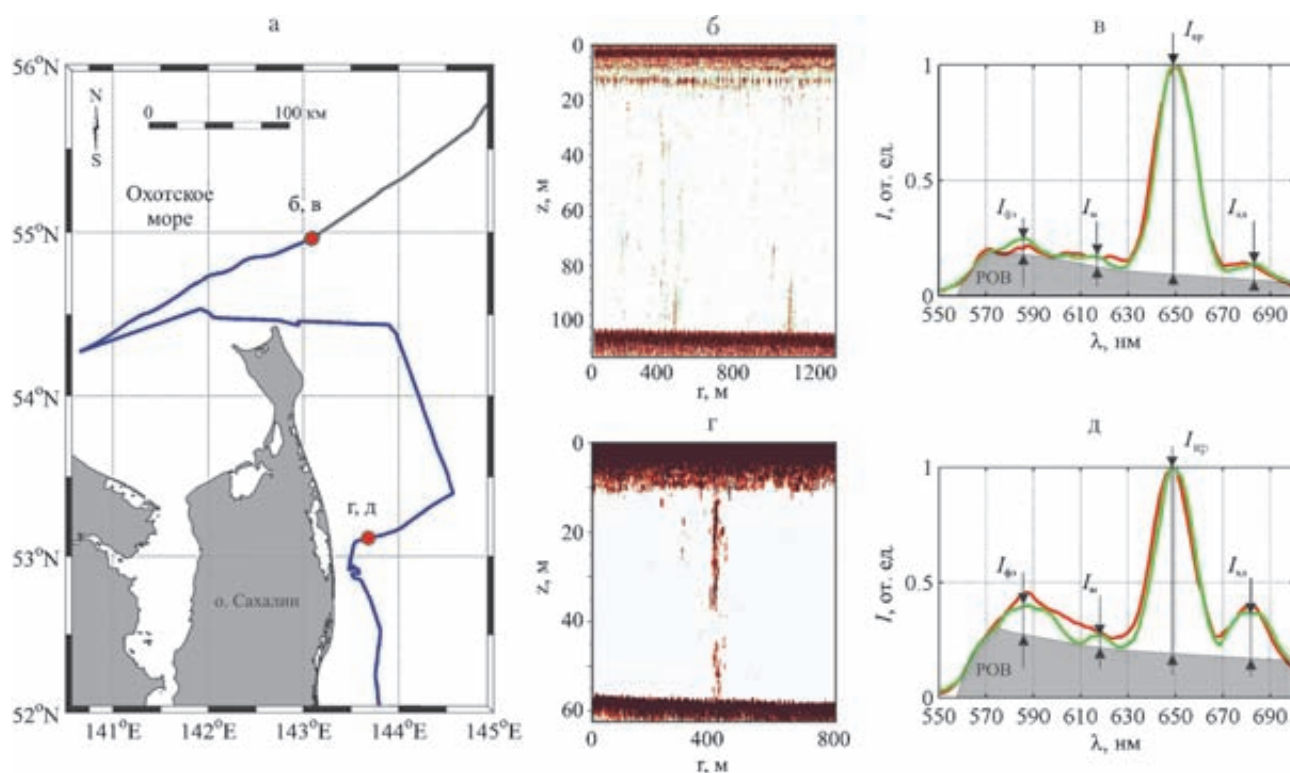


Рис. 3. Газовые факелы, наблюдаемые в Охотском море: а – маршрут судна, где красными точками обозначены положения обнаруженных газовых факелов; б, г – глубинное распределение сигнала обратного рассеяния звука вдоль движения судна в районе газовых факелов; в, д – спектры ЛИФ морской воды, полученные вне (более 8 км) и в пределах 1 км от зоны выхода газовых выбросов на поверхность, обозначены красным и зеленым цветом соответственно

вые факелы, в спектрах ЛИФ наблюдались дополнительные пики с максимумом на длине волны около 615 нм, которые обозначены I_m .

5. Обсуждение результатов

Рассмотрим, на каких длинах волн в рассматриваемом спектральном диапазоне должны наблюдаться пики КР газов, входящих в состав факелов. В таблице приведены активные

колебания молекул CH_4 , H_2S и CO_2 с соответствующими частотными сдвигами и длинами волн КР, соответствующие указанному частотным сдвигам при возбуждении длиной волны 532 нм. Из таблицы видно, что наиболее интенсивная линия симметричного колебания ν_1 молекулы CH_4 должна находиться примерно на 629,5 нм. Несмотря на то что она находится на спаде линии КР воды, именно эта линия используется во всех исследованиях, связанных с ко-

личественным определением метана в морской воде. Остальные колебания регистрируются либо только в чистом газе, либо при непосредственном облучении газогидратов, но даже в этом случае их интенсивность много меньше линии ν_1 CH_4 [20]. Симметричное колебание ν_1 молекулы CO_2 , растворенной в воде, регистрируется на длине волны 574,2 нм, а основное колебание молекулы H_2S регистрируется для чистого газа на длине волны 617,8 нм и расще-

Активные в спектре комбинационного рассеяния колебания молекул CH_4 , CO_2 и H_2S в разных средах

Молекула	Колебание	Газ		Газ, растворенный в воде		Газогидрат	
		$\Delta\nu$, cm^{-1}	λ^* , нм	$\Delta\nu$, cm^{-1}	λ^* , нм	$\Delta\nu$, cm^{-1}	λ^* , нм
CH_4	ν_1	2915–2917, [37–39]	629,7	2910–2911 [39]	629,5	2905/2915 [42]	629,2/629,6
	$2\nu_2$	3066 [40]	635,7	–	–	3054 [20]	635,2
	ν_3	3017 [40]	633,7	–	–	–	–
	$2\nu_4$	2580 [39]	616,6	–	–	2570 [20]	616,3
CO_2	ν_1	1388 [16]	574,4	1382 [16]	574,2	–	–
	$2\nu_2$	1285 [16]	571	1275 [16]	570,7	–	–
H_2S	ν_1	2611 [41]	617,8	–	–	2595/2605 [43]	617,2/617,6

пляется на две линии в газогидрате 617,2 и 617,6 нм.

Несмотря на то что на длине волны 617 нм теоретически может наблюдаться основная линия H_2S либо колебание $2\nu_4$ молекулы CH_4 , пик, наблюдаемый на рис. 3, в, д примерно на 615 нм, нельзя отнести к КР. Во-первых, это связано с тем, что ширина наблюдаемого пика составляет около 10 нм, в то время как для рассматриваемых газов, растворенных в воде, это значение должно быть меньше 1 нм [16–18]. Во-вторых, интенсивность пика составляет 5% от КР воды для рис. 3, в и 7% от КР для рис. 3, д, т.е. примерные концентрации газа, содержащегося в морской воде, должны составлять порядка 10^{-2} М, что практически не наблюдается в естественных условиях. Кроме этого, в случае метана наличие линии на длине волны 629,5 нм привело бы к искажению линии спада КР воды, чего не наблюдается. А в случае сероводорода этот газ в больших количествах обычно детектируется только в зоне выхода гидротермальных источников и грязевых вулканов [10, 24] и в малых количествах непосредственно в самих газогидратах [20], в то время как исследования были проведены в поверхностном слое морской воды над зоной выхода обычных газовых факелов.

В литературе практически нет информации о том, что приводит к формированию пика на длине волны 615 нм при возбуждении лазерным излучением 532 нм. В работе [33] сказано, что это могут быть продукты разложения хлорофилла-а, которые дают сигнал на длине волны 616 нм. Также это может быть пик флуоресценции растворенных гуминовых соединений, максимум которой обычно смещен примерно на 100 нм от возбуждающего излучения [34,

35]. В любом случае важен сам факт того, что этот пик проявился именно в районе выхода газовых факелов. Таким образом, данный пик может быть косвенным проявлением наличия повышенных концентраций метана в морской воде. Он может быть связан с особым видовым составом фитопланктона или с изменением его состояния, либо с формированием РОВ особого типа, или РОВ, находящегося на определенной стадии разложения.

6. Дальнейшее развитие методов и аппаратуры

Каждый из представленных методов оптической спектроскопии имеет свои преимущества и недостатки для того, чтобы детектировать повышенные концентрации метана в морской воде. Таким образом, необходим аппаратно-программный комплекс оптического спектрального анализа для ТПА, который обеспечивает анализ не только спектров КР, но и спектров флуоресценции в широком спектральном диапазоне при использовании различных длин волн возбуждающего излучения. Это позволит получить максимально большой объем информации об исследуемом объекте и использовать все преимущества каждого из методов.

Интенсивности интересующих нас сигналов КР газов, растворенных в воде, могут составлять 10^{-3} – 10^{-6} от сигнала КР воды, поэтому важной становится задача выделения этих сигналов на фоне сигналов КР воды и флуоресценции, последняя составляет примерно от 10 до 200% от сигнала КР воды, в зависимости от длин волн возбуждающего и испускаемого излучений. Для того чтобы выделить интересующую нас длину волны КР и провести доста-

точное накопление значимого сигнала, можно воспользоваться интерференционными фильтрами. Кроме этого, эффективность КР может быть поднята за счет увеличения интенсивности либо за счет уменьшения длины волны возбуждающего излучения. При увеличении интенсивности возбуждающего излучения сигналы КР будут расти линейно, в то время как некоторые сигналы флуоресценции могут испытывать насыщение и увеличение их интенсивности будет затухать. Возможно использовать фильтрацию по времени, т.к. характерные времена для КР составляют порядка пикосекунд, а для флуоресценции – наносекунды. Если использовать длины волн возбуждающего излучения из ИК диапазона, то можно практически полностью исключить сигналы флуоресценции, но тогда уменьшится эффективность процесса КР. Таким образом, необходимо проведение экспериментальных работ по определению длины волны и величины интенсивности возбуждающего излучения, которые можно будет максимально эффективно использовать для поставленных задач. Также необходимо рассмотреть возможность реального *in situ* применения методов гигантского комбинационного рассеяния.

Важным параметром разрабатываемой аппаратуры будет обеспечение охлаждения для уменьшения шумовых сигналов. Также необходимо иметь в виду, что использование лазерной техники на ТПА ограничено не только условиями эксплуатации, но и потребляемой энергией.

Для разработки аппаратно-программного комплекса, предназначенного для использования на ТПА, были проведены предварительные ла-

лабораторные эксперименты с целью оптимизировать энергетические параметры лазерного флуориметра и его массогабариты, при этом не ухудшив отношение сигнала к шуму при измерении спектров флуоресценции и КР в диапазоне длин волн 600–660 нм. Эксперименты показали, что использование непрерывного лазера с длиной волны 532 нм и средней мощностью излучения порядка 100 мВт обеспечивает примерно такое же отношение сигнала к шуму, что и импульсный Nd:YAG с энергией в импульсе 30 мДж при времени накопления сигнала в 10 с. При этом энергопотребление снижается с 500 до 60 Вт. Современные модели непрерывных лазеров с диодной накачкой выпускаются в промышленном варианте (питание 12 В, 27 В и др.) или лабораторном (220 В) и с цифровым интерфейсом (USB или RS-232) дистанционного управления мощностью излучения. Это позволяет использовать их в автономных аппаратах с дистанционным управлением в качестве источника возбуждения флуоресценции и КР. Масса спектрометра снижается более чем в 2 раза (с 8 до 3 кг) за счет уменьшения блока питания и отсутствия блока охлаждения, габариты лазерного флуориметра, в случае использования непрерывного лазера, можно довести до размеров 30×8×10 см³.

Вывод лазерного излучения и ввод сигнала флуоресценции и КР возможны через иллюминатор и по световоду, в этом случае коллиматор будет вынесен за корпус ТПА. В некоторых случаях будет удобно организовать ввод-вывод излучения по принципу эндоскопа – с размещением в одном жгуте и излучающих, и приемных световодов.

7. Заключение

Современные оптические методы могут использоваться для *in situ* определения метана, растворенного в морской воде. Методы абсорбционной спектроскопии позволяют измерять значения порядка фоновых величин, но не могут быть реализованы в дистанционных вариантах, методы спектроскопии КР позволяют определять типы газогидратов и исследовать метан в виде газовых пузырьков, методы флуориметрии могут быть использованы для определения косвенных признаков повышенных концентраций метана, методы спектроскопии упругого рассеяния света позволяют определять наличие газовых пузырьков в водной среде.

Дистанционное зондирование метана в морской воде оптическими методами в настоящее время не реализовано, кроме метода упругого рассеяния, который, в свою очередь, не может

быть использован для прямого количественного анализа. Для развития дистанционных методов необходимо увеличивать МОК метода КР спектроскопии и определять признаки, характерные для вод с повышенными концентрациями метана, из спектров флуоресценции морской воды.

Перспективным является комплексный подход, сочетающий в себе методы абсорбционной, КР, флуоресцентной, упругого рассеяния спектроскопии и методов акустического зондирования, реализованные как на борту судна, так и на телеуправляемых погружаемых аппаратах. Это позволит дистанционно обнаруживать зоны с выходами метана в морской воде, после чего более точно определять концентрации *in situ*.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, ГК № 02.740.11.0439 и ГК № 14.740.11.0139.

Работа выполнена на оборудовании, уникальных стендах и установках Центра коллективного пользования «Лазерные методы исследований конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pachauri R.K., Reisinger A. Climate Change 2007 // Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland: IPCC, 2007. 104 p.
2. Keith A., Kvenvolden Methanehydrate in the global organic carbon cycle // Terra Nova. 2002. V. 14. P. 302–306.
3. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане // Природа. 2010. № 3. С. 12–21.
4. Шахова Н.Е., Алексеев В.А., Семилетов И.П. Прогноз эмиссии метана на Восточно-сибирском шельфе // Доклады Академии наук. 2010. Т. 430, № 4. С. 533–536.
5. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // Earth-Science Reviews. 2004. V. 66. P. 183–197.
6. Boulart C., Connelly D.P., Mowlem M.C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels // Trends in Analytical Chemistry. 2010. V. 29, No. 2.
7. Юсупов В.И., Салок А.Н., Карнаух В.Н., Семилетов И.П., Шахова Н.Е. Обнаружение областей пузырьковой разгрузки метана на шельфе моря Лаптевых в Восточной Арктике // Доклады Академии Наук. 2010. Т. 430, № 6. С. 1–4.

8. Dafner E., Obzhairov A., Vereshzhagina O. Distribution of methane in waters of the Okhotsk and western Bering Seas and the area of the Kuril Islands // *Hydrobiologia*. 1998. V. 362. P. 93–101.
9. Clark J.F., Washburn L., Hornafius J.S., Luyendyk B.P. Dissolved hydrocarbon flux from nature marine seeps to the southern California Bright // *Journ. of geophys. res.* 2000. V. 105, No. C5. P. 11,509–11,522.
10. Charlon J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm N. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field // *Chemical Geology*. 2002. V. 191. P. 345–359.
11. Ishibashi J., Sano Y., Wakita H., Gamo T., Tsutsumi M., Sakai H. Helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Mid-Okinawa Trough Back Arc Basin, southwest of Japan // *Chemical Geology*. 1995. V. 123. P. 1–15.
12. Kastner M., Elderfield H., Martin J.B. Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 1991. V. 335. P. 243–259.
13. Wernecke G., Floser G., Korn S., Weitkamp C. & Michaelis W. First measurements of the methane concentration in the North Sea with a new in-situ device // *Bull. of the Geol. Soc. of Denmark*. Copenhagen. 1994. V. 41. P. 5–11.
14. Franatech Underwater Sensors For Dissolved Gases [Electronic resource] URL: www.franatech.de/vorschau/specsMethan.pdf
15. Contros System And Solutions GmbH [Electronic resource]. URL: www.contros.eu/download/Spec_HydroC_CH4_eng.pdf
16. White S.N. Qualitative and quantitative analysis of CO₂ and CH₄ dissolved in water and seawater using laser Raman spectroscopy // *Applied spectroscopy*. 2010. V. 64, No. 7. P. 819–827.
17. Guillaume D., Teinturier S., Dubessy J., Pironon J. Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions // *Chemical Geology*. 2003. V. 194. P. 41–49.
18. Lu W., Ming Chou I., Burruss R.C. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sI methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. P. 412–422.
19. White S.N., Dunk R.M., Peltzer E.T., Freeman J.J., Brewer P.G.. In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2006. No. 5. P. 1–12.
20. Hester K.C., Dunk R.M., White S.N., Brewer P.G., Peltzer E.T., Sloan E.D. Gase hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71. P. 2947–2959.
21. Sackmann M., Materny A. Surface enhanced Raman scattering (SERS)—a quantitative analytical tool? // *J. Raman Spectroscopy*. 2006. V. 37. Issue 1–3. P. 305–310.
22. Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shan N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Material*. 2008. V. 7. P. 442–453.
23. Murphy T., Lucht S., Schmidt H., Kronfeldt H.-D. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) syste, for continuous measurements of chemicals in sea-water // *Journal of Raman spectroscopy*. 2000. V. 31. P. 943–948.
24. Shakirov R., Obzhairov A., Suess E., Salyuk A., Biebow N. Mud volcanoes and gas vents in the Okhotsk Sea area // *Geo-Mar Letters*. 2004. P. 140–149.
25. Moat A.G., Foster J.W., Spector M.P. Microbial stress responses // *Microbial Physiology*, 2002. New York, USA: Wiley-Liss, 2002. P. 582–611.
26. McCoy R.M. Detecting hydrocarbon microseepage using hydrocarbon absorption bands of reflectance spectra of surface soils // *Oil and Gas Journal*. 2001. V. 99(22). P. 40–45.
27. Haus R. et al. Remote sensing of gas emissions on natural gas flares // *Pure Applied Optics*. 1998. V. 7. P. 853–862.
28. Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S. Differential lidar fluorensensor system used for phytoplankton bloom and sea water quality monitoring in Antarctica // *Int. Journ. of remote sensing*. 2001. V. 22, No. 2/3. P. 369–384.
29. Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Павлов А.Н. Исследование процессов воспроизводства органического вещества клетками фитопланктона методом лазерной индуцированной флуоресценции // *Оптика атмосферы и океана*. 2005. № 11. С. 871–878.
30. Bukin O.A., Mayor A.Yu., Pavlov V.A., Shevtsov B.M., Kholodkevich E.D. Measurement of the lightscattering layers structure and detection of the dynamic processes in the upper ocean layer by shipborne lidar // *Int. Journ. of Remote Sensing*. 1998. V. 19, No. 4. P. 707–717.
31. Букин О.А., Павлов А.Н., Салюк П.А., Голик С.С., Ильин А.А., Бубновский А.Ю. Лазерные технологии исследования океана // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23, № 10. С. 926–934.
32. Майор А.Ю., Букин О.А., Крикун В.А., Бауло Е.Н., Ластовская И.А. Компактный судово флуориметр // *Оптика атмосферы и океана*. 2007. Т. 20, № 3. С. 283–285.
33. Карабашев Г.С. Флуоресценция в океане. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 200 с.
34. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // *Marine Chemistry*. 1996. V. 51. P. 325–346.
35. Букин О.А., Голик С.С., Салюк П.А., Бауло Е.Н., Ластовская И.А. Изменение спектров лазерной индуцированной флуоресценции морской воды в процессе деградации растворенного органического вещества // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2007. Т. 74, №1. С. 103–107.
36. Букин О.А., Буланов А.В., Боровой Д.И., Буланов В.А., Корсков И.В., Коротенко А.А., Майор А.Ю., Попов П.Н., Салюк П.А., Стороженко А.В. Исследования структуры мелкомасштабных неоднородностей в шельфовой зоне методами акустического зондирования и лазерной флуориметрии // *Подводные исследования и робототехника*. 2008. № 2. С. 63–73.
37. Fabre D., Couty R. Investigations on the density effects in the Raman spectrum of methane up to 3000 bars. Application to the determination of pressure in fluid inclusions trapped in minerals // *Comptes Rendus de l'Academie des Science de Paris*. 1986. Series II, 303. P. 1305–1308.
38. Seitz J., Pasteris., Chou I. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. I // Quantitative composition and pressure determines of CH₄, N₂ and their mixtures // *Am. J. Sci.* 1993. V. 293. C. 297–321.
39. Hester K.C., White S.N., Peltzer E.T., Brewer P.G., Sloan E.D. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean // *Marine Chemistry*. 2006. No. 98. P. 304–314
40. Hansen S.B., Berg R.W., Stenby E.H. How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands, m₃ and 2m₂ // *J. Raman Spectrosc.* 2002. No. 33. P. 160–164.
41. Fenner W.R., Hyatt H.A., Kellam J.M., Porto S.P.S. Cross section for the Raman effect in molecular nitrogen gas // *J. Opt. Soc. Am.* 1973. V. 63, No 73. P. 1604–1606.
42. Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101(38). P. 7371–7377.
43. Dubessy J., Boiron M.C., Moissette A., Monnonn C., Sretenskaya N. Determination of water, hydrates, and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectroscopy // *Eur. J. Mineral.* 1992. V. 4. P. 885.