

Использование методов лазерной спектроскопии при исследовании элементов углеродного цикла в океане

О.А. Букин¹, П.А. Салюк², А.Ю. Майор¹, С.С. Голик¹, А.А. Ильин²,
А.В. Буланов², Е.Н. Бауло³, Д.А. Акмайкин^{4*}

¹Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

²Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

³Дальневосточный государственный рыбохозяйственный технический университет
690950, г. Владивосток, ГСП, ул. Луговая, 52б

⁴Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского
690059, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

Поступила в редакцию 2.02.2009 г.

Рассмотрены возможности совместного использования методов лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) и лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ) морской воды с целью исследования углеродсодержащих веществ в морской воде и элементов цикла углерода. Для анализа использованы данные, полученные на шельфе о. Сахалин и в эстуарии р. Амур. Районы выбраны таким образом, чтобы растворенное органическое вещество в морской воде определялось либо процессами жизнедеятельности клеток фитопланктона, либо другими источниками – терригенного или антропогенного происхождения. В некоторых районах обнаружена линейная связь между эмиссионной линией углерода на спектрах ЛИС морской воды и интенсивностью флуоресценции растворенного органического вещества в морской воде при возбуждении зеленым или ультрафиолетовым излучением. Показано, что совместное использование методов ЛИС и ЛИФ морской воды позволяет оперативно получать дополнительную информацию по содержанию, природе происхождения и типу углеродсодержащих веществ в морской воде.

Ключевые слова: углерод, растворенное органическое вещество, лазерно-индуцированная флуоресценция, лазерно-искровая спектроскопия; dissolved organic matter, laser induced fluorescence, laser breakdown spectroscopy.

Введение

Океан играет ключевую роль в глобальном углеродном цикле и, таким образом, в формировании условий жизни на планете. За год в нем аккумулируется около 2 Гт углерода, содержащегося в атмосферном CO₂, что составляет около половины от общего стока углекислого газа из атмосферы [1]. Основными процессами и факторами, влияющими на обмен углеродом между океаном и атмосферой, являются температура морской поверхности, циркуляция водных масс и такие биологические процессы, как фотосинтез и дыхание. За счет химических и биологических процессов часть растворенного CO₂

в воде переходит в другие формы и аккумулируется в глубинных слоях океана.

При изучении цикла углерода в океане важно комплексное исследование различных процессов, происходящих с углеродсодержащими веществами в воде. Актуальной является разработка методов, которые позволяют и напрямую исследовать различные формы углерода в морской воде и изучать процессы, переносящие углерод между различными геохимическими резервуарами. При этом важно, чтобы разрабатываемые методы обеспечивали оперативные измерения в широком диапазоне временных и пространственных масштабов. Перспективными с этой точки зрения являются оптические методы, которые позволяют в режиме реального времени проводить измерения в широком диапазоне пространственно-временной изменчивости: от микро- и мезометеорологических колебаний до синоптических и климатических колебаний.

Наибольшей оперативности в пространственном изучении морских акваторий можно достичь с помощью оптических методов, реализованных к настоящему времени только в пассивном зондировании

* Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru); Павел Анатольевич Салюк (pavel.salyuk@gmail.com); Александр Юрьевич Майор (mayor@iacp.dvo.ru); Сергей Сергеевич Голик (golik_s@mail.ru); Алексей Анатольевич Ильин (kunashir@gmail.com, ilyin@poi.dvo.ru); Алексей Владимирович Буланов (lotar85@mail.ru); Елена Николаевна Бауло (bauloelena@mail.ru); Денис Александрович Акмайкин (akmaykin@msun.ru).

в спутниковых сканерах цвета морской поверхности [2]. Однако существующий уровень этих технологий определения пространственно-временного распределения углеродсодержащего вещества в морской воде обеспечивает низкую точность измерений и дает ограниченный объем получаемой информации, а точнее, находится в стадии разработки [3]. Активные (лазерные) оптические методы имеют лучшую точность измерений и позволяют получать более детальную информацию о динамике углерода, находящегося в морской воде, его формах и стадиях деградации различных органических молекул [4–6]. Схема реализации лазерных спектрометров для исследования углерода, присутствующего в воде в различных формах, может быть реализована в виде лидара или в виде прокачиваемых лазерных спектрометров [4, 7].

В настоящей статье представлены методики совместного использования метода лазерно-искровой спектроскопии (ЛИС) и лазерно-индуцированной флуоресценции морской воды (ЛИФ). С помощью метода ЛИС возможно оперативное определение некоторых элементов, содержащихся в морской воде и клетках фитопланктона, в том числе углерода, кальция и магния [8, 9]. Метод ЛИФ позволяет проводить измерение концентрации основного пигмента клеток фитопланктона – хлорофилла «А», исследовать процессы воспроизводства растворенного органического вещества (РОВ) клетками фитопланктона [10] и его трансформации к более простым формам [6, 11]. При использовании многоволнового возбуждения флуоресценции становится возможным определение и типа РОВ [12].

Методы и аппаратура

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции

Результаты экспериментальных измерений, анализируемые в данной статье, были получены с использованием разработанного авторами флуориметра [7, 13]. Флуоресценция морской воды возбуждалась лазерным излучением Nd:YAG-лазера на длинах волн 355 и 532 нм. Регистрация сигнала флуоресценции проводилась в широких спектральных диапазонах от 390 до 750 и от 550 до 750 нм соответственно. Спектральное разрешение в обоих случаях составляло 2 нм. Примеры спектров ЛИФ морской воды показаны на рис. 1.

Из спектров флуоресценции восстанавливались параметры Q_{355} и Q_{532} , характеризующие сигнал флуоресценции растворенного органического вещества [6, 10], основным химическим элементом которого является углерод [14]:

$$Q_{355} = \int_{410}^{650} \frac{I^{355}(\lambda)}{I_{\text{КР}}^{355}} d\lambda, \quad Q_{532} = \int_{560}^{700} \frac{I^{532}(\lambda)}{I_{\text{КР}}^{532}} d\lambda.$$

Здесь $I^{355}(\lambda)$ и $I^{532}(\lambda)$ – испускаемое излучение морской воды при облучении лазерным излучением

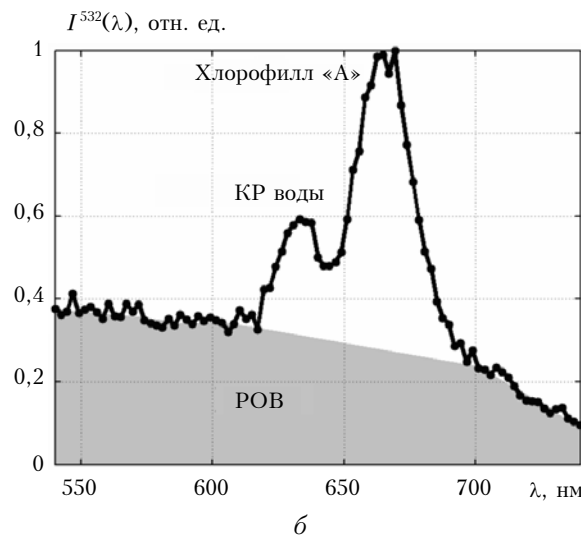
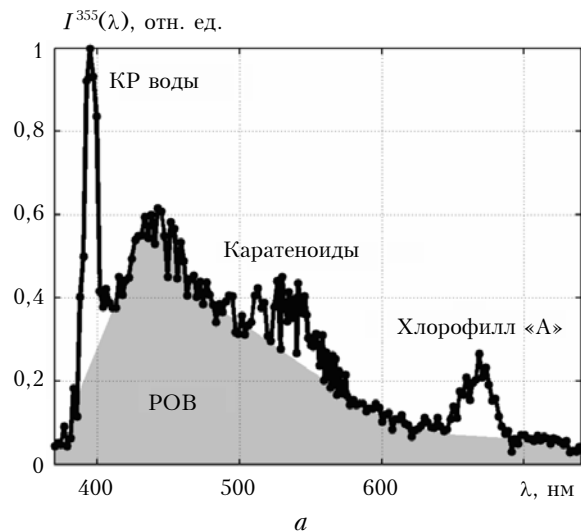


Рис. 1. Спектры флуоресценции морской воды: а – при возбуждении лазерным излучением длиной волны 355 нм; б – при возбуждении лазерным излучением длиной волны 532 нм

на длинах волн 355 и 532 нм соответственно; $I_{\text{КР}}^{355}$ и $I_{\text{КР}}^{532}$ – максимальное значение интенсивности комбинационного рассеяния воды при возбуждении лазерным излучением 355 и 532 нм соответственно.

Результаты по применению авторами метода ЛИФ представлены в ряде работ [6, 10], где показано, что использование многоволнового возбуждения флуоресценции позволяет выделить «молодое» РОВ (т.е. РОВ, произведенное прижизненными выделениями фотосинтезирующих клеток и находящееся на начальных стадиях своего биохимического разложения [15]). Это делает возможным проведение более точных оценок роли фитопланктона в глобальном цикле углерода. Параметр Q_{355} в основном отражает флуоресценцию РОВ, мало зависящую от сложности молекул РОВ, в то время как величина Q_{532} определяется главным образом сигналом от сложных молекул РОВ (это в основном «молодое» РОВ).

Метод лазерно-искровой спектроскопии

Для определения содержания общего углерода в морской воде использовался метод лазерной искровой спектроскопии. Лазерно-искровой спектрометр описан в работах [8, 9]. Излучение Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, энергия в импульсе 0,3 Дж) фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 15 см в кювету объемом 200 мл, плотность мощности лазерного излучения на поверхности воды составляла $\sim 5 \cdot 10^{10}$ Вт/см². Использовались следующие параметры оптического многоканального анализатора: время регистрации 10 мкс, задержка регистрации спектра относительно лазерного импульса 1 мкс, полуширина аппаратной функции 1 нм. Интенсивность углерода определялась на основе мультиплета 194 нм (обозначена C_{194}), вклад в его излучение вносят линия CI 193,1 нм и полосы излучения молекул CN и N₂ (соответствующий участок эмиссионного спектра показан на рис. 2).

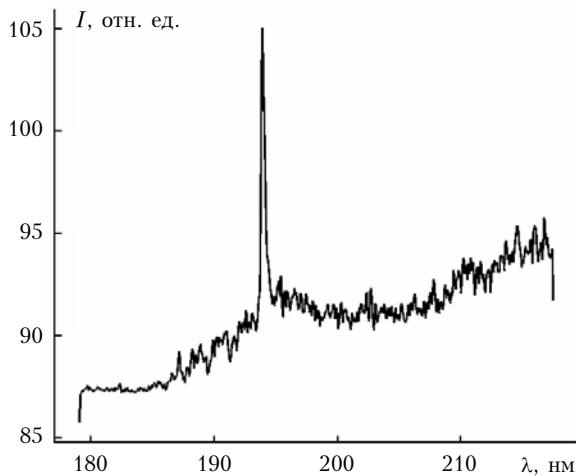


Рис. 2. Спектр оптического пробоя на поверхности пробы морской воды

Обсуждение результатов

Проведен сравнительный анализ между измерениями интенсивности флуоресценции растворенного органического вещества (ИФРОВ) на спектрах флуоресценции морской воды и величиной C_{194} на эмиссионных спектрах лазерного пробоя на поверхности морской воды по данным двух экспедиций: в эстуарии р. Амур в июне 2006 г. и по маршруту вокруг о. Сахалин в июле–августе 2006 г. Выбранные для анализа районы интересны с той точки зрения, что содержат ярко выраженные случаи: акватории, где РОВ определялось только процессами жизнедеятельности фитопланктона (шельф о. Сахалин), и воды, в которых преобладало РОВ терригенного происхождения (эстуарий р. Амур).

В районе эстуария р. Амур (рис. 3) измерения Q_{355} , Q_{532} и C_{194} проводились в лабораторных условиях через 2 нед после забора проб, по критерию Lilliefors [16] распределение всех анализируемых параметров являлось нормальным.

Использование методов лазерной спектроскопии при исследовании элементов углеродного цикла в океане 231

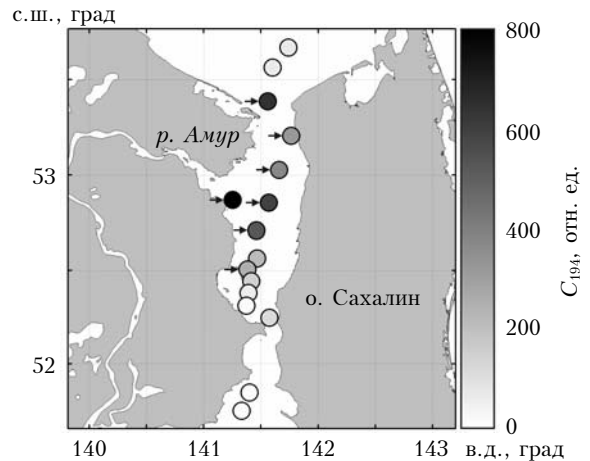


Рис. 3. Точки забора проб морской воды. Градациями серого показана интенсивность C_{194} , стрелками указаны точки со значениями $Q_{355} > 900$ отн. ед.

За счет того что измерения проведены через 2 нед после забора проб, растворенное органическое вещество в морской воде прошло первые стадии деградации. Это отразилось на диаграмме рассеяния Q_{532} – Q_{355} (рис. 4, а), которая показывает высокий коэффициент корреляции между анализируемыми

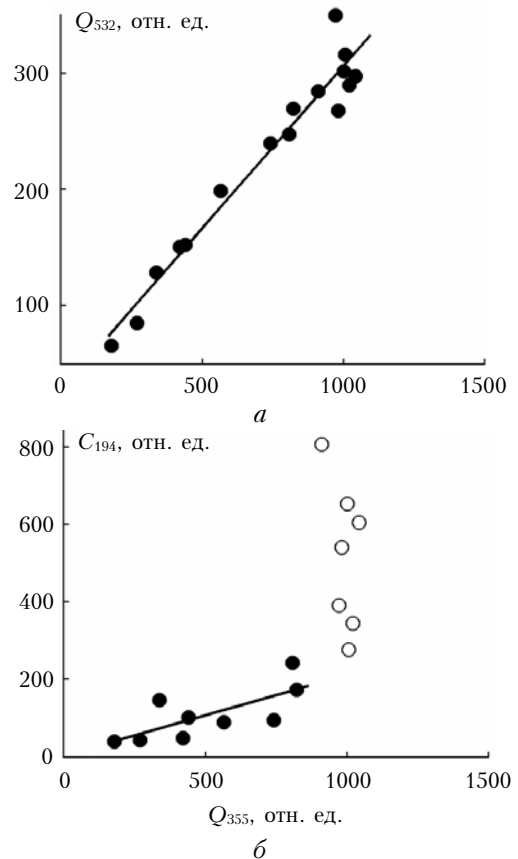


Рис. 4. Сравнительный анализ Q_{355} , Q_{532} и C_{194} для эстуария р. Амур (измерения проведены через 2 нед после забора проб): а – диаграмма рассеяния Q_{532} и Q_{355} ; б – диаграмма рассеяния C_{194} и Q_{355} ; черные кружки – точки, по которым проведена линейная регрессия, светлые кружки соответствуют точкам на рис. 3, указанным стрелками

параметрами $R = 0,97$ и $p = 1,9 \cdot 10^{-10}$ [R – коэффициент корреляции, параметр p – это вероятность случайно получить коэффициент корреляции настолько же большой, как полученный, в том случае, если бы истинный коэффициент корреляции был равен нулю. Статистически значимыми коэффициентами корреляции мы будем считать те, для которых $p < 0,05$ (5%)].

Использование возбуждающего излучения на различных длинах волн дало практически идентичные результаты. Отсюда следует, что в пробах не осталось «молодого» РОВ. Это также совпадает с результатами работы [6], где показано, что основная стадия деградации «молодого» РОВ происходит в первую неделю после гибели клеток фитопланктона. Пространственное распределение C_{194} показано на рис. 3, где градациями серого цвета обозначена соответствующая интенсивность. Видно, что по представленным измерениям содержание общего углерода имеет тенденцию к повышению по мере приближения к устью р. Амур, которая поставляет большое количество углеродсодержащего материала в морскую воду.

Так как между Q_{355} и Q_{532} в этом районе наблюдается сильная линейная связь, то для анализа сигнала ИФРОВ и C_{194} был выбран один из двух параметров – Q_{355} . На рис. 4, б изображена диаграмма рассеяния между Q_{355} и интенсивностью мультиплета C_{194} . Видно, что для значений Q_{355} меньше 900 отн. ед. наблюдается линейная зависимость ($R = 0,7$, $p = 0,028$), а далее происходит постепенное повышение C_{194} при неизменных значениях Q_{355} . При интерпретации данного факта стоит иметь в виду, что Q_{355} определяется флуоресценцией РОВ, которое помимо углерода содержит также азот, кислород, водород и другие элементы.

Молекулы РОВ представляют собой сложные химические соединения, которые редко удается записать в аналитическом виде. Интенсивность эмиссионной линии углерода, в свою очередь, определяется атомами всего углерода, находящегося в пробе морской воды (органического и неорганического происхождения). Отметим также, что углерод в морской воде может содержаться в соединениях, находящихся как во взвешенном, так и в растворенном состоянии. Поэтому возможным объяснением эффекта насыщения Q_{355} на рис. 4, б может являться тот факт, что в пробах, в которых Q_{355} составляет более 900 отн. ед. (все эти пробы наиболее близки к устью р. Амур и обозначены стрелками на рис. 3), содержалось большое количество углеродсодержащего и нефлуоресцирующего вещества, выносимого из р. Амур. Данное вещество не детектировалось флуориметром, но давало добавку к эмиссионной линии углерода при измерениях методом лазерной искровой спектроскопии.

Результаты сравнительного анализа между методами ЛИФ и ЛИС для шельфовых вод о. Сахалин показаны на рис. 5.

Местоположение точек измерений параметров Q_{355} , Q_{532} и C_{194} показано на рис. 5, б, г, е. Черными

точками обозначены те измерения, которые образуют нормальное распределение для каждого из анализируемых параметров. Крестиками обозначены точки, выброшенные из рассмотрения либо в силу своей удаленности от основного места скопления точек (что нарушает нормальное распределение), либо в силу большого отклонения от выделенной функциональной зависимости. Географическое положение анализируемых измерений показано на соответствующих картах.

При анализе рис. 5 стоит иметь в виду, что измерения ЛИФ в рассматриваемом районе были проведены *in situ*. Таким образом, при ЛИФ-измерениях присутствовали еще не деградированные молекулы «молодого» РОВ. И в отличие от первого района, когда ЛИФ-измерения были проведены спустя 2 нед после отбора проб, во втором районе при измерении *in situ* не наблюдается статистически значимого коэффициента корреляции между Q_{355} и Q_{532} : $R = 0,57$, $p = 0,13$ (рис. 5, а).

В силу различного поведения Q_{355} и Q_{532} их соотношения с C_{194} также различаются. Для Q_{532} (рис. 5, в, г) выделяется линейная зависимость со значимым коэффициентом корреляции $R = 0,77$, $p = 0,016$. Однако 6 точек на диаграмме рассеяния C_{194} – Q_{532} этой зависимости не подчиняются. Часть из этих точек находится в районах с дополнительным поступлением углеродсодержащих веществ в морскую воду: север о. Сахалин, где присутствует влияние р. Амур, и залив Анива, испытывающий антропогенное воздействие. В этих районах точки на диаграмме рис. 5, в находятся выше выделенной функциональной зависимости. Две точки, расположенные ниже линейной регрессии, получены при измерениях около нефтяной платформы «Моликпак».

Для диаграммы рассеяния C_{194} – Q_{355} уже все точки можно описать линейной регрессией. Две точки с высоким содержанием углеродсодержащих веществ выпадают из нормального распределения, но это не сильно влияет на параметры линейной регрессии. (На рис. 5, д сплошной линией показана линейная регрессия, построенная по черным точкам, распределение которых подчиняется нормальному закону, пунктирной линией – линейная регрессия, рассчитанная по всем точкам.) Коэффициент корреляции при анализе нормальных распределений C_{194} и Q_{355} является статистически значимым: $R = 0,69$, $p = 0,028$.

Интересен тот факт, что точка в районе нефтяных платформ «Моликпак» и две точки в зоне влияния р. Амур описываются полученной линейной зависимостью C_{194} и Q_{355} , в отличие от случая с Q_{532} . Это возможно объяснить тем выводом, о котором говорится в [6, 10]: ультрафиолетовое излучение возбуждает флуоресценцию всего РОВ, а зеленое излучение, в основном, возбуждает флуоресценцию, определяемую во многом сложными молекулами «молодого» РОВ (образуемого в результате жизнедеятельности фитопланктона).

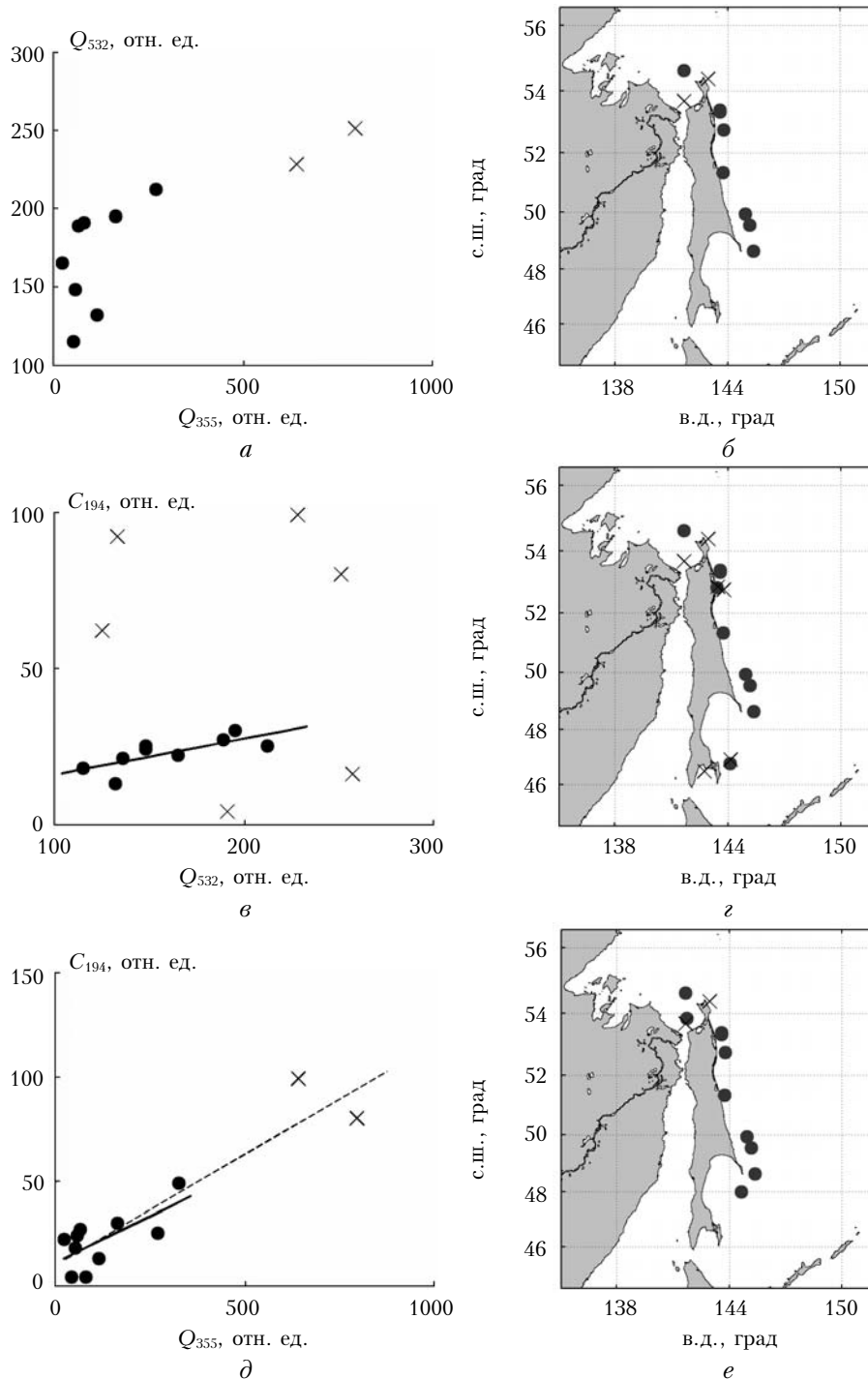


Рис. 5. Сравнительный анализ Q_{355} , Q_{532} и C_{194} для шельфовых вод о. Сахалин (*in situ*-измерения Q_{355} и Q_{532} , измерения C_{194} через 2 нед после забора проб); ● – точки, используемые для анализа и образующие нормальное распределение; × – выброшенные из регрессионного анализа точки; а, б – диаграмма рассеяния Q_{532} – Q_{355} и соответствующая карта; в, з – диаграмма рассеяния C_{194} – Q_{532} и соответствующая карта; д, е – диаграмма рассеяния C_{194} – Q_{355} и соответствующая карта

Заключение

Линейная зависимость между ИФРОВ при возбуждении зеленым излучением и интенсивностью эмиссионной линии углерода наблюдалась только в районах, где процессы воспроизводства РОВ определялись функционированием фитопланктонных со-

обществ. Линейная связь между Q_{355} и C_{194} присутствовала в большинстве районов. Это говорит о том, что изменения в содержании общего углерода на исследуемых акваториях происходили в связи с изменениями флуоресцирующей части общего РОВ.

Метод лазерной искровой спектроскопии позволяет проводить анализ содержания общего углерода

в морской воде, а метод лазерно-индуцированной флуоресценции дает возможность исследовать углерод, содержащийся во флуоресцирующей части РОВ, и изучать процессы воспроизводства РОВ, его трансформацию и деградацию в морской воде [9–12]. С помощью использования зеленого лазерного возбуждающего излучения в методе ЛИФ можно выделить сигнал «молодого» РОВ [6], связанного с жизнедеятельностью клеток фитопланктона, которые являются основным производителем органического вещества и одним из основных поглотителей углекислого газа в океане. В перспективе совместное использование методов ЛИС и ЛИФ морской воды может дать возможность оперативно получать дополнительную информацию по содержанию, природе происхождения и типу углеродсодержащих веществ в морской воде, а также по процессам переноса углерода из одних геохимических резервуаров в другие.

Статья выполнена при поддержке грантов Президента РФ МК-4483.2009.5 и МК-860.2009.2, Президиума ДВО РАН № 09-III-B-02-061, 09-III-A-02-024, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК 02740.11.0439 от 30.09.2009, 1496П от 03.09.2009 и 163П от 16.07.2009.

1. *Millero F.J.* Chemical Oceanography. Taylor and Francis Group, 2003. 500 p.
2. *Ocean Color Web.* <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>
3. *Stramski D., Reynolds R.A., Kahru M., Mitchell B.G.* Estimation of Particulate Organic Carbon in the Ocean from Satellite Remote Sensing // *Science*. 1999. V. 285. N 5425. P. 239–242.
4. *Barbini R., Colao F., Fantoni R., Ribezzo A.* Differential lidar fluorosensor system used for phytoplankton bloom and sea water quality monitoring in Antarctica // *Int. J. Remote. Sens.* 2001. V. 22. N 2/3. P. 369–384.
5. *Nieke B., Reuter R., Heuermann R., Wang H., Babin M., Therriault J.C.* Light absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), in the St. Lawrence Estuary (Case 2 waters) // *Continental Shelf Res.* 1997. V. 17. N 3. P. 235–252.

6. *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 // *Ж. прикл. спектроскопии*. 2007. Т. 74. № 1. С. 103–107.
7. *Майор А.Ю., Букин О.А., Крикун В.А., Бауло Е.Н., Ластовская И.А.* Компактный судовый проточный флуориметр // *Оптика атмосф. и океана*. 2007. Т. 20. № 3. С. 283–285.
8. *Лазерно-искровой спектрометр:* Патент № 56630 на полезную модель. Российская федерация, МПК, G 01 N 21/64. Ильин А.А., Букин О.А., Голик С.С., Морозова Т.В. № 2006115668/22; Заявл. 05.05.2006. Опубл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
9. *Букин О.А., Алексеев А.В., Ильин А.А., Голик С.С., Царев В.И., Бодин Н.С.* Использование лазерной искровой спектроскопии с многоимпульсным возбуждением плазмы для мониторинга качества морской воды и состояния фитопланктона // *Оптика атмосф. и океана*. 2003. Т. 16. № 1. С. 26–32.
10. *Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Павлов А.Н.* Исследование процессов воспроизводства органического вещества клетками фитопланктона методом лазерной индуцированной флуоресценции // *Оптика атмосф. и океана*. 2005. Т. 18. № 11. С. 871–878.
11. *Parlanti E., Worz K., Geoffroy L., Lamotte M.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs // *Org. Geochem.* 2000. V. 31. N 12. P. 1756–1781.
12. *Coble P.G.* Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // *Mar. Chem.* 1996. V. 51. N 4. P. 325–346.
13. *Судовой лазерный проточный флуориметр:* Пат. на полезную модель № 53016. Майор А.Ю., Крикун В.А., Букин О.А., Павлов А.Н. Опубл. 27.04.2006. Бюл. № 12.
14. *Duursma E.K.* The dissolved organic constituents of sea water // *Chem. Oceanogr.* London: Academic Press, 1965. V. 1. P. 433–475.
15. *Карабаев Г.С.* Флуоресценция в океане. Л.: Гидрометеоздат, 1987. 200 с.
16. *Conover W.J.* Practical Nonparametric Statistics. N.Y.; Chichester: John Wiley, 1980. 584 p.

O.A. Bukin, P.A. Salyuk, A.Yu. Mayor, S.S. Golik, A.A. Il'in, A.V. Bulanov, E.N. Baulo, D.A. Akmaykin.
Investigation of some processes of the carbon cycle in ocean by laser spectroscopy methods.

In order to investigate carbonaceous matters in the seawater and some elements of the carbon cycle, possibilities of joint use of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser induced fluorescence (LIF) of seawater are considered in the paper. The data were obtained in the shelf zone of the Sakhalin Island and in the Amur River estuary. So investigated sea waters contain dissolved organic matters determined by either phytoplankton cells activity or anthropogenic and terrigenous sources. In some regions the linear correlation between carbon emission line of seawater LIBS spectra and fluorescence intensity of dissolved organic matter in seawater induced by green or ultraviolet radiation were observed. It has been shown that joint use of LIBS and LIF methods in seawater gives the possibility of efficient obtaining of additional information about the content, origin or types of carbonaceous matters in seawater.