

О.А. Букин, М.С. Пермяков, А.Ю. Майор, А.Н. Павлов, Г.В. Скороход, В.В. Чекунова, О.С. Царева, Т.И. Тархова

Связь параметров спектров флуоресценции морской воды, возбуждаемых лазерным излучением, с типом морских вод

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 13.06.2000 г.

Представлены результаты исследования спектров флуоресценции морской воды, проведенного в некоторых районах Тихого океана для вод, относящихся к разным типам. Показано, что по характеру связи интегральных характеристик спектров флуоресценции хлорофилла «А» и растворенного органического вещества, возбуждаемых лазерным излучением в морской воде, возможно выделение различных биооптических типов морской воды.

Вопрос происхождения органического вещества в морской воде имеет важное значение при решении ряда проблем. Одна из них – это определение класса морских вод. Классификация морских вод на первый и второй типы проводится согласно источнику происхождения растворенного и взвешенного органического вещества в морской воде. Если источником происхождения, в основном, является фитопланктонное сообщество, то такие воды относятся к первому типу, в противном случае имеем дело со вторым типом морских вод [1–3]. Однако такое деление можно считать условным, поскольку четкое разделение можно провести лишь в крайних случаях. Так, к первому типу вод относятся открытые океанические воды и шельфовые воды, находящиеся вдали от источников выноса органического вещества терригенного происхождения. Воды второго типа – это, как правило, шельфовые воды, расположенные вблизи источников выноса органического материала. Однако существует большое число ситуаций, где величины поступления растворенной органики от источников различных типов могут быть сравнимыми.

Информация о типе морских вод является важной и для правильной интерпретации данных дистанционного зондирования цвета морской поверхности при измерении концентрации хлорофилла «А». Так, при использовании алгоритмов сине-зеленого отношения для вод первого типа можно использовать практически одни и те же величины регрессионных коэффициентов для различных районов мирового океана [1], в то время как для второго типа морских вод ошибка при восстановлении концентрации хлорофилла «А» по спектрам восходящего излучения значительно возрастает при использовании одних и тех же коэффициентов для различных районов [4, 5], и это требует проведения соответствующих подспутниковых измерений в данных районах.

Методика лазерного возбуждения спектров флуоресценции морской воды широко используется в последние годы для определения концентрации хлорофилла «А» [см., например, 6, 7]. Она также позволяет разделять вклады сигналов флуоресценции растворенного органического вещества (РОВ) и живого фитопланктона (по линии флуоресценции хлорофилла «А»), которые они дают в суммар-

ный сигнал флуоресценции, возбуждаемой лазерным излучением в морской воде.

На рис. 1 приведен пример спектра флуоресценции морской воды, возбужденного лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Спектр получен в одном из районов Тихого океана в весеннее время. Данный спектр можно разложить на три независимые компоненты: спектр комбинационного рассеяния (КР) воды (диапазон длин волн от 635 до 660 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм), линия флуоресценции хлорофилла «А» с длиной волны 680 нм и широкополосный спектр, на фоне которого наблюдаются линии КР воды и флуоресценция хлорофилла «А». Он простирается практически от зондирующей длины волны и медленно падает в красную область. С использованием метода наименьших квадратов можно представить реальный спектр как сумму трех компонент (с относительной ошибкой аппроксимации в несколько процентов), как показано на рис. 1. При этом спектр КР был представлен как сумма двух гауссианов с фиксированными полуширинами и центрами максимумов [8]. Спектр флуоресценции РОВ описывается функцией, подобной распределению Вейбулла с четырьмя параметрами [9]. Спектральная линия флуоресценции хлорофилла описывалась гауссианом.

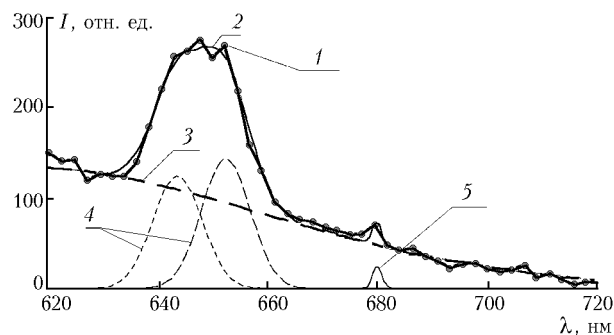


Рис. 1. Разложение спектра флуоресценции морской воды. 1 – экспериментальный спектр; 2 – регрессионная кривая и ее спектральные составляющие: 3 – РОВ; 4 – гауссианы КР; 5 – хлорофилл «А»

Если природа происхождения спектров флуоресценции хлорофилла «А» и спектра комбинационного рассеяния в общем понятна, то структура широкополосного спектра флуоресценции растворенного органического вещества очень сложная и закономерности формирования его спектрального состава в зависимости от состава органического вещества, растворенного в морской воде, особенно в случае морских вод второго класса или вод, подверженных загрязнению, практически не изучены.

В данной статье сделана попытка проследить связи между параметрами линии флуоресценции хлорофилла «А» и интегральными характеристиками широкополосной части спектра флуоресценции растворенного органического вещества в некоторых водах на акватории Тихого океана. Для этого измерялись спектры флуоресценции морской воды, возбуждаемые второй гармоникой излучения Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм. Измерения проводились по ходу судна, принципиальная схема установки описана в работе [5]. Схема проточного лазерного флуориметра позволяла наряду с измерением концентрации хлорофилла «А» осуществлять измерение температуры и солёности в том же объеме исследуемой морской воды. Эксперименты были выполнены в южной и центральной частях Тихого океана, в Японском и Охотском морях во время экспедиций в 1993 г. на НИС «Академик Лаврентьев» и в 1997 – 1998 гг. на парусном судне «Надежда». Участки маршрутов, где удалось сделать измерения, показаны на рис. 2.

Для анализа результатов были выбраны измерения, проведенные на тех участках маршрутов, где можно было по географическому положению района априорно определить принадлежность морской воды к тому или иному классу (например, открытые участки океанических вод или шельфовые воды). Для определения связи между растворенным органическим веществом и хлорофиллом «А» в исследуемых объемах воды нами была найдена зависимость площади под линией флуоресценции хлорофилла «А» – $S_{хл}$ (кривая 5 на рис. 1) от значения площади, ограниченной широкополосным спектром флуоресценции РОВ – $S_{РОВ}$ (кривая 3 на рис. 1), после соответствующего разделения спектров, как показано на рис. 1. На рис. 3,а сведены результаты измерений, полученных в пределах четырех участков маршрута, изображенного на рис. 2,б (рейс ПУС «Надежда», 1998 г.). По осям отложены величины интегралов от широкополосного спектра РОВ и флуоресценции хлорофилла «А» в относительных единицах соответственно. На рис. 3,б – те же результаты, но отдельно для каждого района.

Приведенные выше рисунки показывают заметную «кластеризацию» точек, представляющих результаты измерений. Практически все данные относятся к открытым океаническим водам. И все они, за исключением района 4 (положение судна на 11.02.98 и 12.02.98 в Тасмановом море), демонстрируют хорошую связь между $S_{хл}$ и $S_{РОВ}$. Относительные среднеквадратические отклонения от линий регрессий для районов 1 и 2 равны 0,08 и 0,1 соответственно. Столь малый разброс данных измерений говорит о тесной связи фитопланктона и растворенного органического вещества в этих районах. Более того, наклоны линейных регрессий для этих районов очень близки. В районе 3 разбросы значений относительно регрессионной линии в 1,5 раза больше, чем для первых двух. Тем не менее точки явно группируются относительно линии регрессии. Это говорит о том, что и для района 3 интегральные параметры спектров флуоресценции РОВ и хлорофилла «А» достаточно хорошо коррелируют, а следовательно,

основной вклад в образование РОВ в этих районах вносит планктонное сообщество, т.е. воды районов 1 – 3 можно рассматривать как морские воды первого класса.

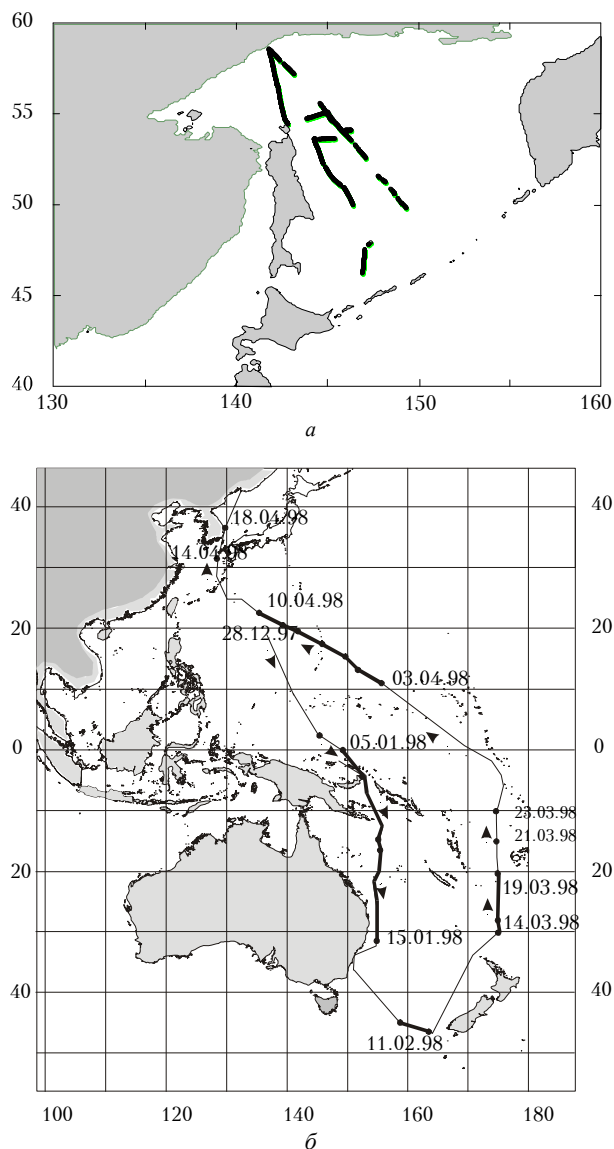


Рис. 2. Схема маршрутов: а – Охотское море, 1993 г.; б – Тихий океан, 1997 – 1998 гг.

Другая ситуация наблюдается в 4-м районе, в Тасмановом море. Выделяются две группы данных с различными средними значениями концентраций хлорофилла «А». Корреляция между указанными выше величинами в обоих кластерах практически отсутствует, так как разброс точек относительно центра тяжести для каждого из кластеров велик. Это позволяет предположить, что имеется дополнительный источник поступления РОВ в этот район. И действительно, в 4-м районе в феврале [10] наблюдается смешение вод Восточно-Австралийского течения, омывающего шельф Австралии, и вод течения Западных ветров (циркумполярного), эти воды богаты растворенной органикой, которая и служит дополнительным источником поступления РОВ в этот район. С точки зрения определения типов морских вод воды 4-го района необходимо отнести ко второму классу.

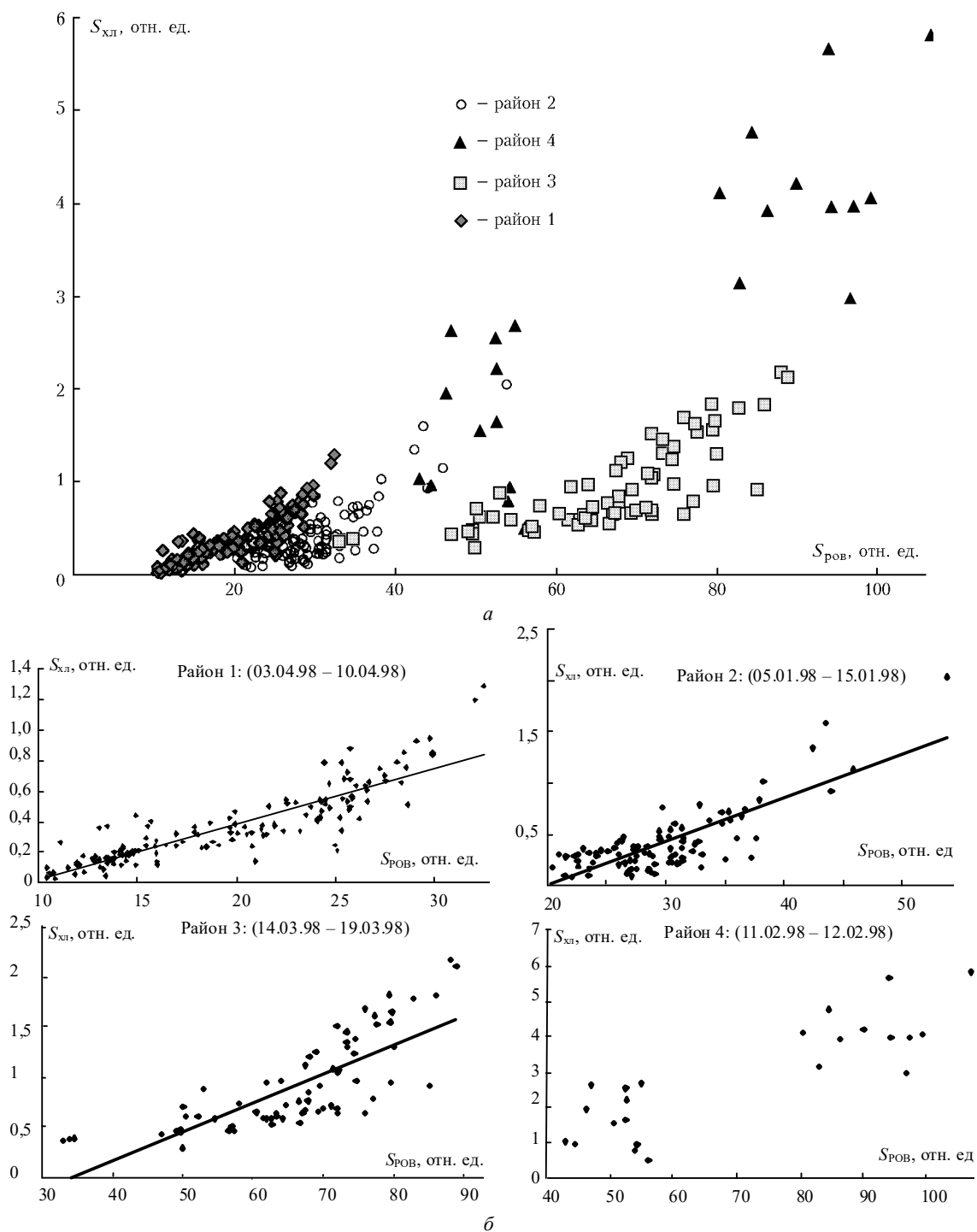


Рис. 3. Диаграммы рассеяния интегральных характеристик спектров по всем районам (а) и по каждому из четырех (б). Тихий океан

Подобная ситуация наблюдалась и в Охотском море (см. рис. 2,б). Диаграмма рассеяния $S_{xл}$ и S_{pov} показана на рис. 4. Масштабы относительных единиц на рис. 3 и 4 сильно отличаются в связи с тем, что в этих рейсах использовались различные калибровки для получения относительных величин. В данном случае, как и для ситуации в Тасмановом море, трудно обнаружить наличие связей между интегральными параметрами спектров флуоресценции хлорофилла «А» и растворенного органического вещества. Наблюдается «кластеризация» результатов вокруг двух центров тяжести с

достаточно большим разбросом. Попытка выделить группы данных измерений по некоторым районам в Охотском море из всей совокупности, которые сгруппировались бы вокруг некоторой линии регрессии, также не имела успеха. Охотское море является очень сложным с точки зрения динамики водных масс, приводящих к движению органического вещества. Прежде всего, необходимо отметить вынос органики из устья реки Амур, зоны апвеллинга, а также течения, проходящие вдоль шельфовых зон о. Сахалин. Повидимому, эти источники органики, несмотря на относи-

тельно большие средние значения концентраций хлорофилла «А» в Охотском море, являются определяющими в формировании фоновых характеристик органического вещества.

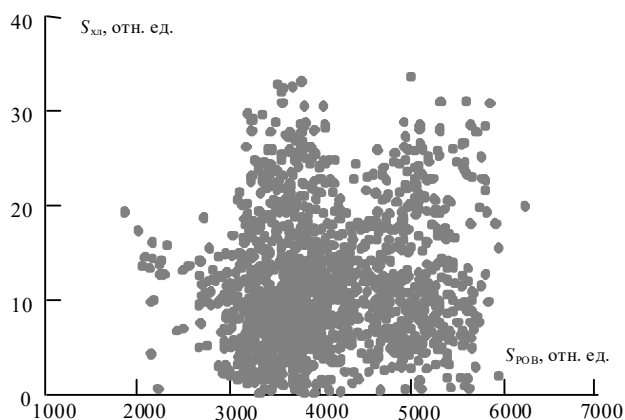


Рис. 4. Диаграмма рассеяния интегральных характеристик спектров в Охотском море

Необходимо подчеркнуть, что проделанный анализ результатов измерения относится только к тем конкретным геофизическим ситуациям, которые имели место во время измерений. Надо иметь также в виду и возможность существования слабой связи между интегральными параметрами спектра флуоресценции хлорофилла «А» и спектра РОВ и в тех случаях, когда в исследуемых объемах присутствует большое количество разных видов водорослей. Подобная ситуация возможна также в районах, где происходит быстрая смена видового состава по маршруту судна. Последние два обстоятельства вполне могли иметь место в некоторых участках маршрута по Охотскому морю.

Однако рассмотренный метод позволяет, во-первых, реализовать дистанционную методику определения корреляционных соотношений между РОВ и хлорофиллом «А»

(в случае лидарного исполнения лазерного флуориметра). Во-вторых, и это наиболее важно, дает возможность ввести количественные соотношения, определяющие степень связи интегральных характеристик спектров флуоресценции хлорофилла «А» и РОВ (например, по величине нормированных среднеквадратических отклонений от регрессионных прямых). Это позволит ввести некоторые промежуточные классификации типов морских вод, расположенных между первым и вторым классом.

1. Tassan S. Local algorithms using SeaWiFS data for the retrieval of phytoplankton, pigments, suspended sediment, and yellow substance in coastal waters // *Appl. Optics*. 1994. V. 33. № 12. P. 2369–2378.
2. Spinrad R.W., Carder K.L., Parry M.J. // *Ocean Optics*. Oxford University, 1994. P. 283.
3. Prieur L. and Sathyendranath. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption of phytoplankton pigments, dissolved organic matter and other particulate materials // *Limnol. Oceanogr.* 1981. V. 26. P. 671–689.
4. Shimada M., Oaku H., Motomi Y. et al. Calibration and validation of the ocean color version-3 product from ADEOS OCTS // *J. of Oceanography*. 1998. V. 54. P. 401–416.
5. Букин О.А., Павлов А.Н., Пермяков М.С., Майор А.Ю., Константинов О.Г., Малеев А.В., Огай С.А. Некоторые результаты сравнения концентраций хлорофилла «А», полученных при дистанционном зондировании цвета моря с использованием различных двухполосных алгоритмов // *Оптика атмосферы и океана*. 1999. Т. 12. № 8. С. 715.
6. Клышко Н., Фадеев В.В. Использование комбинационного рассеяния для дистанционного измерения концентрации растворов лазерной спектроскопией // *ДАН СССР*. 1984. Т. 238. С. 320–323.
7. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
8. Walrafen G.E. Raman spectral studies of water structures // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. № 11. P. 3249–3256.
9. Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф., Рус М., Садуле Б. Статистические методы в экспериментальной физике. М.: Атомиздат, 1976. 335 с.
10. Атлас океанов. Тихий океан. Главное управление навигации и океанографии Министерства обороны СССР, 1974. 302 с.

O.A. Bukin, M.S. Permyakov, A.Yu. Maior, A.N. Pavlov, G.V. Skorokhod, V.V. Chekunkova, O.S. Tsareva, and T.I. Tarkhova.
Correlation between parameters of laser-induced fluorescence spectra of sea water and the sea water type.

The work presents the results of sea water fluorescence spectra investigation, made in some regions of the Pacific Ocean for different types of water. It is shown that according to the correlation between the integral characteristics of the chlorophyll, laser induced fluorescence spectra and the dissolved organic matter, some different biooptical cases of sea water may be distinguished.