

УДК 551.463.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МИНЕРАЛЬНОЙ ВЗВЕСИ И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО ИХ СПЕКТРАЛЬНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ

© 2014 г. Б. В. Коновалов, М. Д. Кравчишина, Н. А. Беляев, А. Н. Новигатский

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва**e-mail: bvkonovalov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2012 г.

Предложена методика для определения концентраций основных компонентов взвеси морской воды: взвешенных минеральных веществ (ВМВ) — $C_{\text{ВМВ}}$ и взвешенных органических веществ (ВОВ) — $C_{\text{ВОВ}}$. Значения $C_{\text{ВМВ}}$ и $C_{\text{ВОВ}}$ рассчитываются по данным оптических измерений — спектральным показателям поглощения света $a_{\text{ВОВ}}(440)$ и $a_{\text{ВМВ}}(750)$ с использованием эмпирических уравнений. Уравнения получены в результате сопоставления концентраций компонентов взвеси, измеренных прямым (весовым) методом, и спектральных значений оптической плотности взвеси, осажденной на мембранные фильтры. Материалы, использованные в работе, являются типичными как для прибрежных вод внутренних и окраинных морей, так и для вод открытых океанических и охватывают диапазон концентраций $C_{\text{ВМВ}}$ почти в три, а $C_{\text{ВОВ}}$ — в два десятичных порядка.

DOI: 10.7868/S0030157414040066

Концентрации основных компонентов морской взвеси (органического вещества, включающего в себя фитопланктон и детрит, и минерального вещества), а также их соотношения относятся к числу показателей, характеризующих состояние морских экосистем. Прямые методы определения любого из этих компонентов предполагают значительные затраты труда и времени, что осложняет проведение массовых анализов при мониторинге пространственно-временной изменчивости их содержания.

В нашей работе показано, что существует значимая корреляция между величинами спектральных показателей поглощения света $a(\lambda)$, относящихся к органической составляющей взвеси (фитопланктона и детрита) и к минеральным частицам, с одной стороны, и их массовыми концентрациями — с другой. Уравнения, полученные при аппроксимации указанных связей, вполне могут быть использованы для экспрессного и достаточно корректного расчета концентраций компонентов взвеси в единицах массы по данным абсорбционного спектрального анализа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Материалом исследований послужили данные, полученные в семи морских экспедициях: в Атлантический океан (11-й рейс НИС “Акад. Иоффе”, октябрь–ноябрь 2002 г.), в Южный океан (19-й рейс НИС “Акад. Федоров”, апрель–май 2003 г.), в Белое море (71-й рейс НИС “Профессор Штокман”, ав-

густ 2005 г.), в Черное море (119-й рейс НИС “Акванавт”, май 2007 г.), в Аральское море (прибрежно-морская экспедиция, июнь 2008 г.) и в Карское море (54- и 59-й рейсы НИС “Акад. Мстислав Келдыш”, сентябрь–октябрь 2007 г. и сентябрь 2011 г.).

Пробы (общим числом 298) были отобраны с поверхности на станциях (батометром) или ведром на ходу судна и профильтрованы на фильтры диаметром 47 мм двух типов — стекловолоконистый марки Whatman GF/F и предварительно взвешенный мембранный ядерный фильтр того же диаметра с размерами пор 0.45 мкм производства Объединенного Института Ядерных Исследований г. Дубна.

Для каждой точки отбора фильтрование (с использованием полипропиленовых фильтродержателей “Advantec — MFS” и “Sartorius”) проводилось на два стекловолоконистых и 2–4 ядерных фильтра. Объем пробы зависел от концентрации взвеси и менялся для фильтров GF/F от 0.2 л в мутных прибрежных водах до 15 л в открытых, а для ядерных — от одного до пяти литров. Перепад давления при фильтровании на фильтры GF/F составлял 0.2 атм, на ядерные — 0.4 атм. Один из фильтров GF/F использовался для определения $a_{\text{ВОВ}}(\lambda)$, т.е. суммарного спектра показателя поглощения света всей осажденной взвесью и ее компонентами. Другой — для определения содержания органического вещества.

Ядерные фильтры после фильтрации высушивались в чашках Петри при $t = 50^\circ\text{C}$ и повторно взве-

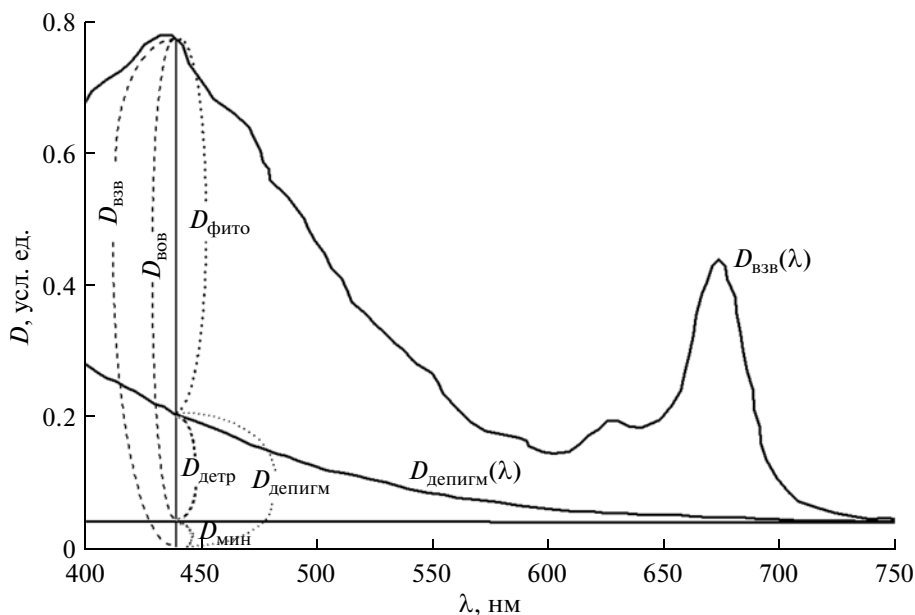


Рис. 1. Схематическое изображение спектров оптической плотности взвеси до $D_{\text{взв}}(\lambda)$ и после $D_{\text{депигм}}(\lambda)$ депигментации осадка на мембранном фильтре.

шивались в условиях береговой лаборатории с точностью до 0.01 мг. Разница весов и объем профильтрованной воды использовались для расчета концентраций взвеси в воде.

Определение концентрации взвешенного углерода ($C_{\text{воу}}$) выполнялось на анализаторе TOC-Vсph фирмы Shimadzu с приставкой SSM-5000A [1]. Погрешность прибора 1%. Воспроизводимость результатов анализов $\pm 5\%$. Перед началом серии анализов проводилась калибровка прибора по трем типам стандартов образцов.

Концентрация взвешенного органического вещества ($C_{\text{вов}}$) рассчитывалась по формуле [6]:

$$C_{\text{вов}} = 2C_{\text{воу}}. \quad (1)$$

Величины показателей поглощения света рассчитывались по спектрам оптической плотности в видимой области (400–750 нм) — $D(\lambda)$, которые регистрировались на двухлучевом спектрофотометре СФ-14, снабженным интегрирующей сферой. При фотометрировании фильтр с осажденной взвесью, смоченный фильтрованной морской водой, располагался в центре интегрирующей сферы перпендикулярно лучу в измерительном канале, на пути луча в канале сравнения размещался влажный чистый фильтр. При такой схеме фотометрирования исключалось влияние индикатрисы рассеяния света образцом на величину оптической плотности [5].

Определение тех спектральных показателей поглощения, с которыми сопоставлялись концентрации минеральной и органической взвеси, является

частью методики комплексного анализа состава взвеси с помощью оптических измерений. При таком анализе предполагается, что спектральное значение оптической плотности на длине волны λ_i — $D_{\text{взв}}(\lambda_i)$ в спектре оптической плотности взвеси можно представить в виде суммы парциальных спектральных значений, относящихся к ее трем основным компонентам, упомянутым выше (рис. 1). Дополнительный интерес при этом представляют также и две другие суммы спектральных значений, одна из которых относится ко всему взвешенному органическому веществу, состоящему в основном из фитопланктона и детрита

$$D_{\text{вов}}(\lambda_i) = D_{\text{фито}}(\lambda_i) + D_{\text{детр}}(\lambda_i),$$

другая — к депигментированной взвеси, в которой отсутствуют пигменты фитопланктона и в состав которой входят детрит, минеральная взвесь и бесцветные остатки фитопланктона

$$D_{\text{депигм}}(\lambda_i) = D_{\text{детр}}(\lambda_i) + D_{\text{вмв}}(\lambda_i).$$

Депигментация фитопланктона проводится либо с помощью его обесцвечивания (воздействием УФ-излучения, пергидроля, гипохлорита натрия и др.), либо экстрагированием его пигментов одним из растворителей (метанолом, ацетоном и др.). Недостатком любого из способов депигментации является невозможность в общем случае проконтролировать ее скорость и вследствие этого установить тот момент, когда ее надо остановить. Ограничить продолжительность депигментации важно потому, что одновременно с удалением пигментов фито-

планктона происходит обесцвечивание легко разрушаемой фракции органического детрита, часть которого состоит, в частности, из свежееотмерших клеток фитопланктона, также подверженных воздействию веществ, производящих депигментацию. Степень ее незавершенности легко устанавливается по остаткам красного максимума хлорофилла. Много сложнее выявить обесцвеченность детрита к моменту полного удаления пигментов фитопланктона. Очевидно поэтому, что контроль процесса депигментации требует немалых затрат труда и времени.

Описание методики комплексного анализа состава морской взвеси с помощью оптических измерений, алгоритмы расчета показателей поглощения света каждым из ее компонентов и обзор результатов такого анализа для разных типов морских вод содержатся в монографии [7].

Особенность нашей работы состояла в том, что для анализа состава взвеси (определения ее минеральной и органической составляющей) были использованы величины всего двух спектральных показателей поглощения света — $a_{\text{воб}}(440)$ и $a_{\text{вмб}}(750)$. При этом для их расчета требовалось зарегистрировать всего один спектр оптической плотности — $D_{\text{взв}}(\lambda)$ и исключалась необходимость проводить депигментацию фитопланктона. Спектр поглощения взвешенным минеральным веществом, по нашему допущению и в соответствии с данными из работы [8], является неселективным.

Указанные длины волн (440 и 750 нм) были выбраны потому, что на первой из них расположен главный максимум поглощения света всей взвесью, а на второй оптическая плотность определяется только содержанием во взвеси частиц минерального происхождения, т.к. ни фитопланктон, ни детрит на этой длине волны света практически не поглощают [2].

Для расчета величин спектральных показателей поглощения света органической и минеральной составляющих взвеси — $a_{\text{воб}}(440)$ и $a_{\text{вмб}}(750)$ м⁻¹ с зарегистрированных спектров снимались значения $D(440)$ и $D(750)$.

Расчеты проводились с использованием эмпирической формулы из работы [3], представляющей собой функцию пяти переменных

$$a(\lambda_i) = \chi(\lambda_i) = f_0[D(\lambda_i), \lambda_i, \rho, S_{\text{ф}}, V_{\text{пр}}], \quad (2)$$

где ρ — коэффициент отражения чистого фильтра, $S_{\text{ф}}$ — площадь фильтра (в см⁻²), $V_{\text{пр}}$ — объем пробы (в дм⁻³), χ — устаревшее обозначение показателя поглощения, использованное в упомянутой работе.

Были рассчитаны показатели поглощения света всей взвесью — $a_{\text{взв}}(\lambda_i)$, органическим веществом — $a_{\text{воб}}(\lambda_i)$ и минеральной составляющей — $a_{\text{вмб}}(\lambda_i)$:

$$\begin{aligned} a_{\text{взв}}(\lambda_i) &= a_{\text{фито}}(\lambda_i) + a_{\text{детр}}(\lambda_i) + \\ &+ a_{\text{вмб}}(\lambda_i) = a_{\text{воб}}(\lambda_i) + a_{\text{вмб}}(\lambda_i), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} a_{\text{воб}}(\lambda_i) &= f_0 [D_{\text{воб}}(\lambda_i), \lambda_i, \rho, S_{\text{ф}}, V_{\text{пр}}], \\ a_{\text{вмб}}(\lambda_i) &= f_0 [D_{\text{вмб}}(\lambda_i), \lambda_i, \rho, S_{\text{ф}}, V_{\text{пр}}]. \end{aligned}$$

Показатели $a_{\text{фито}}(\lambda_i)$ и $a_{\text{детр}}(\lambda_i)$, как об этом уже говорилось, по отдельности не определялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение концентрации взвешенного минерального вещества. Для выявления связи между спектральными показателями поглощения света взвешенным минеральным веществом и его концентрациями были построены графики в линейных и логарифмических координатах.

В линейных координатах линии регрессии были аппроксимированы следующими выражениями:

$$C_{\text{вмб}} = 0.11 + 71 a_{\text{вмб}}(750) \quad (r = 0.97) \quad (4)$$

и

$$C_{\text{вмб}} = 0.37 + 30 [a_{\text{вмб}}(750)] + 122 [a_{\text{вмб}}(750)]^2. \quad (5)$$

На рис. 2а показаны восемь графиков, которые иллюстрируют наличие связи между логарифмами названных величин. График регрессии, относящийся ко всему массиву данных, описывается следующим уравнением (в скобках указаны величины стандартных отклонений, характеризующие разброс значений для различных акваторий):

$$\begin{aligned} \lg(C_{\text{вмб}}) &= 1.28(\pm 0.31) + 0.66(\pm 0.11) \times \\ &\times \lg[a_{\text{вмб}}(750)] \quad (r = 0.88 \pm 0.1). \end{aligned} \quad (6)$$

Зависимость случайной погрешности определения концентрации взвешенного минерального вещества от ее средних значений показана на рис. 3. Если в соответствующем масштабе наложить разброс точек, показанный на этом рисунке, на график, изображенный на рис. 2а, то окажется, что подавляющее большинство точек рис. 2а попадет в зону случайных отклонений величин концентраций $C_{\text{вмб}}$ (рис. 2б). Это означает, что отклонения значений $C_{\text{вмб}}$ на рис. 2а в основном определяются случайными погрешностями их определения и поэтому корреляцию между величинами $C_{\text{вмб}}$ и $a_{\text{вмб}}(750)$ можно считать более сильной по сравнению с представленной на рис. 2а.

Был проведен сравнительный анализ погрешностей расчета концентраций $C_{\text{вмб}}$ по трем уравнениям (4, 5 и 6). С этой целью были проанализированы относительные отклонения величин concentra-

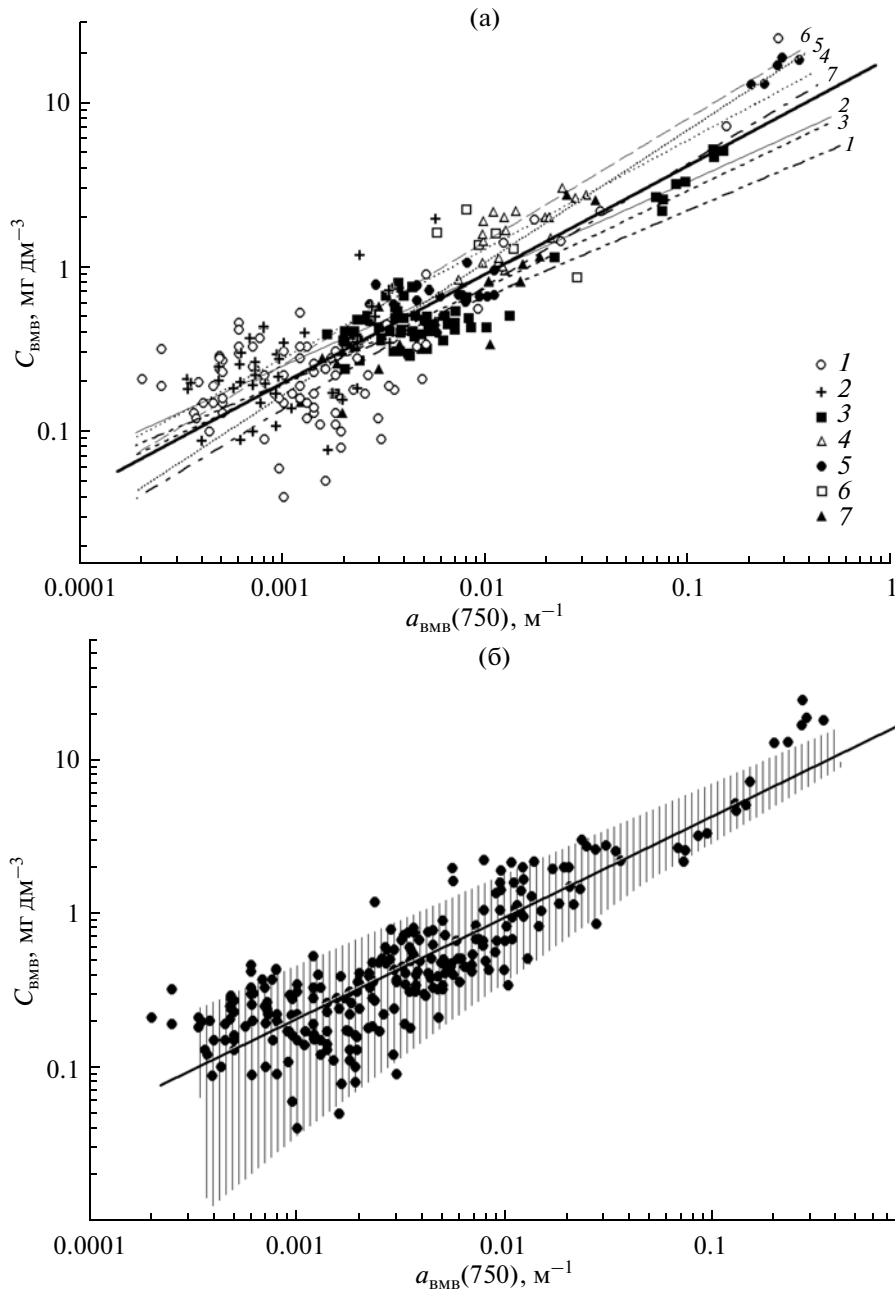


Рис. 2. Связь между спектральным показателем поглощения взвешенного минерального вещества на длине волны 750 нм – $a_{\text{BMB}}(750)$ и концентрацией этого вещества C_{BMB} : (а): 1 – Атлантика, 2 – Южный океан, 3 – Белое море, 4 – Черное море, 5 – Карское море, 2007 г., 6 – Аральское море, 7 – Карское море, 2011 г.; (б) – зона разброса точек (рис. 3) из-за случайной погрешности определения C_{BMB} (заштрихована вертикальными линиями).

ций, рассчитанных по этим уравнениям, от измеренных. Величины этих отклонений, характеризующие постоянную составляющую погрешности расчетов, в среднем оказались равными –7, +4 и –4% соответственно.

Важным параметром, характеризующим оптические свойства взвешенного минерального вещества, является его удельный спектральный показа-

тель поглощения света – $a_{\text{BMB}}^*(750)$, определяемый по формуле

$$a_{\text{BMB}}^*(750) = a_{\text{BMB}}(750) / C_{\text{BMB}} \quad (7)$$

В монографии [7] приведен диапазон изменчивости этого параметра 0.002–0.016 м² г⁻¹. По нашим измерениям его среднее значение, равное 0.01, расположено в границах указанного диапазона, но полученные нами экстремальные величины выходят

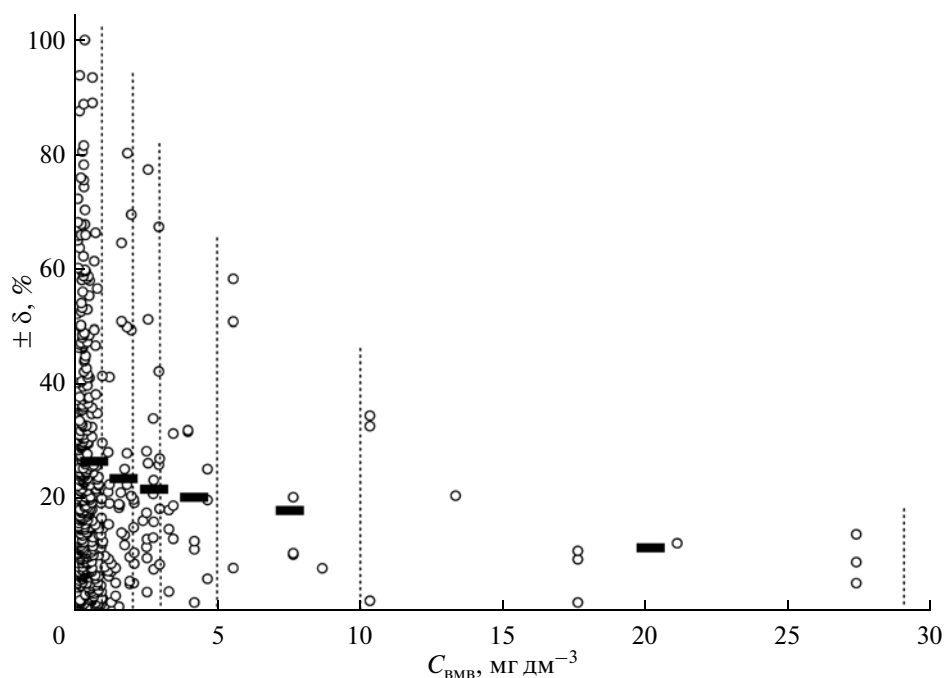


Рис. 3. Зависимость случайной погрешности определения концентрации взвешенного минерального вещества ($\pm\delta$, %) от средних значений этой концентрации — $C_{\text{ВМВ}}$. Черные прямоугольники — средние значения погрешности для интервалов, выделенных пунктиром.

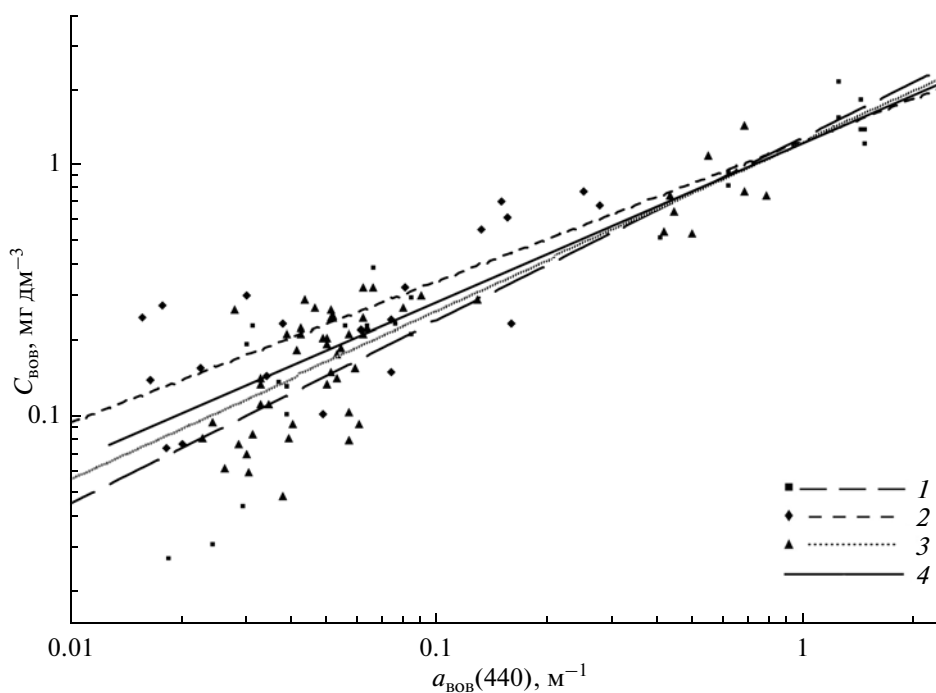


Рис. 4. Связь между спектральным показателем поглощения света взвешенным органическим веществом — $a_{\text{ВОВ}}(440)$ и концентрацией этого вещества — $C_{\text{ВОВ}}$: 1 — 54- и 2 — 59-й рейсы НИС “Акад. Мстислав Келдыш” в Карское море, 3 — 71-й рейс НИС “Профессор Штокман” в Белое море, 4 — объединено для всех трех рейсов.

за них. Данное отличие, по-видимому, можно объяснить тем, что обзор, приведенный в работе [7], составлен для относительно небольшого разнообразия типов взвешенного минерального вещества.

Изменчивость данного удельного показателя поглощения, который определяет пропорциональность между величинами $a_{\text{ВМВ}}(750)$ и $C_{\text{ВМВ}}$, непосредственно влияет на случайную составляющую по-

грешности расчета $C_{\text{ВМВ}}$. Вариации углов наклона линий регрессии (рис. 2а) вызываются различиями в составе взвешенных частиц минерального происхождения в водах разных акваторий.

Определение концентрации взвешенного органического вещества. Сопоставление концентраций взвешенного органического вещества (1) со спектральными показателями поглощения $a_{\text{ВОВ}}(440)$ (2) показало, что между их величинами, а также между их логарифмами существует связь, которую можно представить уравнениями:

$$C_{\text{ВОВ}} = 0.15 + 1.06 a_{\text{ВОВ}}(440), \quad (8)$$

$$\lg[C_{\text{ВОВ}}] = 0.088(\pm 0.07) + 0.65(\pm 0.15) \lg[a_{\text{ВОВ}}(440)], \quad (9)$$

где $a_{\text{ВОВ}}(440) = a_{\text{ВЗВ}}(440) - a_{\text{ВМВ}}(440)$ (рис. 1 и ф-ла 2). В формуле (9) в скобках указаны стандартные отклонения.

Связь между величинами $\lg[a_{\text{ВОВ}}(440)]$ и $\lg[C_{\text{ВОВ}}]$ графически представлена на рис. 4, где изображены 4 линии регрессии, построенные по материалам трех экспедиций и для объединенного массива данных.

Для сравнительного анализа погрешностей расчета концентраций $C_{\text{ВОВ}}$ по двум уравнениям (8) и (9) были проанализированы относительные отклонения величин концентраций, рассчитанных по этим уравнениям, от измеренных величин. Средние значения этих отклонений, характеризующие постоянную составляющую погрешности расчетов, оказались равными +7 и -4%.

Случайная погрешность расчета концентраций $C_{\text{ВОВ}}$ является следствием, главным образом, непостоянства состава фитопланктона и детрита, от которого непосредственно зависит изменчивость значений удельного показателя поглощения $a_{\text{ВОВ}}^*(440)$. Кроме того, дополнительная и неопределенная погрешность возникает из-за предположения о том, что спектр оптической плотности взвешенного минерального вещества в видимой области - $a_{\text{ВМВ}}(\lambda)$ неселективен (рис. 1), как об этом свидетельствуют данные из работы [8]. Однако по результатам исследований, проведенных в работе [7], во многих случаях поглощение в синей области указанного спектра - $D(440)$ может быть выше, чем в красной - $D(750)$. В таких случаях величины $C_{\text{ВОВ}}$, рассчитанные по нашему алгоритму, будут завышены, что приведет к завышению случайной составляющей погрешности. Суммарная погрешность расчета $C_{\text{ВОВ}}$ в графическом виде представлена на рис. 5.

Следует заметить, что формулы, аналогичные (4) - (6), (8) и (9), были нами получены ранее и опубликованы в тезисах [4]. В настоящей работе был использован существенно больший массив данных, что позволило уточнить прежние эмпирические уравнения.

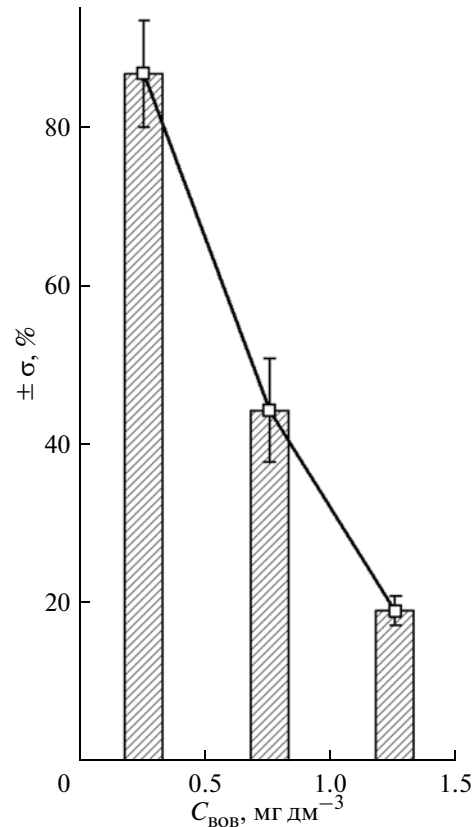


Рис. 5. Зависимость случайной погрешности δ при расчете концентрации взвешенного органического вещества $C_{\text{ВОВ}}$ по данным оптических измерений. Квадраты - средние значения, вертикальные линии - стандартная погрешность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод о возможности расчета концентраций минеральной взвеси $C_{\text{ВМВ}}$ и взвешенного органического вещества $C_{\text{ВОВ}}$ в единицах массы (мг/дм³) по данным оптических измерений, а именно - по спектральным показателям поглощения света на длинах волн 440 и 750 нм. По эмпирически полученным уравнениям регрессии можно с приемлемой точностью рассчитывать концентрации указанных компонентов морской взвеси в широком диапазоне их величин и в разных типах вод.

Для подтверждения обоснованности нашего вывода на рис. 6 и 7 приведены примеры карт распределения $C_{\text{ВМВ}}$ и $C_{\text{ВОВ}}$, построенных с использованием указанных уравнений. На этих картах четко выделяются зоны с повышенными концентрациями взвешенных минеральных и органических веществ, по

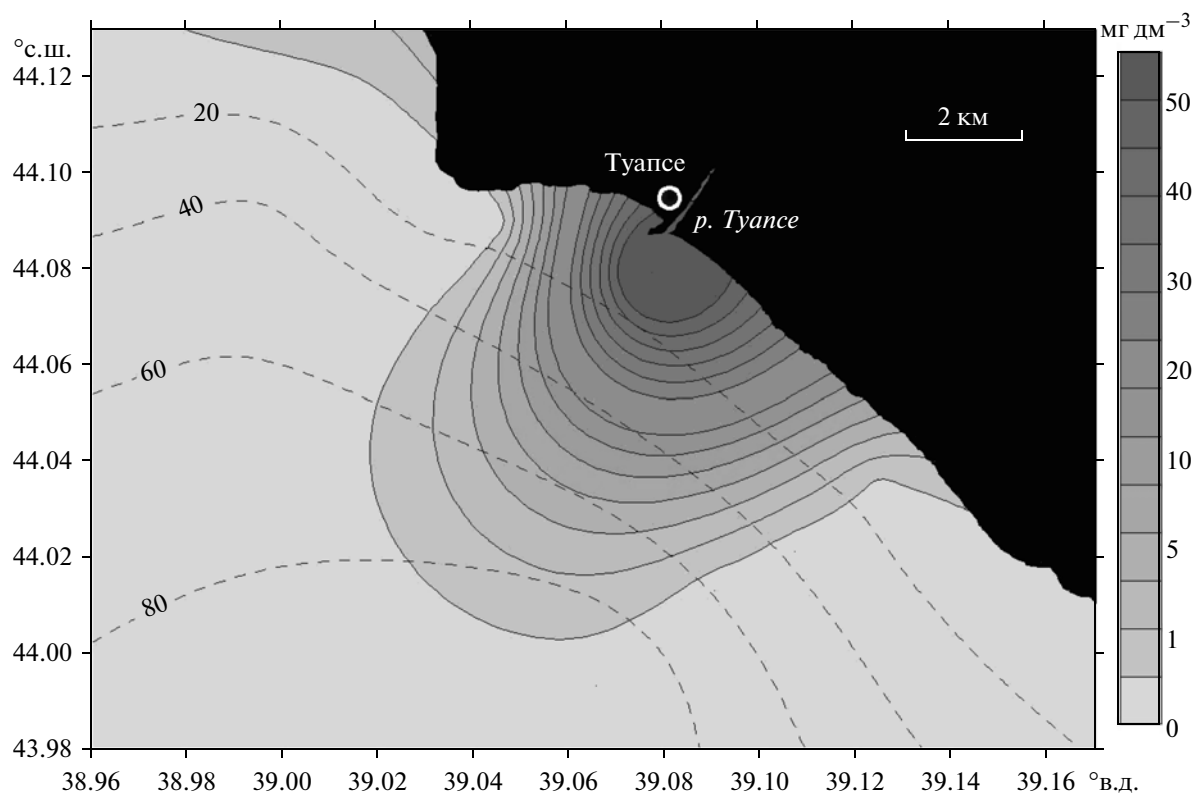


Рис. 6. Распределение концентрации взвешенного минерального вещества $c_{\text{ВМВ}}$ в поверхностном слое Черного моря в приустьевом районе р. Туапсе в мае 2008 г. Пунктир – изобаты.

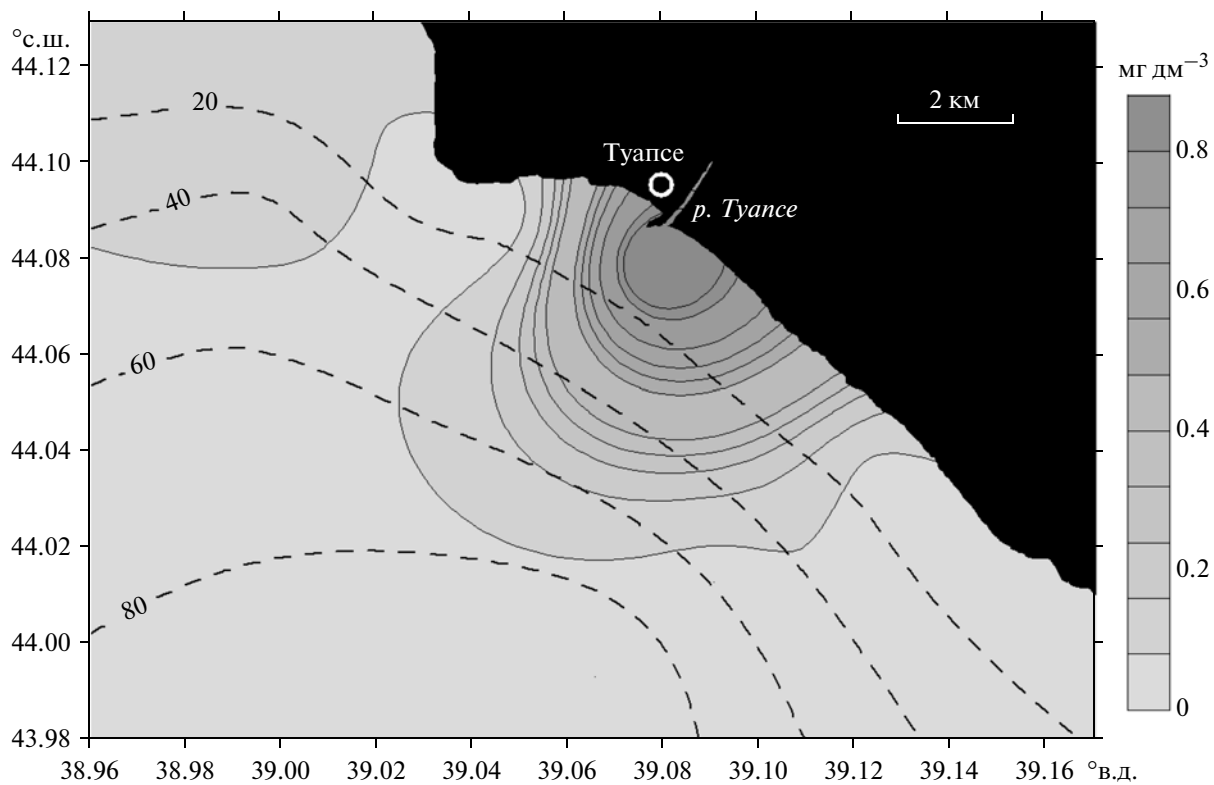


Рис. 7. Распределение концентрации взвешенного органического вещества $c_{\text{ВОВ}}$ в поверхностном слое Черного моря в приустьевом районе р. Туапсе в мае 2008 г. Пунктир – изобаты.

которым можно оценить размеры и конфигурацию речного плюма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев Н.А., Пересыпкин В.И., Поняев М.С.* Органический углерод воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков западной части Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 748–757.
2. *Коновалов Б.В.* Некоторые особенности спектрального поглощения взвеси морской воды // *Оптические методы изучения океанов и внутренних водоемов*. Новосибирск: Наука, 1979. С. 58–65.
3. *Коновалов Б.В.* Определение показателя поглощения света компонентами sestона по спектру поглощения его осадка на мембранном фильтре // *Океанология*. 1992. Т. 32. № 3. С. 588–593.
4. *Коновалов Б.В., Кравчишина М.Д., Беляев Н.А., Новигатский А.Н.* Спектральный анализ морской взвеси — альтернатива традиционным методам ее определения при экологическом мониторинге // *Сб. трудов XII межд. конф. Экосистемы, организмы, инновации / Eds. Ostroumov S.A. et al. Ecological Studies, Hazards, Solutions*. М.: МГУ, 2010. V. 16. С. 17.
5. *Рвачев В.П., Сахновский М.Ю.* Использование интегрального фотометра для определения оптических свойств объектов с произвольными индикатрисами рассеяния // *Журн. прикл. спектр.* 1966. Т. 4. № 2. С. 172–178.
6. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
7. *Wozniak B., Dera J.* Light Absorption in Sea Water. New York: Springer, 2007. 454 p.
8. *Yentch C.S.* Measurement of visible light absorption by particulate matter in the ocean // *Limnol. and Oceanogr.* 1962. V. 7. № 2. P. 207–217.

Determination of Concentration of Mineral Suspension and Weighed Organic Substance Based on Their Spectral Absorption

B. V. Konovalov, M. D. Kravchishina, N. A. Belyaev, A. N. Novigatsky

A method to determine the concentrations of the major components of suspended matter of the sea water: suspended mineral (C_{pim}) and organic (C_{pom}) substances is suggested. The values of C_{pim} and C_{pom} are calculated according to the optical measurements of the spectral characteristics of light absorption $a_{\text{pom}}(440)$ and $a_{\text{pim}}(750)$ using empirical equations. Equations obtained by comparing the concentrations of suspended solids, measured using the direct components (weight) method and the spectral values of the optical density of suspended matter, precipitated on membrane filters. The materials used in the work, are typical for the coastal waters of inland and marginal seas and the waters of the open ocean and cover a range of concentrations of C_{pim} of almost three orders of magnitude, and concentrations of C_{pom} of two decimal orders of magnitude.