

УДК 543.423

doi:10.21685/2072-3040-2021-1-9

Разработка метода лазерной искровой спектроскопии для задач геологоразведки и экологического мониторинга водных сред в режиме реального времени

**Д. Ю. Прошенко¹, С. С. Голик², А. Ю. Майор³,
А. А. Ильин⁴, А. В. Боровский⁵, О. А. Букин⁶**

^{1,2,3,4,5,6}Дальневосточный федеральный университет,
остров Русский, Приморский край, Россия

^{1,2,3,4}Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

¹dima.prsk@mail.ru, ²golik_s@mail.ru, ³mayor@iacp.dvo.ru,
⁴ilyin@iacp.dvo.ru, ⁵ifitfizik@gmail.com, ⁶o_bukin@mail.ru

Аннотация. *Актуальность и цели.* Освоение ресурсов континентального шельфа в настоящее время является приоритетной задачей. Одновременно важным аспектом остается обеспечение экологической безопасности морских акваторий. В данной связи являются актуальными разработка и создание роботизированных систем, оснащенных специализированными комплексами, способными решать широкий функциональный спектр подводных работ. Цель данной работы заключалась в создании аппаратно-программного комплекса на основе метода лазерной искровой спектроскопии с возможностью его интеграции на телеуправляемый подводный аппарат обследовательского класса для проведения измерений элементного состава морской воды и донных пород в режиме *In Situ*. *Материалы и методы.* Анализ элементного состава морской воды и проб грунта производился с помощью метода лазерной искровой спектроскопии. В качестве источника возбуждения лазерной плазмы использовался двухимпульсный лазер Nd:YAG с диодной накачкой DF-251 (SOL Instruments). *Результаты.* Разработан экспериментальный образец аппаратно-программного комплекса подводного спектрометра на основе метода лазерной искровой спектроскопии с возможностью его интеграции на существующие телеуправляемые необитаемые подводные аппараты обследовательского класса. Проведены лабораторные эксперименты по определению химического состава пробы морской воды. Показана возможность применения представленного аппаратно-программного комплекса в задачах экологического мониторинга морских акваторий и геологоразведки. *Выводы.* Полученные лабораторные результаты позволяют утверждать, что разработанный аппаратно-программный комплекс является перспективным решением для применения в задачах экологического мониторинга морских акваторий и геологоразведки.

Ключевые слова: спектроскопия, лазерная искровая спектроскопия, плазма, экологический мониторинг, геологоразведка

Финансирование: исследование поддержано проектом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003.

Для цитирования: Прощенко Д. Ю., Голик С. С., Майор А. Ю., Ильин А. А., Боровский А. В., Букин О. А. Разработка метода лазерной искровой спектроскопии для задач геологоразведки и экологического мониторинга водных сред в режиме реального времени // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2021. № 1. С. 112–119. doi:10.21685/2072-3040-2021-1-9

Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for the issues of geological exploration and ecological monitoring of aquatic environments in real time

**D.Yu. Proshchenko¹, S.S. Golik², A.Yu. Mayor³,
A.A. Il'in⁴, A.V. Borovskiy⁵, O.A. Bukin⁶**

^{1,2,3,4,5,6}Far Eastern Federal University, Russky Island, Primorsky Kray, Russia

^{1,2,3,4}Institute of Automation and Control Processes

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

¹dima.prsk@mail.ru, ²golik_s@mail.ru, ³mayor@iacp.dvo.ru,

⁴ilyin@iacp.dvo.ru, ⁵ifitfizik@gmail.com, ⁶o_bukin@mail.ru

Abstract. *Background.* Currently, the priority task is to develop the resources of the continental shelf. At the same time, ensuring the environmental safety of marine areas remains an important aspect. In this regard, the development and creation of robotic systems equipped with specialized complexes capable of solving a wide functional range of underwater operations is relevant. The purpose of this work is to create a hardware and software complex based on the method of laser-induced breakdown spectroscopy with the possibility of integrating it into a remotely operated underwater vehicle of the survey class for measuring the elemental composition of seawater and bottom rocks in the *In Situ* mode. *Materials and methods.* The analysis of the elemental composition of seawater and soil samples was carried out using the laser-induced breakdown spectroscopy method. A two-pulse diode-pumped Nd: YAG laser DF-251 (SOL Instruments) was used as a source of laser plasma excitation. *Results.* An experimental hardware and software complex of an underwater spectrometer based on the method of laser-induced breakdown spectroscopy with the possibility of integrating it into existing remotely operated underwater vehicle (ROV) of the inspection class has been developed. Laboratory experiments were carried out to determine the chemical composition of a seawater sample. The possibility of using the presented hardware and software complex in the tasks of environmental monitoring of sea areas and geological exploration is shown. *Conclusions.* The obtained laboratory results make it possible to assert that the developed hardware and software complex is a promising solution for application in the problems of environmental monitoring of sea areas and geological exploration.

Keywords: spectroscopy, laser induced breakdown spectroscopy, plasma, environmental monitoring, geological exploration

Acknowledgments: the research was supported by the project of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation FZNS-2020-0003 No. 0657-2020-0003.

For citation: Proshchenko D.Yu., Golik S.S., Mayor A.Yu., Il'in A.A., Borovskiy A.V., Bukin O.A. Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for the issues of geological exploration and ecological monitoring of aquatic environments in real time. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki = University proceedings. Volga region. Physical and mathematical sciences.* 2021;1:112–119. (In Russ.). doi:10.21685/2072-3040-2021-1-9

Введение

В настоящее время постоянно увеличивающиеся темпы добычи полезных ископаемых на морском шельфе обуславливают поиск новых технических решений в области задач, связанных с геологоразведкой. В свою очередь особенно остро стоит вопрос экологической безопасности морских акваторий в связи с постоянно возрастающим негативным воздействием различных антропогенных факторов. Для оперативного предотвращения пагубных последствий необходимо своевременно проводить оценку критических нагрузок и изучение ассимиляционной емкости морских экосистем. Для этих целей являются актуальными разработка и создание роботизированных систем, оснащенных специализированными аппаратно-программными комплексами (АПК), способными проводить широкий функциональный спектр подводных работ. В качестве перспективного метода, позволяющего решать задачи в области геологоразведки и экологического мониторинга морских акваторий, может выступать метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС), основанный на принципах генерации лазерной плазмы как источника возбуждения атомных и молекулярных эмиссионных спектров. Метод ЛИС получил широкое распространение в лабораторных приложениях и натурных исследованиях как в условиях земной атмосферы, так и на космических аппаратах. На данный момент он применяется практически во всех областях, где необходимо оперативное и точное определение химического состава различных объектов: элементный анализ жидкостей, газов, аэрозолей и твердых тел; обнаружение следовых компонент загрязнителей воды, почвы и воздуха; видовой отбор биологических материалов, включая семена и бактерии; обнаружение взрывчатых веществ, а также компонент химического и биологического оружия, ядерных отходов [1]. С помощью модуля ChemCam, разработанного специально для космического аппарата Curiosity, были получены спектрометрические измерения, на основании которых были получены данные о наличии следов воды на поверхности Марса [2].

Несмотря на то, что работы по использованию метода ЛИС для анализа веществ начались достаточно давно [3], исследования, посвященные разработке метода для его использования в анализе морской подводной среды активно продолжают и в настоящее время [4]. Для непосредственной реализации измерений химического анализа в подводных условиях возникает ряд существенных ограничивающих факторов [5].

Несмотря на это, например, в результате накопленного опыта группой специалистов Токийского университета был создан подводный измерительный комплекс ChemiCam (Chemical Camera) второго поколения [6]. ChemiCam – это устройство ЛИС (в англоязычной литературе – LIBS), разработанное Университетом Токио, Япония. Устройство обладает уникальной способностью выполнять в режиме *in situ* многоэлементный химический анализ как жидкостей, так и месторождений полезных ископаемых в океане на глубинах до 3000 м. Этот комплекс имеет два режима работы. В первом режиме лазер фокусируется непосредственно через линзу, установленную на крышке основного корпуса, и производятся спектроскопические измерения состава морской воды. Во втором режиме лазер излучается через волоконно-оптический кабель длиной 4 м и фокусируется с помощью оптической головки, которая может удерживаться манипулятором ROV. Эта установка исполь-

зается для проведения спектроскопических измерений месторождений полезных ископаемых. Натурные испытания по изучению химического состава морской воды и минеральных отложений были проведены в акваториях Японского моря на глубинах свыше 1000 м. Данные исследования продемонстрировали эффективность использования метода ЛИС для непосредственного бесконтактного исследования химического состава различных подводных объектов и хорошо согласовались с ранее полученными результатами. Данные обстоятельства позволяют говорить о благоприятной перспективе применения ЛИС-спектрометров в задачах геологоразведочных работ.

В свою очередь общим недостатком вышеперечисленных измерительных комплексов является необходимость применения подводных аппаратов-носителей рабочего класса, что делает эти системы малодоступными в широком практическом использовании за счет высокой стоимости, больших размеров и уникальности используемой аппаратуры. Также эти АПК разработаны для непосредственного управления специально обученным оператором, а вся окончательная постобработка полученных данных выполняется непосредственно после передачи ее на поверхность, что существенно снижает оперативность проведения измерений и ограничивает возможности существующих решений. В этой связи дальнейший тренд технических разработок в области подводных исследований должен быть направлен на создание аппаратно-программных комплексов с возможностью их интеграции на существующие телеуправляемые или автономные аппараты обследовательского класса. В данной статье представлен разработанный подводный аппаратно-программный комплекс ЛИС-спектрометра с возможностью установки на телеуправляемые необитаемые подводные аппараты (ТНПА) обследовательского класса.

1. Экспериментальная установка

Функциональная схема спектрометра и сам комплекс в сборе представлены на рис. 1.

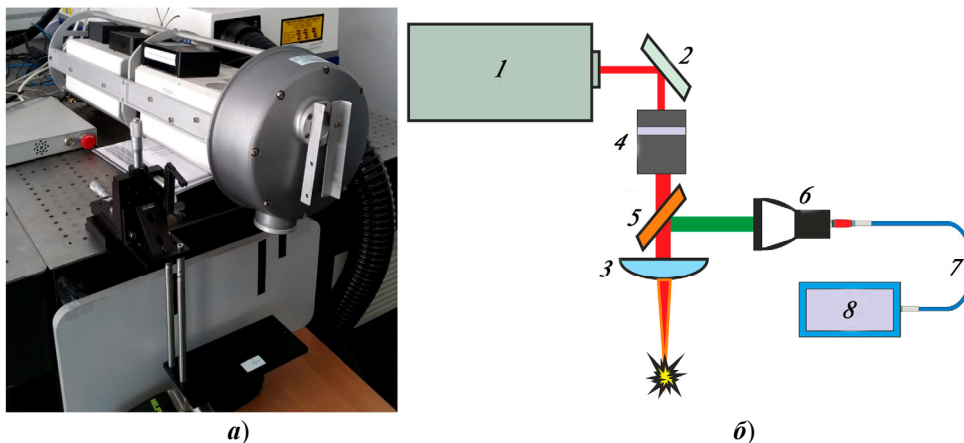


Рис. 1. АПК в сборе (а); схема подводного ЛИС-спектрометра (б)

Излучение на длине волны 1064 нм генерируется с помощью двухимпульсного лазера Nd:YAG с диодной накачкой DF-251 (SOL Instruments) /

с энергией импульса в каждом резонаторе 50 мДж. Лазер был специально разработан для использования в ЛИС-спектрометре на подводном аппарате, он позволяет осуществлять двухимпульсную схему возбуждения с шагом регулировки задержки между импульсами до 1 мкс. Частота следования импульсов может варьироваться от 1 до 20 Гц. Лазерные импульсы направляются на оптическую схему вывода излучения с помощью поворотного зеркала Thorlabs NB1-K14 2. Для фокусировки излучения в окружающую среду используется просветленная линза с фокусным расстоянием 50 мм Thorlabs LA4380-YAG 3. Для повышения контрастности эмиссионных линий перед линзой установлен коллиматор Thorlabs BE02-1064 4, на выходе которого формируется коллимированный лазерный пучок диаметром порядка 6 мм. Использование коллиматора позволяет снизить вероятность возникновения пробоя в оптических элементах схемы вывода излучения в окружающую среду, а также для увеличения интенсивностей эмиссионных линий химических элементов и, следовательно, улучшения пределов обнаружения используемого метода [7]. Для регистрации сигнала лазерной плазмы в оптическом диапазоне длин волн используется дихроичная пластина FF872-Di01-25x36x2.0 (Semrock) 5. Излучение в диапазоне длин волн 250–700 нм выделяется на входе коллиматора с помощью фильтра KG5 (на рис. 1 не показан) и далее с помощью коллиматора 6 и оптического световода 7 направляется в малогабаритный спектрометр Ocean Optics Maya 2000 Pro 8.

2. Результаты и обсуждение

Полученные спектры ЛИС в лабораторных условиях в объеме морской воды на границе вода–грунт представлены на рис. 2.

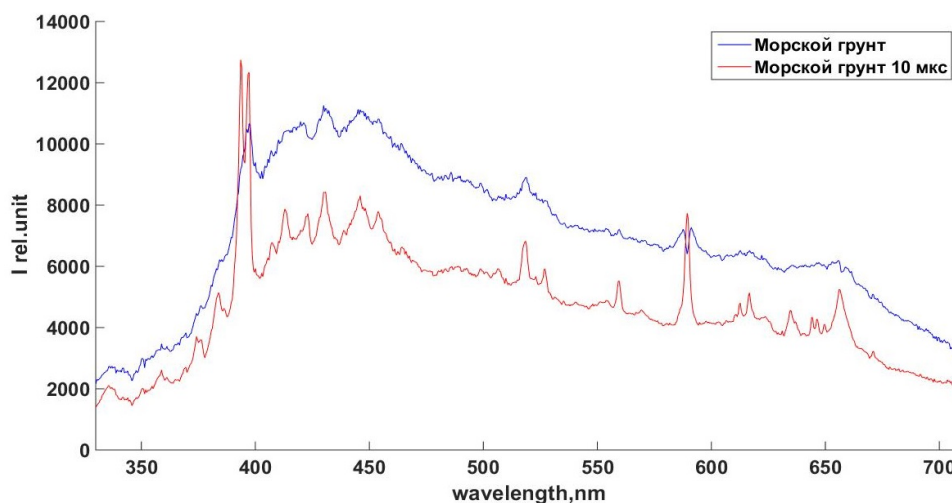


Рис. 2. Спектры ЛИС на границе морская вода–грунт

Согласно полученным результатам использование метода задержек между импульсами (рис. 2, синяя линия – два импульса без задержек относительно друг друга, суммарная энергия после фокусирующей линзы 90 мДж; красная линия – задержка между двумя импульсами – 10 мкс, энергия 45+45 мДж) приводит к снижению сплошного спектра лазерной плазмы и увеличению контрастности эмиссионных линий. Это обусловлено формиро-

ванием первым импульсом газового пузыря в объеме морской среды, в который с определенной задержкой фокусируется второй импульс, что в итоге позволяет реализовать механизмы, подобные ЛИС в атмосферных условиях. Расшифровка полученных спектров представлена в табл. 1.

Таблица 1

Граница морская вода–грунт

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Mg I	383,8	Mg I / Ca I	518,4/518,9
Ca II	393,4	Ca I	527
Ca II	396,8	Ca I	558,9
Sr I	407,8	Na	588,9
Ca I	413,8	Ca I	612,2
Ca I	422,6	Ca I	616,6
Ca I	430,8	Ca I	636,2
Ca I	445,5	Ca I	643,9
Ca I	452,7	H _a	656

Заключение

Полученные лабораторные результаты позволяют утверждать, что разработанный аппаратно-программный комплекс является перспективным решением для применения в задачах экологического мониторинга морских акваторий и геологоразведки.

Список литературы

1. Hahn D. W., Omenetto N. Review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review challenging issues within the analytical plasma community // *Applied spectroscopy*. 2010. Vol. 64, № 12. P. 335A–366A.
2. Martínez G. M., Renno N. O. Water and brines on Mars: current evidence and implications for MSL // *Space Science Reviews*. 2013. Vol. 175, № 1–4. P. 29–51.
3. Damon E. K., Tomlinson R. G. Observation of ionization of gases by a ruby laser // *Applied Optics*. 1963. Vol. 2. C. 546–547.
4. Tian Y., Hou S., Wang L., Duan X., Xue B., Lu Y. CaOH Molecular Emissions in Underwater Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Spatial–Temporal Characteristics and Analytical Performances // *Analytical chemistry*. 2019. Vol. 91, № 21. P. 13970–13977.
5. Sakka T., Takatani K., Ogata Y. H., Mabuchi M. Laser ablation at the solid – liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms // *Journal of Physics D : Applied Physics*. 2001. Vol. 35, № 1. P. 65.
6. Thornton B., Takahashi T., Sato T. Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2015. Vol. 95. P. 20–36.
7. Golik S. S., Ilyin A. A., Kolesnikov A. V. The influence of laser focusing on the intensity of spectral lines in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of liquids // *Technical Physics Letters*. 2013. Vol. 39, № 8. P. 702–704.

References

1. Hahn D.W., Omenetto N. Review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review challenging is-

- sues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*. 2010;64(12): 335A–366A.
2. Martínez G.M., Renno N.O. Water and brines on Mars: current evidence and implications for MSL. *Space Science Reviews*. 2013;175(1–4):29–51.
 3. Damon E.K., Tomlinson R.G. Observation of ionization of gases by a ruby laser. *Applied Optics*. 1963;2:546–547.
 4. Tian Y., Hou S., Wang L., Duan X., Xue B., Lu Y. CaOH Molecular Emissions in Underwater Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Spatial–Temporal Characteristics and Analytical Performances. *Analytical chemistry*. 2019;91(21):13970–13977.
 5. Sakka T., Takatani K., Ogata Y.H., Mabuchi M. Laser ablation at the solid – liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001;35(1):65.
 6. Thornton B., Takahashi T., Sato T. Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2015;95:20–36.
 7. Golik S.S., Ilyin A.A., Kolesnikov A.V. The influence of laser focusing on the intensity of spectral lines in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of liquids. *Technical Physics Letters*. 2013;39(8):702–704.

Информация об авторах / Information about the authors

Дмитрий Юрьевич Проценко

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10); инженер-программист, Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (Россия, г. Владивосток, ул. Радио, 5)

E-mail: dima.prsk@mail.ru

Dmitriy Yu. Proshchenko

Candidate of physical and mathematical sciences, senior staff scientist, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia); programming engineer, Institute of Automation and Control Processes of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences (5 Radio street, Vladivostok, Russia)

Сергей Сергеевич Голик

кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10); старший научный сотрудник, Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (Россия, г. Владивосток, ул. Радио, 5)

E-mail: golik_s@mail.ru

Sergey S. Golik

Candidate of physical and mathematical sciences, leading researcher, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia); senior staff scientist, Institute of Automation and Control Processes of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences (5 Radio street, Vladivostok, Russia)

Александр Юрьевич Майор

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10); ведущий научный сотрудник, Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (Россия, г. Владивосток, ул. Радио, 5)

E-mail: mayor@iacp.dvo.ru

Алексей Анатольевич Ильин

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10); старший научный сотрудник, Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (Россия, г. Владивосток, ул. Радио, 5)

E-mail: ilyin@iacp.dvo.ru

Антон Валерьевич Боровский

аспирант, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10)

E-mail: ifitfizik@gmail.com

Олег Алексеевич Букин

доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный федеральный университет (Россия, Приморский край, остров Русский, поселок Аякс, 10)

E-mail: o_bukin@mail.ru

Aleksandr Yu. Mayor

Doctor of engineering sciences, leading researcher, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia); leading researcher, Institute of Automation and Control Processes of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences (5 Radio street, Vladivostok, Russia)

Aleksey A. Il'in

Candidate of physical and mathematical sciences, leading researcher, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia); senior staff scientist, Institute of Automation and Control Processes of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences (5 Radio street, Vladivostok, Russia)

Anton V. Borovskiy

Postgraduate student, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia)

Oleg A. Bukin

Doctor of physical and mathematical sciences, professor, leading researcher, Far Eastern Federal University (10 Ajax bay, Russian Island, Primorsky Kray, Russia)

Поступила в редакцию / Received 25.11.2020

Поступила после рецензирования и доработки / Revised 15.12.2020

Принята к публикации / Accepted 29.12.2020