

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

doi: 10.51639/2713-0568_2023_3_1_37

УДК 551.510

ГРНТИ 47.35.31

ВАК 1.3.19

Лазерные технологии в организации карбонового полигона «Малая Земля»

* Дьяченко В. В., Сарычев И. А., Вишневецкий С. А.

Новороссийский политехнический институт (филиал) Кубанского государственного технологического университета, 353900, Россия, Новороссийск, ул. К. Маркса, 12

e-mail: * v-v-d@mail.ru

Предложен вариант тестового технологического карбонового полигона, что позволит организовать лидарный мониторинг климатически активных газов на трёх уровнях. Результаты моделирования позволяют подобрать оптимальные параметры лазера и лидара комбинационного рассеяния света для одновременного зондирования в атмосфере всех рассмотренных молекул карбонового цикла на расстояниях зондирования до 50 м. Установлено, что диапазон времени измерений очень широк – от 36 нс до 984 с, что усложняет одновременную запись спектров КРС всех молекул. Однако изменением времени измерения в процессе регистрации лидарных сигналов этого можно добиться в одном лидаре.

Ключевые слова: лидар комбинационного рассеяния света, молекулы климатически активных газов, концентрация, время измерения, расстояние зондирования.

Введение

Карбоновые полигоны – это тестовые площадки на неурбанизированных территориях, где проводят, разрабатывают и испытывают технологии измерения парниковых газов [1]. Главная роль полигона – мониторинг концентраций парниковых газов, прежде всего углекислого газа, метана и закиси азота. Хотя в известном Распоряжении Правительства Российской Федерации № 2979-р, от 22 октября 2021 г. существует значительно более широкий перечень (33 наименования) климатически активных газов (КАГ) с пересчётом их вклада в парниковый эффект через условные углеродные единицы (то есть с оценкой степени влияния одной молекулы каждого вещества). Данный документ целесообразно использовать и при организации мониторинга на карбоновых полигонах, поскольку отдельного перечня КАГ, подлежащих технологическому контролю не существует.

При этом надо учитывать, что многие из этих веществ, преимущественно техногенного происхождения и вдали от источников загрязнения имеют крайне низкие концентрации. Для их мониторинга понадобится большое количество приборов, которым необходимо обеспечить метрологическую сходимость анализов с разных полигонов. Поэтому определение многих КАГ из перечня правительства на карбоновых полигонах задача технически сложная и не актуальная.

Карбоновые полигоны

Цель полигонов – наблюдение за фоновыми характеристиками естественных потоков КАГ в различных биогеоценозах, обладающих неодинаковой устойчивостью, ассимиляционным потенциалом и реакцией на внешнее воздействие [2]. Их особенности определяют эмиссию и секвестрацию КАГ или, образно выражаясь – параметры «дыхания» (атмогеохимию) ландшафта. Ввиду высокого парникового вклада необходимо включить в мониторинг и самые распространенные фреоны, с наибольшим парниковым эффектом (в соответствии с Распоряжением Правительства). К перечню веществ подлежащих мониторингу целесообразно добавить определение паров воды и количества взвешенных частиц. Они играют значительную роль в парниковом эффекте, оценке состояния окружающей среды и помогут определиться с генезисом трудно объяснимых и резких флуктуаций производимых измерений (за счёт осадков, пожаров, извержений вулканов, пыльных бурь и т. д.).

Технологии измерения характеристик естественных газовых потоков разрабатываются достаточно давно в рамках фундаментальных, поисковых и мониторинговых метеорологических исследований. Но до сих пор не сформирован стабильный комплекс приборов, которые могут контролировать «дыхание» ландшафта по широкому перечню КАГ. В настоящий момент, наиболее точными и надёжными признаны измерения методом вихревых ковариаций и с помощью почвенных камер, различных хроматографов и др. Такие измерения хороши для «точечных» оценок потоков, которые характеризуют очень небольшую часть ландшафта, и по узкому перечню КАГ. Когда же нужно измерить суммарный поток парниковых газов целого леса или какой-то существенной площади, лучше пользоваться дистанционными средствами измерений, способными произвести интегральную оценку территории.

Для объективной оценки роли различных геосфер и биогеоценозов в формировании и секвестрации потоков КАГ такие площадки должны иметь до трёх уровней мониторинга. Первый (основной) уровень – установка с сенсорами на высоте 2 м (стандарт Росгидромета).

Второй уровень – в траншее (рядом или даже под первым уровнем) глубиной 50...60 см и длиной не менее 15 м для отслеживания «дыхания» почвы, которая является поставщиком многих газов.

В лесных экосистемах необходим и третий уровень – над кронами деревьев (для определения результирующих параметров «дыхания» всей экосистемы), то есть на вышке высотой 10...30 м.

Таким образом, для лесных биогеоценозов необходимы три уровня наблюдения. В лугово-степных – два. А в аквально-болотных – один.

Другая проблема, заключается в том, что для мониторинга всех КАГ существующими методами необходимо применение нескольких (может быть даже более десятка) приборов. Они построены на разных физических принципах и требуют различных условий размещения и регламентов обслуживания, подготовленности персонала, энергообеспеченности и т. д. Всё это очень усложняет аппаратное оформление карбонового полигона, снижает оперативность измерений и повышает стоимость, как всего комплекта приборов, их монтажа, так и эксплуатации.

С целью комплексного решения данных проблем предлагается использовать возможности лазеров. Лазерные технологии лишены перечисленных выше недостатков и позволяют обеспечить оперативность, хорошее пространственно-временное разрешение и потенциальную возможность определения всех компонентов одним прибором. Этого можно достичь лидаром, использующем метод комбинационного рассеяния света

(КРС) [3–5]. В отличие от метода дифференциального поглощения и рассеяния в ИК области спектра, он не нуждается в подборе источника излучения для зондирования каждой молекулы в отдельности [4]. И может интегрально оценить концентрации всех КАГ на трассе зондирования длиной в десятки и до сотни метров. Это позволит избежать ошибок, свойственных точечным измерениям (за счёт не учтённых локальных флуктуаций различного генезиса). Поэтому, лазерные технологии являются более перспективным методом мониторинга КАГ с уровнем концентраций порядка фоновой и выше [3, 5].

Параметры лидара КРС и молекул КАГ

Для оценки возможности этого, нами было выполнено компьютерное моделирование лидарного уравнения для КРС молекулами КАГ и определены оптимальные параметры такого варианта лидара [6]. В работах [7–9] было предложено лидарное уравнение для КРС газовыми молекулами в атмосфере с учетом конечной ширины лазерной линии, полос КРС исследуемых молекул и аппаратной функции лидара. Уточнение этого решения [8, 9], позволило выполнить оценку возможности лидарных измерений концентраций исследуемых молекул на уровне фоновой и выше в атмосфере на расстояниях зондирования до 100 м в режиме синхронного счёта фотонов для выбора оптимальных параметров лидара. Учёт конечной ширины лазерной линии, соотношения полуширин полос КРС и аппаратной функции лидара позволяют повысить точность решения лидарного уравнения для измерения концентрации исследуемых молекул. В качестве параметра концентрации принято значение предельно-допустимой концентрации (максимально разовой ПДК) [4, 10]. Перечень КАГ и параметры их молекул, использованные в расчетах, приведены в таблице. В третьей колонке таблицы приведены значения количества молекул газа в куб. метре при концентрации газа, равной ПДК.

Рассмотренные газовые молекулы дают основной вклад в карбоновый цикл, с учётом их содержания в атмосфере [11]. Молекула азота нами используется как репер, относительно интенсивности полосы КРС которой и производится нормирование всех результатов измерений концентрации для учета влияния спектрального пропускания атмосферы на трассе зондирования. Содержания N_2 и CO_2 взяты как фоновые в атмосфере. ПДК, частоты собственных колебаний молекул $\tilde{\nu}$ и дифференциальные сечения колебательного комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами ($d\sigma/d\Omega$) взяты из [4, 10, 12–15].

Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света построена как и в [4, 7, 12]. В качестве зондирующего используется излучение лазеров с длинами волн 405, 532 и 785 нм с одинаковой длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе до 1 мДж при частоте следования лазерных импульсов f до 100 кГц [6, 16]. Излучение лазера направляется параллельно оси приёмного телескопа, как и в [4, 16], а излучение комбинационного рассеяния исследуемыми молекулами в атмосфере в направлении назад собирается приёмным телескопом типа Ньютона и фокусируется линзовым объективом в волоконный ввод микроспектрометра типа FSD-8, работающего на линии с персональным компьютером.

Для такого лидара КРС была выполнена компьютерная реконструкция спектра комбинационного рассеяния света всеми молекулами газовой смеси в предположении, что концентрации исследуемых молекул одинаковы и полосы можно описать функцией Гаусса как и в [5]. Реконструкция спектра КРС исследуемыми молекулами с учётом доли молекул из таблицы приводит к спектру КРС, в котором можно наблюдать все 10 полос отдельно [3, 5].

Таблица

Перечень и параметры молекул карбонового цикла

Наименование молекул	ПДК, мг/м ³	ПДК ¹ , мол/м ⁻³	Частота колебаний молекул, $\tilde{\nu}$, см ⁻¹	Дифференциальное сечение колебательного КРС молекул, $(d\sigma/d\Omega) \cdot 10^{30}$ см ²	Углерод-ные единицы
Молекула азота (N ₂)	-	-	2330,7	3,5	-
Диоксид углерода(CO ₂)	-	-	1388	4.2	1
Метан (CH ₄)	7000	2,6 10 ²³	2914	32,2	25
Моноксиддиазота (N ₂ O)	0,4	8·10 ¹⁸	1877	1.5	298
Гексафторид серы (SF ₆)	0,001	4,1·10 ¹⁵	775	12,0	22800
Трифторид азота (NF ₃)	0,2	1,7·10 ¹⁸	1033		17200
ГФУ-23-трифторметан	10.0	8,6 10 ¹⁹	1137		14800
ПФУ-116 – гексафторэтан 138	20,0	8,7·10 ¹⁹	807	7,3	12200
ПФУ-318 октафторциклобутан	20,0	9.6·10 ¹⁸	699	7,5	10300
ПФУ-114 – тетрафторметан	20,0	2.2·10 ¹⁹	908	5,3	7390

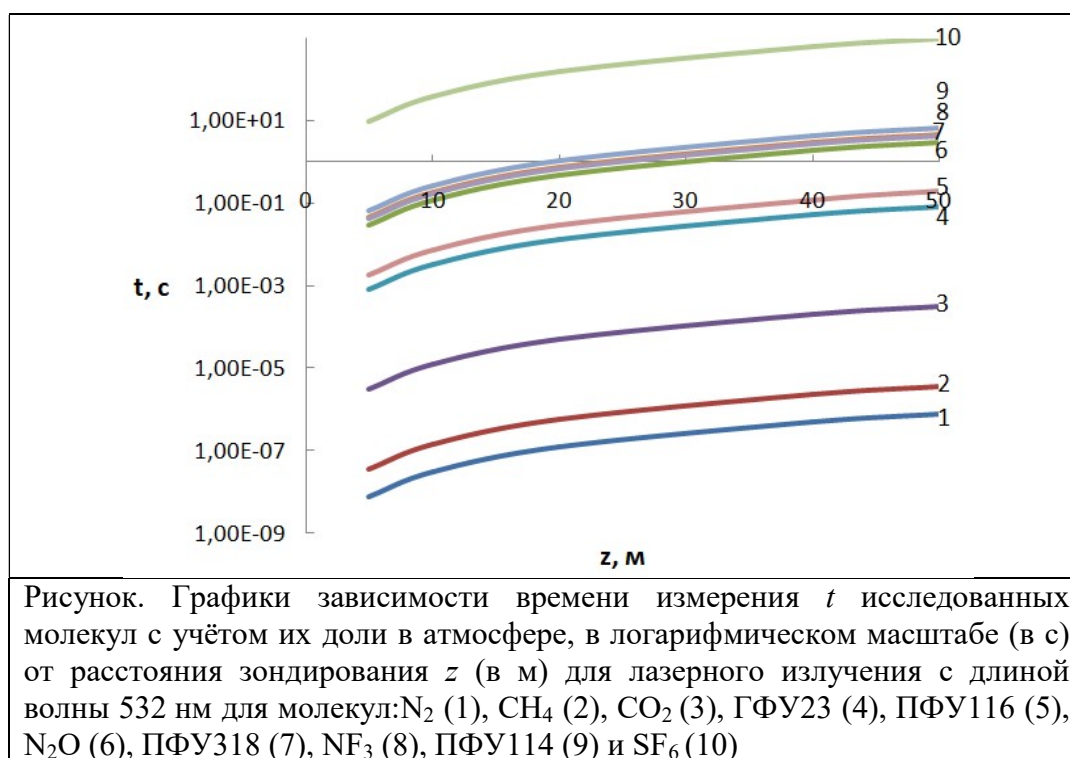
Результаты моделирования и обсуждение

При моделировании рассмотрено однократное КРС и однородная атмосфера [4, 17]. Значения максимумов полос валентных NO, OH, NN, и CO колебаний молекул КАГ собраны в таблице и для этих полос валентных колебаний всех молекул значения дифференциального сечения колебательного КРС на длине волны лазерного излучения 337,1 нм взяты из [12, 14]. Значения дифференциальных сечений КРС $(d\sigma/d\Omega)$ для всех молекул и выбранных длин волн лазерного излучения 405, 532 и 785 нм были определены по данным, измеренным в [4, 12, 14] при комнатной температуре и нормальном давлении на длине волны излучения азотного лазера 337 нм и рассчитаны с учетом зависимости $1/\lambda^4$ для интересующих нас длин волн [4, 13]. Параметры полос КРС исследуемых молекул приведены в работе [6]. Поперечное сечение зеркала приемного телескопа лидара примем 0,12 м², а шаг по расстоянию – 7,5 м для времени одного измерения 50 нс, за которое может быть зарегистрировано 200 фотонов [18].

Следуя логике работ [5–7] и, используя приведенные выше параметры, было выполнено компьютерное моделирование режимов работы лидара КРС для того, чтобы оценить возможности предложенного варианта лидара КРС зондировать молекулы всех указанных выше веществ. Компьютерное моделирование было выполнено на основе лидарного уравнения для КРС [8], используя концентрация исследуемых молекул газов равна величинам, приведенным в третьем столбце таблицы 1. Моделирование выполнено для трёх значений длин волн лазерного излучения 405, 532 и 785 нм с частотой следования лазерных импульсов 100 кГц, с энергией в импульсе 1 мДж и диапазона расстояния

зондирования от 5 до 50 м. Результаты для молекул CO_2 в качестве примера дают зависимости времени измерения t от расстояния зондирования z для трех длин волн, причем увеличение времени измерения получено в ряду длин волн лазерного излучения 405–532–785 нм. При этом время измерения на длине волны 532 нм на расстоянии 50 м нарастает с 3,2 мкс до 320 мкс, т. е. на два порядка, также как на двух других длинах волн. Кроме того, время измерения t убывает обратно пропорционально концентрации исследуемых молекул и растёт примерно на порядок с увеличением расстояния зондирования z .

Далее было выполнено моделирование на основе лидарного уравнения для исследуемых молекул с концентрациями равными ПДК, а для молекул азота и углекислого газа взята их фоновая концентрация в атмосфере. Эти значения были рассчитаны по числу Лошмидта $N_L = 2.69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ с учётом их доли в атмосфере. Результаты моделирования времени измерения для длины волн лазерного излучения 532 нм и всех молекул представлены на рисунке.



Наименьшее время измерения закономерно получено для молекул CH_4 и CO_2 , но для CO_2 принято фоновое значение концентрации в воздухе. Для молекулы метана время измерения возрастает с 35,5 нс на расстоянии 5 м до 3,5 мкс – на 50 м. Далее идут молекулы CO_2 , ГФУ23 и ПФУ116, для которых максимальные значения времени измерения на 50 м составили 320 мкс, 85,3 мс и 190 мс. Для молекулы N_2O это значение ещё больше – 3,1 с.

Для молекул ПФУ318 и NF_3 получены следующие результаты – 4,46 с и 4,73 с, поэтому кривые 7 и 8 почти совпали. А для молекулы ПФУ114 время измерения уже 6,57 с. И последняя в этом ряду молекула SF_6 , для измерения которой требуется время порядка 984 с из-за очень низкого значения ПДК. Для неё необходимо использовать частоту следования лазерных импульсов порядка 1 или 10 МГц. Кроме изменения величины концентраций исследуемых молекул эти различия связаны со спектральной зависимостью дифференциальных сечений колебательного КРС этих молекул, с коэффициентами

ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительной спектральной чувствительностью фотоприёмника. Очевидно, что уменьшение измеряемой концентрации молекул возможно за счёт увеличения времени измерения – t , частоты следования лазерных импульсов – f или увеличения их энергии – E_0 .

Заключение

Выполненные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

– результаты наших исследований и анализа публикаций позволяют заключить, что можно подобрать оптимальные параметры лазера и лидара КРС для одновременного зондирования в атмосфере всех рассмотренных молекул карбонового цикла на расстояниях зондирования до 50 м;

– диапазон времени измерений очень широк – от 36 нс до 984 с, что усложняет одновременную запись спектров КРС всех молекул, однако этого можно добиться изменением времени измерения в процессе регистрации лидарных сигналов, что доказано экспериментами в [4, 7, 17];

– изменением времени измерения, частоты следования и энергии импульсов лазерного излучения можно достичь снижения величины минимально регистрируемой концентрации исследуемых молекул и увеличения расстояния зондирования.

Полученные результаты позволяют организовать тестовый технологический полигон на территории дендропарка НПИ (филиала) КубГТУ, размещённого на окраине Новороссийска в районе мемориала «Малая Земля». Здесь, на территории 5 га, существуют как лугово-степные, так и лесные биогеоценозы, непосредственно примыкающие к лабораторному корпусу. Таким образом, можно организовать мониторинг КАГ на всех трёх уровнях. Это упрощает размещение, разработку и испытание лидарных технологий измерения концентраций парниковых газов, проведение опытной эксплуатации и совершенствование оборудования.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами, на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. <https://minobrnauki.gov.ru/action/poligony/2021>.
2. Дьяченко В. В., Дьяченко Л. Г., Девисилов В. А. Науки о земле: Уч.– М.:НИЦ ИНФРА, 2019. 345 с.
3. Дьяченко В. В., Шеманин В. Г. // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 10. С. 36–42.
4. Привалов В. Е., Фотиади А. Э., Шеманин В. Г. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы. СПб.: Лань, 2013. 288 с.
5. Privalov V. E., Shemanin V. G. // Optical Memory and Neural Networks. 2018. V. 27. No. 2. P. 120–131.
6. Дьяченко В. В., Шеманин В. Г. // Лазеры. Измерения. Информация. 2022. Т. 2. № 4(8). С. 15–29. <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/article/view/48>
7. Privalov V. E., Shemanin V. G. // Measurement Techniques. 2020. V. 63. No. 7. P. 543–548.

8. Привалов В. Е., Шеманин В. Г. // Известия РАН. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 2. С. 170–180.
9. Привалов В. Е., Шеманин В. Г. // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 9. С. 11–15.
10. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492-17. (с изменениями на 31 мая 2018 года). Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. 51 с.
11. Воробьев А. Е., Дьяченко В. В., Вильчинская О. В., Корчагина А. В. Основы природопользования: экологические, экономические и правовые аспекты. Изд. Феникс, Ростов-на-Дону, 2007. 542 с.
12. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
13. Привалов В. Е., Шеманин В. Г. Параметры лидаров для дистанционного зондирования газовых молекул и аэрозоля в атмосфере. С-Пб.: Балт. ГТУ. 2001. 56 с.
14. Лазерный контроль атмосферы / Под. ред. Э. Д. Хинкли. М.: Мир, 1979. 416 с.
15. Свердлов Л. М., Ковнер М. А. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
16. Dyachenko V. V., Chartiy P. V., Shemanin V. G. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. 272–032003. 6 pp.
17. Донченко В. А., Кабанов М. В., Кауль Б. В. Атмосферная электрооптика. Томск: Изд. НТЛ, 2010. 220 с.
18. Глазов Г. Н. Статистические вопросы зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1987. 308 с.

Laser technologies in the organization of a carbon polygon «Malaya Zemlya»

V. V. Dyachenko, I. A. Sarychev, S. A. Vishnevetsky

*Novorossiysk Polytechnic Institute of Kuban State Technological University
353900, Russia, Novorossiysk, st. K. Marx 20*

A variant of a test technological carbon test site is proposed, which will allow organizing lidar monitoring of climatically active gases at three levels. The simulation results make it possible to choose the optimal parameters of the Raman laser and lidar for simultaneous probing of all considered molecules of the carbon cycle in the atmosphere at probing distances up to 50 m. CRS of all molecules. However, by changing the measurement time during the registration of lidar signals, this can be achieved in one lidar.

Key words: Raman lidar, molecules of climatically active gases, concentration, measurement time, sounding distance.