

基于光学技术的水下气泡探测实验研究

秦华伟¹, 陶辰超¹, 蔡真², 范相会¹

(1. 杭州电子科技大学, 机械电子工程研究所, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学, 海洋学院, 浙江 舟山 316021)

摘要: 热液/冷泉溢出含有硫化氢、甲烷、二氧化碳等化学成分的气泡。实验室模拟海底热液/冷泉资源溢出气泡环境搭建了实验平台, 以甲烷气体为实验气体, 在黑暗环境下用高速光电探测器对气泡后向散射光进行接收, 用拉曼光谱仪实现甲烷气体气泡后向散射光的拉曼检测, 并与计算拉曼光谱比较。由结果可知激光拉曼光谱可以探测到气泡后向散射光, 并识别气泡中含有的气体成分。通过探测气泡成分, 从而判定这些气泡是否来自海底热液/冷泉等甲烷资源溢出。这样的探测方式, 探测准确率高, 缓解探测深度, 同时避免探测设备直接与海底资源直接接触而造成的寿命缩减, 为将来的海洋探测与实际应用打下了良好的基础。

关键词: 甲烷气体; 气泡后向散射光; 光电探测器; 拉曼光谱; 计算拉曼光谱

中图分类号: P736

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2016)06-0119-07

doi: 10.11759/hyxx20151214001

热液/冷泉相关领域的研究越来越引起海洋、生命研究领域科学家的广泛关注。深海热液其突出物理特征在于热液喷口上方形成的热液羽状流^[1], 在部分热液喷口, 伴随有大量的气泡存在, 热液气体成分主要包括硫化氢、甲烷和二氧化碳等。对于大洋底部热液的调查手段而言, 主要利用热液区域和上覆水体的物理以及化学异常, 通过对大洋中热流的测量、热液周围及其喷口甲烷、锰等化学物质的异常观测、热液柱海水温度、盐度、密度等的观测、海底照相、声呐侧扫、深海潜水艇直接调查等实现对热液地带的分布调查以及具体探测^[2-3]。所谓冷泉, 是指从洋底缓缓渗出的冰凉液体, 对于深海冷泉, 其突出物理特征在于冷泉上方大量气泡形成的气泡羽柱或气泡幕, 冷泉气体成分以 CH_4 和 CO_2 为主^[4]。其富含的天然水合物具有巨大的发展前景同时也可能引发环境灾害^[5], 并孕育着围绕其生存的特异生物群。相对于热液地带的关注度以及探测研究技术方法, 对冷泉活动区的探测研究手段还略显单薄。目前, 主要集中于应用声纳技术对海底地形以及地貌进行探测、地震波的测量、大洋化学成分分析及海底拍照摄像等手段对冷泉活动区实现识别和分布调查^[6-7]。这些传统水下探测手段在水下探测领域运用广泛。各类化学传感器、温度传感器、密度传感器等由于直接与探测源接触, 导致故障率高使用寿命短的缺陷。地貌、地震波探测手段也会存在精确度不高、周期性长的问题。对散射光测量方法主要

有 CDD 相机拍摄成像, 再用图像处理获取图片灰度与散射光强关系, 用光电探测器接收散射光, 将光信号转换成电信号获取数据, 用光谱仪探测散射光, 获取光谱图等。散射方向在 $90^\circ \sim 180^\circ$ 方向的散射叫后向散射。后向散射光是在介质内部多次散射后逃逸出入射表面的光, 因此它必然携带了介质内部异常物体的情况信息。这样我们就可以通过对后向散射光的研究, 达到研究散射介质的目的。在海水、大气、医疗等检测中后向散射探测运用广泛。而在水下拉曼技术方面, 欧美等海洋发达国家取得了一定进展^[8-11]。其中具有代表性的是美国研发并制造的已在海底探测领域获得较理想结果的 DORISS 系统。与西方发达国家相比, 我国将水下拉曼技术运用于海底勘探领域的发展相对缓慢, 存在一定的距离。我国在 2006 年底启动了国家 863 课题研究用以填补深海原位探测领域的空白并于 2009 年 3 月首次成功进行海试^[12-13]。对于大洋底部热液/冷泉, 本文提出一种新的探测方法: 用激光拉曼光谱技术对深海热液/冷泉的气泡进行后向散射光的探测, 对含有上述气体成分的气泡进行识别, 从而判断该区域下方是否

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41276092)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41276092]

作者简介: 秦华伟(1976-), 男, 山西长治人, 教授, 博士, 从事海洋机电装备技术研究, 电话: 0571-86919054 E-mail: qinhw@hdu.edu.cn; 陶辰超, 通信作者, 电话: 15824371119, E-mail: code5500@163.com

存在热液冷泉。这样的一种间接式探测深海热液/冷泉的方法,具有准确率高,缓解探测深度的优势,同时也避免设备长期过近与热液/冷泉接触造成设备使用寿命缩短。陆地能源日趋紧张,迫切需要发展深海探测与资源开发技术,激光拉曼光谱技术在深海探测领域的运用有利于推进开发利用海洋资源,加快了解海洋环境和利用深海资源的进程,为国家能源安全,资源安全分忧解难,加快实践社会和经济可持续发展的战略目标。

1 水下激光与激光拉曼技术简介

激光在海水中传输时将被海水中的水分子、溶解物质、固体悬浮物或者海水中的气泡吸收和散射,他会限制光波在海水中的传输距离。海水中光的消光特性与光的波长、海水所含的物质、海水的深度等因素密切相关。海水的吸光表现为入射到海水中的部分光子能量转化为其他形式的能量,如热动能和化学势能,同时激光在海水中也会产生不同方向的散射光,所以激光在水下传输时表现出衰弱机制^[14]。在散射光中典型的有前向散射和后向散射,针对激光在水下的后向散射主要表现为水的后向散射和气泡的后向散射。后向散射光是在介质内部多次散射后逃逸出入射表面的光,因此它必然携带了介质内部的情况信息。

拉曼散射现象由印度科学家拉曼于 1928 年发现。其阐述了光照射到特定物质上时,入射光的光子

与分子发生的不同碰撞以及相互之间能量和频率的变化;光子与分子之间没有能量交换,光子只改变运动方向而不改变频率,这种散射过程称为瑞利散射;光子改变运动方向且与分子间有能量交换,光子频率得到相应改变,这种散射过程称为拉曼散射;拉曼散射又分为斯托克斯散射和反斯托克斯散射^[15]。根据光照射到特定物质上散射光发生的频率变化,被运用于物质结构的分析,实际运用中拉曼实验一般监测到的是斯托克斯散射。拉曼谱线的数量,频移取决于分子本身固有的振动和转动能级的结构,反映的是分子内部各种简正振动及有关振动能级的情况。激光拉曼光谱技术运用在海底热液/冷泉等甲烷资源的探测,探测的是激光穿过含有化学成分的气泡产生的后向散射光,这是本项目的创新之处,不直接接触热液/冷泉,准确率高,检测的长期稳定性好。

需要说明的是,光在水中传播其衰减严重,且在拉曼光谱中,瑞利散射线强度只有入射光强度的 10^{-6} ,拉曼光谱强度又只有瑞利线的 10^{-6} 左右,常规水下拉曼光谱强度太弱,因此其不能直接进行远距离探测,只能用于近距离化学成分识别。

2 对气泡后向散射光的探测研究实验

2.1 实验装置

第一部分实验装置示意图如图 1 所示。由于实

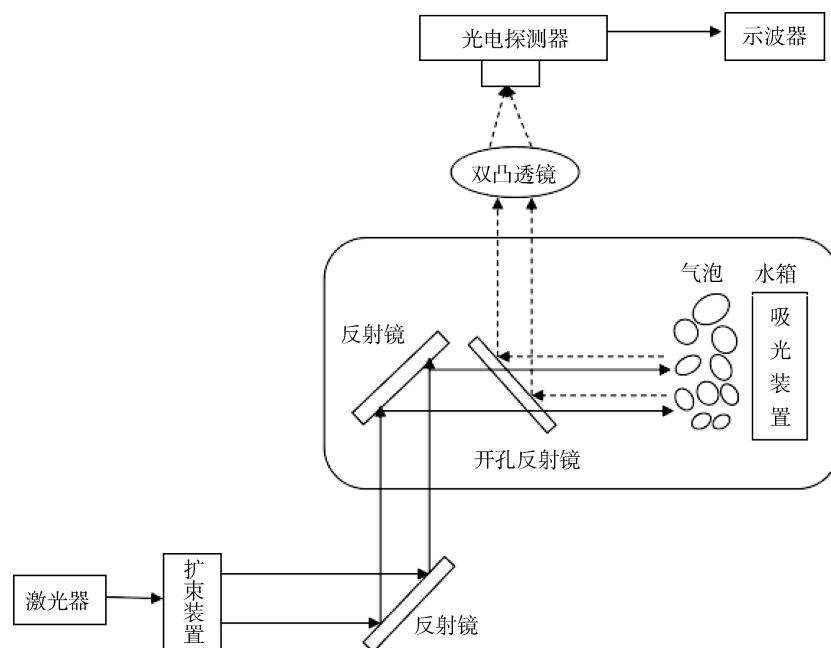


图 1 气泡后向散射光探测实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the detection of backscattered light from the bubble

验中所模拟的气泡尺寸及范围较小,故选取长宽高为 40 cm × 50 cm × 40 cm 的玻璃水箱作为模拟容器,并将水箱放置在光学平台上以隔绝外界震动。

实验装置的主要部件包括:激光光源及光学接收部分。

其中,激光发射部分有激光光源和扩束准直镜构成。本次实验采用 DPSS 激光器,即二极管泵浦固体激光器作为激光光源,型号为 FRANKFURT 公司的 FPYL-532-30T。该激光器工作模式为连续波长,其输出波长为 532 nm,输出功率为 0~30 mW 可调,其出射光束半径约为 2.0 mm,发散角度小于 1.2 mrad。为了减小激光光束的发散角,并使光束传递回更多的有用信息,实验中需要在光源后添加扩束准直装置,本实验采用开普勒扩束镜,该类扩束镜将一个凸透镜作为输入,激光通过该透镜后,束腰半径被缩小且最小点与该透镜焦点重合。之后使光束通过另一个焦距较大的凸透镜,扩大光束半径、减小发散角。

本次实验采用 10 倍、20 倍物镜及焦距为 60 mm 的双凸透镜组成扩束准直镜,其扩束倍数为 3 倍或 6 倍,扩束准直后发散角为 0.4 mrad 和 0.2 mrad。

实验中采用的散射光接收装置为 Thorlabs 公司的 DET36A 高速光电探测器,其光谱响应范围为 350~1100 nm,峰值波长为 970 nm,响应时间为 14 ns,响应度 0.65 A/W。

由于在实验中不能完全保证环境的黑暗,为避免其他波长的光对实验产生影响,故在探测器前放置滤光片,在保证气泡后向散射光尽可能多的进入光电探测器之外、最大限度的阻止太阳光、灯光等其他背景噪声,实验中复合滤光部分采用直径为 25 mm、厚度为 0.6 mm 的 532 nm 带通滤光片。

实验中分别利用扎了不同孔径大小的软管、带流量控制的输液管和气泵作为气泡发生装置,产生尺寸大小不一的气泡群;而带有流量控制的输液管用于产生单个气泡,通过流量控制可对气泡产生速度进行调节。

激光器发射出的光束经过扩束准直系统后,经一个与光束成 45° 的反射镜从水箱侧面进入,再通过在水箱中 45° 放置的反射镜照射到气泡上,水箱中放置吸光装置对出射光进行吸收,消除水箱玻璃上存在的光斑。针对激光在水中会发生散射现象,还需要将遮光黑布放置在水箱底部及右侧,用来减少折射光对实验的影响。

对气泡后向散射光的反射是利用收发合置装置

进行实现的,该装置即为一块中心带小孔的反射镜,激光从反射镜中心小孔通过后照射到气泡上,由于气泡会对激光产生散射,其后向散射光沿着入射方向返回到反射镜上,并最终反射出水箱,由高速光电探测器进行接收。同时,由于散射光强度很弱且较发散,直接探测会存在一定困难,在水箱与探测器前放置一凸透镜对散射光进行聚焦,以尽可能地获得更多散射光。实验装置实物图如图 2 所示。

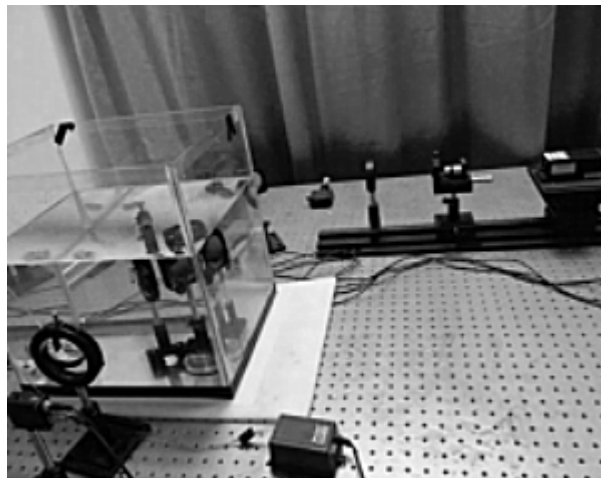


图 2 实物图
Fig. 2 Actual object

第二部分实验装置示意图如图 3 所示,这一实验采用显微光谱仪,型号为英国 Renishaw 公司的 inVia,实现气泡后向散射光的拉曼检测,配有高稳定性研究级德国 Leica 显微镜,光谱分辨率为 1 cm^{-1} ,空间纵向分辨率为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。实验过程和上一实验类似,不过多阐述,最后用计算机采集数据。气体上我们选择天然气为实验气体。不同的是最后用光谱仪来探测散射光,从而获取拉曼散射光谱。

2.2 实验结果及分析

在开始探测前首先对该实验装置进行了测试。然后依顺序打开光电探测器、激光器及气泡发生器,间隔一段时间后,再依次关闭气泡发生器、激光器及光电探测器,光电探测器所接收到的信号用示波器记录,最终结果见图 4。

从图 4 中可以看到,当气泡发生器打开后,探测器所接收到的信号开始有大范围的上下波动,出现了许多不同间距、不同幅值及宽度的脉冲信号;当气泡发生器关闭后,这些信号出现了明显的减弱,最后信号又恢复到最初值。可以发现在此过程中信号的变化与水中气泡的数量及运动特性有直接的关系:

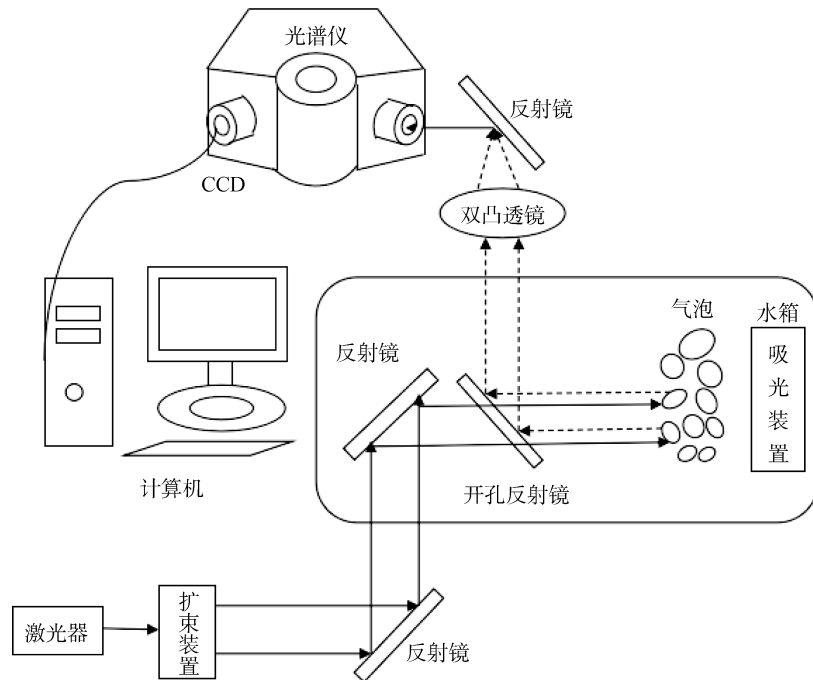


图3 基于激光拉曼光谱技术的气泡后向散射光探测实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of the bubble backscatter experiment based on laser Raman technology

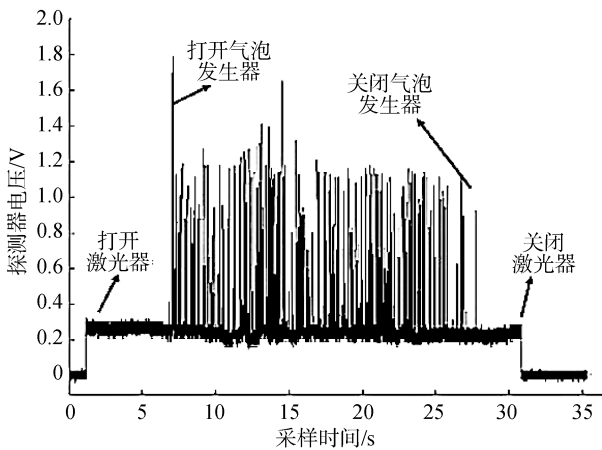


图4 气泡后向散射信号

Fig. 4 Bubble backscatter signal

当气泡刚产生时, 探测器所接收到脉冲信号的振幅和宽度都较小; 当气泡发生器开始稳定工作后, 脉冲信号的振幅及宽度都有所增加; 在最后当关闭气泡发生器时, 由于水中气泡并没有马上消失, 同时在水中还存在着各种悬浮颗粒, 所以使得接收到的光散射信号也存在平缓的过度。

为了获得所需要的气泡动态信息, 我们对所测得信号进行适当的处理。由于探测器所接收到的是在不同时间范围内的光强, 我们对该图像中 10~11.8 s 的部分放大, 如图 5 所示, 可以发现气泡的散

射信号在图中表示为一系列的脉冲信号, 其振幅和宽度并无明显的规律性。

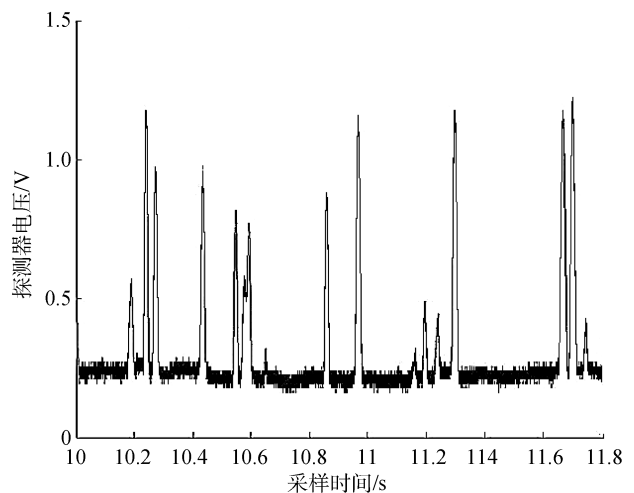


图5 10~11.8 s 的放大时域图

Fig. 5 Enlarged time domain diagram over 10~11.8 s

对图 5 中数据进行快速傅里叶变化(FFT), 将信号变换到频域, 获取其频率信息, 其计算结果如图 6 所示, 该计算过程由 Matlab 实现。

由图 6 可知, 低频在所有能量中占据了大部分, 这是由于在所接收到的散射光中水体的后向散射光所占的比重很大; 但同时也可以发现, 图中存在着 2 种振幅较大的频率信号, 分别为 35 Hz、80 Hz 左右, 这

些频率就是由气泡散射光所引起的。

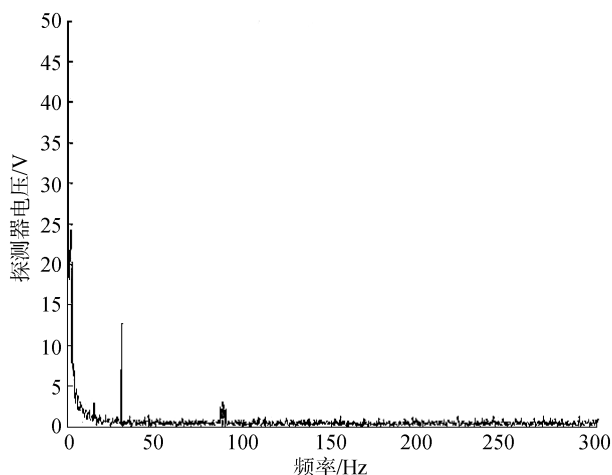


图 6 10~11.8 s 放大图像频域图

Fig. 6 Enlarged frequency domain diagram over 10~11.8 s

其他条件不变，通过改变气泡源的位置来改变探测的距离，得到不同探测距离的电信号。表 1 为气泡源距离远近与后向散射光强度大小的关系表。

表 1 不同探测距离的后向散射光强度改变

Tab. 1 Change in backscattered light intensity with different distances

距离(cm)	平均电压信号(V)
10	1.68
20	1.43
30	1.12

由实验的结果可知，用光电探测器能够探测到气泡后向散射光，气泡后向散射光强度随探测距离的增大而减小，气泡的散射光中后向散射光所占比重很大。所以后续的激光拉曼光谱实验对后向散射光进行探测这种方法是可行的。同时通过实验找到一个后向散射光强度大又合理的位置，以便后续光谱仪探测实验。

光谱仪探测实验结果如图 7 所示，从拉曼光谱图中 CH_4 在 2903 cm^{-1} 处有一个峰。因此，把 2093 cm^{-1} 峰作为 CH_4 的特征频谱。同时可以看到拉曼谱线在 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 区域出现一明显的拉曼谱带，这表明在这一波数范围内所出现的拉曼谱带是 2 个水分子的振动拉曼峰共同造成的，他们大约在波数为 3250 和 3390 cm^{-1} 附近，忽略测量中的偏差，这 2 个峰分别对应水分子的反对称伸缩振动形式和对称伸缩振动形式。

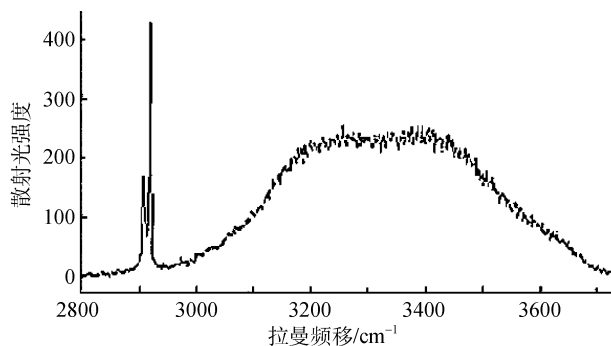


图 7 天然气气泡的拉曼散射光谱

Fig. 7 Raman scattering spectroscopy of the CH_4 bubble

利用 Gaussian 程序中的 B3LYP 方法以及 6-31G* 基组，得到 CH_4 的计算拉曼光谱，再将获得的计算拉曼频率乘以相应校正因子 0.9614 后^[16]得到如图 8。 CH 键在 2917 cm^{-1} 处的对称伸缩振动。

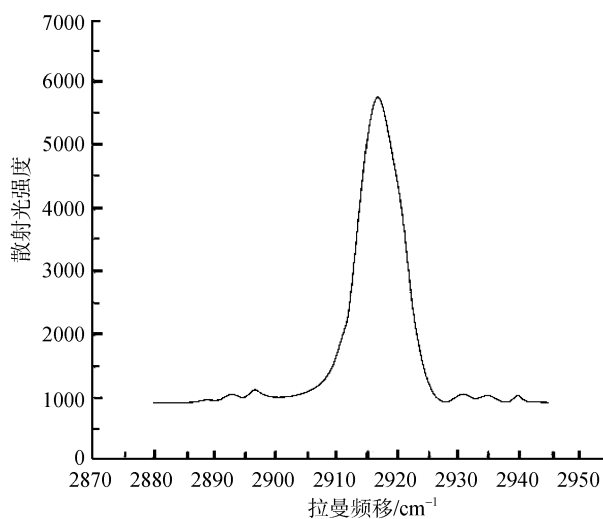


图 8 计算拉曼光谱

Fig. 8 Calculated Raman spectroscopy

温度，压力，水质，激光发射深度，对后向散射光的聚焦程度等诸多因素都会影响拉曼光谱，将实测拉曼光谱和计算拉曼光谱做比较，发现 CH 键相应的拉曼频移还是比较准确的，不同的是两者的强度，实际的实验得到的散射光较弱，而用计算机算出来的拉曼光谱强度较强，当然在实际运用过程中由于环境因素的干扰以及探测时存在的误差，最终实验结果也会存在一定的偏差。这种激光拉曼技术作为探测气泡后向散射光的初探，其结果基本满足要求。

3 结论

1) 本文搭建了气泡后向散射探测实验平台，通

通过对气泡后向散射光的探测, 可以将光信号转换成电信号的方法来探测后向散射光, 光信号强度越大转换成的电信号越大, 证明了探测气泡后向散射的可行性。散射光强度的大小与探测距离息息相关, 探测距离越远, 得到的转换电信号越小。然而实验所用水箱较小, 限制了探测距离, 后续研究将使用更大的水箱, 尝试更远的探测距离。

2) 运用光谱仪获取气泡后向散射光的拉曼光谱图, 并分析光谱图, 介质成分不同, 反映在光谱图的拉曼频移也不同。拉曼谱线在 $3\ 200\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 区域的拉曼谱带是水的后向散射光造成的, 在 $2\ 903\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个峰是 CH_4 的特征频谱。结合计算拉曼光谱的对比, 两者的峰值强度不同, 实际的拉曼光谱强度弱, 经过调试判断, 这样结果是因为后向散射光弱导致的, 聚光系统不够完善, 后续研究应该改善聚光效率, 进一步提高探测的灵敏度, 以期待更好地探测结果。

3) 本实验证明了拉曼光谱在气泡后向散射光的探测的可行性, 其结果也基本满足要求, 在今后的工作中, 还可以通过调节不同水温, 不同水压, 尝试不同气体的气泡或者混合气体的气泡进行实验。本技术还可用于探测液体中包含气体成分的其他场合, 如血液中的气泡、由于船舶和潜器运动造成的海水湍流尾迹、海洋石油/天然气勘探、海底石油管道泄漏等。

参考文献:

[1] 杨作升, 范德江, 李云海, 等. 热液羽状流研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(10): 999-1007.
Yang Zuosheng, Fan Dejiang, Li Yunhai, et al. Advance in hydrothermal plumes study[J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(10): 999-1007.

[2] 栾锡武, 秦蕴珊. 现代海底热液活动的调查研究方法[J]. 地球物理学进展, 2002, 17(4): 592-597.
Luan Xiwu, Qin Yunshan. Survey methods of modern hydrothermal activity[J]. Progress in Geophysics, 2002, 17(4): 592-597.

[3] 翟世奎, 李怀明, 于增慧, 等. 现代海底热液活动调查研究技术进展[J]. 地球科学进展, 2007, 22(8): 769-776.
Zhai Shikui, Li Huaiming, Yu Zenghui, et al. Advance in investigation technology of modern seafloor hydrothermal activities[J]. Advances In Earth Science, 2007, 22(8): 769-776.

[4] 王静, 栾锡武. 海底冷泉甲烷气泡形成与演化[C]//中国地球物理学会. 中国地球物理·2009. 合肥: 中国

科学技术大学出版社, 2009: 642-643.
Wang Jing, Luan Xiwu. Formation and evolution of the methane bubble in cold seep[C]// Chinese Geophysical Society. The Chinese Geophysics-2009. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2009: 642-643.

[5] Leifer I, Boles J, Luyendyk B. Measurement of oil and gas emissions from a marine seep[D]. Berkeley: University of California Energy Institute, 2007.

[6] 栾锡武, 刘鸿, 岳保静, 等. 海底冷泉在旁扫声纳图像上的识别[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 474-480.
Luan Xiwu, Liu Hong, Yue Baojing, et al. Characteristics of cold seepage on side scan sonar sonogram[J]. Geoscience, 2010, 24(3): 474-480.

[7] 邱鹏飞, 冯东, 高立宝, 等. 海底冷泉流体渗漏的原位观测技术及冷泉活动特征[J]. 地球物理学进展, 2008, 23(5): 1592-1602.
Di Pengfei, Feng Dong, Gao Libao, et al. In situ measurement of fluid flow and signatures of seep activity at marine seep sites[J]. Progress in Geophysics, 2008, 23(5): 1592-1602.

[8] Brewer P G, Malby G, Pasteris J D, et al. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science[J]. Deep-Sea Res, I, 2004, 51(7): 739-753.

[9] Hester K C, White S N, Peltzer E T, et al. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean[J]. Marine Chemistry, 2006, 98(2): 304-314.

[10] White S N, Dunk R M, Peltzer E T, et al. In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge)[J]. Geochemistry Geophysics, 2006, 7(5): 1-12.

[11] Schmidt H, Ha N B, Pfannkuche, et al. Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering(SERS)[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49(3): 229-234.

[12] 黄阳玉. 模拟深海环境下热液气体的拉曼光谱实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
Huang Yangyu. Raman spectrometry measurement of hydrothermal gases under simulated deep-sea environment[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.

[13] 杨志明. 小型水下连续激光拉曼光谱探测控制系统设计与实现[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
Yang Zhiming. Control unit design and realization for underwater detection of miniature CW Raman system[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.

[14] 李旭东, 杨鸿儒, 吴磊, 等. 一种研究海水消光特性的简易方法[J]. 应用光学, 2006, 27(特刊): 93-96.
Li Xudong, Yang Hongru, Wu Lei, et al. Method for investigation of extinction properties of light in seawater[J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(SI): 93-96.

- [15] 朱华东, 罗勤, 周理, 等. 激光拉曼光谱及其在天然气分析中的应用展望[J]. 天然气工业, 2013, 33(11): 110-114.
Zhu Huadong, Luo Qin, Zhou Li, et al. Application prospect of natural gas component analysis using Laser Raman spectroscopy[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(11): 110-114.
- [16] Scott A P, Radom L. Harmonic Vibrational Frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(41): 16502- 16513.

Experimental study on underwater bubble detection based on optical technology

QIN Hua-wei¹, TAO Chen-chao¹, CAI Zhen², FAN Xiang-hui¹

(1. Institute of Mechatronic Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. Maritime Academy, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

Received: Dec. 14, 2015

Key words: methane gas; the bubble backscatter light; photoelectric detector; Raman spectroscopy; calculated Raman spectroscopy

Abstract: Marine scientific study has become a key strategy for our country and will be constantly enhanced in the future. In deep-sea ecosystems, hydrothermal vents and cold seeps have great scientific value. The gas they emit comprises mainly H₂S, CH₄, CO₂, and so on. In this paper, we set up an experimental laboratory platform to simulate the bubbles that escape from hydrothermal vent and cold seep environments. Methane gas was used as the experimental gas and the backscattered light from the bubbles was detected in a dark environment with a photoelectric detector. A Raman spectrometer was then used to detect the backscattered light from bubbles containing the CH₄ gas. After comparing with the calculated Raman spectroscopy, the results showed that the laser Raman spectroscopy can detect the light backscattered from the bubbles and is able to distinguish the gas. This method can indicate the origin of gas bubbles and can show whether they are emitted from a hydrothermal vent, a cold seep, or from other sources that are not necessarily methane resources. Application of this method has the advantage of detection accuracy, resulting from the direct contact of the detection equipment with the potential marine resources.

(本文编辑: 刘珊珊)