

# Анализ результатов наблюдений и методы расчета гидрофизических полей океана

УДК 535.36

Е.Б. Шибанов\*, Ж.-Ф. Бертон\*\*, М.Е. Ли\*, Дж. Зиборди\*\*

## Увеличение рассеяния света при смешивании чистых вод различной плотности

В экспериментах по измерению спектрального углового показателя рассеяния света получены дополнительные доказательства существования двумерных неоднородностей воды на масштабах  $10^{-7} - 10^{-3}$  м. При смешивании чистой воды с малым количеством фильтрованной воды, имеющей другую температуру или соленость, наблюдалось увеличение рассеяния света в 1,8 – 4,5 раза во всем диапазоне углов. Показано, что данный эффект не связан ни с турбулентностью, ни с образованием диссипативных структур. Проведены оценки размеров неоднородностей, влияющих на спектральный угловой показатель рассеяния света.

**Ключевые слова:** рассеяние света, чистая вода, кластер, дефект локальной плотности, оптическая квазичастица.

**Введение.** В гидрооптике как теории, основанной на принципах термодинамического равновесия жидкости, существуют принципиальные трудности в интерпретации высокой анизотропии рассеяния света, наблюдаемой в чистой морской воде и в пресной воде, очищенной через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм. Объяснение данного феномена дано в работе [1], где показано, что имеющиеся в таких водах мелкие частицы располагаются в двумерном пространстве структурных неоднородностей воды – дефектов локальной плотности, изменяя эффективный показатель преломления дефекта. В связи с этим возникло предположение, что дефекты структуры воды могут заполняться и другой жидкостью, например при смешивании вод с разными температурой или соленостью. Оптический эффект увеличения рассеяния в этом случае будет обусловлен как различием показателей преломления основной массы воды и примесной воды, так и особенностями распределения примеси в пространстве. По измерениям углового показателя рассеяния можно судить о характере распределения примесной жидкости. Целью данной работы является подтверждение гипотезы о двумерной неоднородности воды.

**Методика эксперимента.** В 2008 г. в оптической лаборатории *JRC (Joint Research Centre of the European Commission, г. Испра, Италия)* был проведен эксперимент по измерению спектрального углового показателя рассеяния чистой воды при ее смешивании с малыми долями фильтрованной воды, но другой плотности за счет иной температуры или солености. Идея эксперимента заключалась в том, что если скорость объемной диффузии меньше ско-

© Е.Б. Шибанов, Ж.-Ф. Бертон, М.Е. Ли, Дж. Зиборди, 2011

рости распространения примеси по структурным дефектам, то показатель преломления дефектов изменится на величину порядка  $3 \cdot 10^{-3}$ , и поэтому рассеяние увеличится. Предварительные теоретические оценки показали, что 0,7% объема примесной фракции будет достаточно для обнаружения оптического эффекта [2]. В качестве опорной чистой воды использовалась фильтрованная пресная вода с температурой 23°C. Эта так называемая высокоомная вода, очищенная через систему *MilliQ*, не содержала никаких солей, что проверялось измерениями ее сопротивления. На этапе очистки вода пропусклась через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, вследствие чего частицы диаметром, большим 0,2 мкм, в ней отсутствовали. В эту воду, объемом 4 л, добавлялось примерно 20 мл воды другой плотности. В качестве добавок использовалась чистая высокоомная вода с температурой, значительно отличавшейся от эталона, а также морская вода различных температур, профильтрованная через фильтр диаметром 0,2 мкм.

Принципиальная схема прибора для измерения спектрального углового показателя рассеяния света описана в работе [3]. Вода исследуемого образца перед заполнением измерительной камеры прибора предварительно перемешивалась в течение 1 – 2 мин. Система заполнения измерителя углового показателя рассеяния представляла собой пластиковый резервуар объемом 2 л, соединенный пластиковой трубкой длиной 5 м и с внутренним диаметром 7 мм с входным патрубком измерительной камеры прибора. За временной интервал около 2 мин прибор заполнялся водой. Измерения проводились на длинах волн 625, 490, 412, 380 нм спустя 1 – 2,5 мин после заполнения камеры. Время измерения на одной длине волны варьировалось в пределах от 51 до 59 с. Для каждого образца измерения продолжались в течение 10 – 15 мин (3-4 серии измерений).

**Результаты эксперимента.** При анализе данных измерений было обнаружено заметное увеличение рассеяния света в диапазоне углов  $0 - 90^\circ$  во всех смешанных водах по сравнению с рассеянием в таком же диапазоне углов в опорной пресной воде. Естественно, наибольший эффект наблюдался в начале измерений, но он также был заметен и 10 – 15 мин позже. Коэффициент усиления рассеяния рассчитывался через отношение регистрируемого значения яркости рассеянного света для определенного угла в исследуемом образце к значению яркости в опорной воде. Коэффициент усиления рассеяния, усредненный для интервала углов  $15 - 40^\circ$ , относится к моменту времени спустя 4 – 6 мин после смешивания. Выбор углового интервала обусловлен необходимостью избежать влияния на регистрируемый сигнал бликовой составляющей в малых углах рассеяния ( $0 - 15^\circ$ ) и молекулярной составляющей в диапазоне больших углов ( $40 - 180^\circ$ ).

Результаты эксперимента представлены в таблице. Из нее видно, что добавление в опорную воду даже малого количества воды, незначительно отличающейся по оптическим свойствам, но с другими физическими характеристиками, приводит к резкому увеличению рассеяния. Наблюдаемый разброс величин коэффициента усиления рассеяния частично можно объяснить различием в концентрациях примесной жидкости и времени начала измерений.

Интересно отметить, что максимальный эффект наблюдается в случае минимальной разницы в плотности – при смешивании опорной пресной воды с охлажденной пресной водой (2,5°C). При этом подчеркнем, что максимальное отклонение значения относительного показателя преломления примеси отмечается для чистой пресной воды с температурой 64°C.

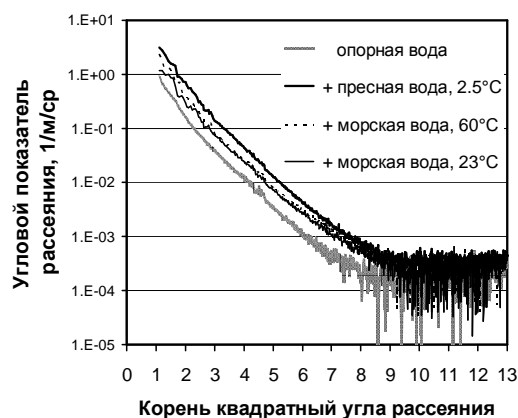
**Увеличение рассеяния света в смешанной воде по сравнению с рассеянием в опорной пресной воде**

Примесь	Объемная доля, %	Соленость, ‰	Температура, °C	Относительный показатель преломления примеси	Коэффициент усиления рассеяния
Фильтрованная морская вода	0,5	31	23	1,005	2
Фильтрованная морская вода	0,5	31	35	1,004	1,8
Фильтрованная морская вода	0,55	31	60	1,00001	2,8
Фильтрованная морская вода	0,5	31	3,5	1,0056	2,5
Чистая пресная вода	0,6	0	2,5	1,00097	4,5
Чистая пресная вода	0,5	0	64	0,9934	3

Для оценки изменения эффекта увеличения рассеяния во времени были проведены измерения показателя рассеяния на одной длине волны 380 нм. В качестве примеси использовалась морская фильтрованная вода комнатной температуры. Величина дополнительного рассеяния, обусловленного наличием другой жидкости, уменьшалась со временем примерно по экспоненциальному закону. Коэффициент затухания оказался равным 0,105 мин<sup>-1</sup> при объемной концентрации 0,5% и немного меньшим – 0,08 мин<sup>-1</sup> при объемной концентрации морской воды 1,25%. Своеобразный временной ход наблюдался при добавлении морской воды в количестве 5% от всего объема. На протяжении 15 мин величина показателя рассеяния изменялась без заметной тенденции по времени и только затем уменьшалась как  $\beta(t) = \beta_0[1 + \exp(-0,01t)]$ . Данный пример доказывает, что наблюдаемый оптический эффект увеличения рассеяния обусловлен не объемными неоднородностями среды, а двумерными (структурными) неоднородностями. Большое количество примеси не может полностью разместиться в ограниченном пространстве дефектов локальной плотности. Часть примесной жидкости до распространения в область дефектов находится в объемной фазе до тех пор, пока не произойдет диффузия примеси, находящейся в дефектах.

**Обсуждение результатов.** Обработка данных измерений спектрального углового показателя рассеяния света заключалась в: 1) нормировке измеренного сигнала  $S(\lambda, \theta)$  на рассеивающий объем  $V(\theta)$ ; 2) устранении бликовой составляющей  $G(\theta)$ ; 3) умножении на калибровочный коэффициент  $K(\lambda)$ ; 4) вычете молекулярной составляющей  $\beta_w(\lambda, \theta)$  ( $\lambda$  – длина волны,  $\theta$  – угол рассеяния света, индекс  $w$  означает рассеяние света в оптически чистой воде). При вычислении бликовой составляющей предполагалось, что в диапазоне углов  $\theta > 14^\circ$  влияние паразитных лучей, т. е. лучей, не связанных с рассеянием света в среде, незначительно. Ожидаемые значения углового показателя рассеяния опорной воды  $\beta_{pw}(\lambda, \theta)$  в диапазоне малых углов находились методом экстраполяции из углового интервала  $22^\circ > \theta > 14^\circ$  по закону  $\log(\beta_{pw}(\lambda, \theta)) = a - b\theta^{1/3}$ .

Результат обработки показал полную аналогию поведения кривых углового показателя рассеяния на всех длинах волн. На рис. 1 приведен угловой показатель рассеяния смеси опорной воды с примесными жидкостями на длине волны 412 нм.

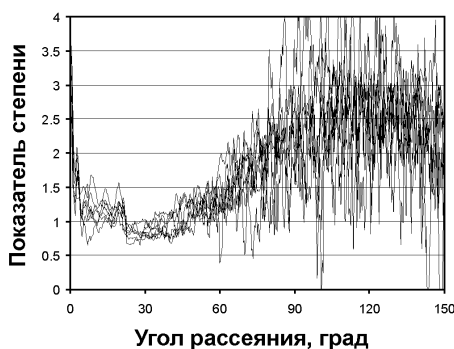


**Р и с. 1.** Изменчивость углового показателя рассеяния света в опорной воде на длине волны 412 нм при добавлении 0,5% примесной жидкости с разными температурой и соленостью

Из рисунка видно, что эффект увеличения рассеяния имеет ярко выраженный мультипликативный характер, по крайней мере, до  $70^\circ$  ( $\sqrt{\theta} \approx 8,37$ ). То есть механизм рассеяния света в интервале углов  $0 - 90^\circ$  в любой чистой воде аналогичен рассеянию света в воде, содержащей малое количество другой жидкости или мелких частиц. Следовательно, принципиально не может быть оптически чистой воды – жидкости, рассеивающей свет во всем диапазоне углов по законам молекулярного рассеяния.

Предположим, что каким-то способом нам бы удалось уменьшить аномалии локальной плотности, например термоизолировать систему и более тщательно очистить воду. Однако это не должно привести к существенному изменению характера рассеяния. Изменится только отношение показателя рассеяния света на двумерных неоднородностях (т. е. на совокупности оптических квазичастиц) к показателю молекулярного рассеяния, которое существенно в диапазоне углов  $40 - 180^\circ$ . Если добавление минимального количества примесей в оптически чистую воду принципиально меняет угловую функцию рассеяния света, то изначальное состояние системы должно быть неравновесным. В таком случае вообще не имеет смысла говорить об оптических константах чистой воды.

На рис. 2 показана совокупность показателей степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния света  $\gamma(\theta)$  для всех видов образцов смешанной воды. Показатель степени есть результат аппроксимации  $\beta_p(\lambda, \theta)$  степенной зависимостью  $\beta_p(\lambda_0, \theta)(\lambda/\lambda_0)^{-\gamma(\theta)}$ . В области углов рассеяния 30 – 150° приведенные кривые качественно соответствуют модели Копелевича [4] – рассеяние в диапазоне больших углов определяют мелкие частицы, влияние крупных сказывается на рассеянии света в интервале малых углов. Однако, как было показано в работе [2], рост показателя степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния света в указанном угловом интервале может наблюдаться в воде и без частиц.



**Р и с. 2.** Показатели степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния света в смеси вод, определенные для диапазона длин волн 380 – 625 нм

Следующая ниже формула для интенсивности рассеяния света выведена из предположений, что: 1) двумерная односвязная система дефектов локальной плотности разбивает объем жидкости на отдельные области – кластеры; 2) кластер представляет собой оптическую квазичастицу сферической формы, которая рассеивает свет независимо от других кластеров; 3) функция распределения по размерам  $\partial N/\partial r$  подчиняется логарифмически нормальному закону распределения частиц по размерам [5] с модальным радиусом, равным радиусу молекулы воды:

$$I(\theta, \lambda) = 8\pi^2 \frac{|\bar{S}_1(\theta, \lambda)|^2 + |\bar{S}_2(\theta, \lambda)|^2}{k^2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial N}{\partial r} \left[ r^2 n_s f_2(\theta, r, \lambda) - \frac{1}{3} r^3 n_v f_3(\theta, r, \lambda) \right]^2 dr. \quad (1)$$

В формуле (1)  $\bar{S}_1(\theta, \lambda)$ ,  $\bar{S}_2(\theta, \lambda)$  – диагональные элементы амплитудной матрицы рассеяния,  $k$  – волновое число,  $n_s$ ,  $n_v$  – поверхностная и объемная концентрации мелких частиц или дефектов плотности,  $f_2$ ,  $f_3$  – форм-факторы полого шара и сферы. Пределы интегрирования  $r_1$ ,  $r_2$  выбираются из следующих соображений. Среднее время, за которое молекула воды меняет свое положение равновесия, составляет  $\tau_i \approx 10^{-11}$  с. Максимальный масштаб оптической неоднородности, обусловленный тепловыми движениями молекул, можно оценить как  $c\tau_i$ , где  $c$  – скорость света. За время  $\tau_i$  свет проходит расстояние  $2r_2 \approx 3$  нм. При радиусе кластера  $r$ , сопоставимом с размером молекулы, разбиение на кластеры теряет смысл. В то же время рассеяние света на структурных неоднородностях, много меньших длины волны, имеет рэлеевский характер и уже учтено в формулах молекулярного рассеяния. Поэтому значение  $r_1$  должно удовлетворять условию  $\lambda \gg r_1 \gg 10^{-10}$ .

Поверхностная и объемная концентрации связаны следующим соотношением:

$$n_s = 2n_v \int_0^{r_2} \frac{\partial N}{\partial r} \frac{4}{3} \pi r^3 dr \bigg/ \int_{r_1}^{r_2} \frac{\partial N}{\partial r} 4\pi r^2 dr. \quad (2)$$

Коэффициент 2 в формуле (2) обусловлен тем, что площадь дефектов плотности меньше в два раза, поскольку каждая точка поверхности принадлежит одновременно двум кластерам. Без учета дисперсии показателя преломления множитель, стоящий перед интегралом в формуле (1), пропорционален  $\lambda^{-4}$ . Значение форм-фактора на  $0^\circ$  по определению равно 1, поэтому  $I(0, \lambda) \sim \lambda^{-4}$ . При  $r\theta \gg \lambda$  значения форм-факторов  $f_2$ ,  $f_3$ , возведенные в квадрат, сильно осциллируют относительно функции, пропорциональной  $\lambda^2$  и  $\lambda^4$  соответственно. Эта функция для форм-фактора сферы убывает с увеличением угла быстрее, чем для форм-фактора полого шара. Поэтому в интервале углов  $90 - 180^\circ$  интенсивность рассеяния света  $I(\theta, \lambda) \sim \lambda^{-2}$ , и если бы выполнялось условие  $r\theta \gg \lambda$  в области малых углов, то  $I(\theta, \lambda)$  слабо зависела бы от длины волны. Следовательно, положение локального минимума показателя степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния света характеризует типичный эффективный размер оптической неоднородности в воде – размер квазичастицы. Таким образом, получаем оценку, что этот размер сопоставим с длиной волны.

Возможно, что при смешивании образуются и более крупные неоднородности, объясняемые турбулентностью. Для их идентификации требуется высокая точность измерений в диапазоне малых углов вплоть до долей градуса. Исходя из оценки  $t = L^2/\nu$  (где  $L$  – характерный размер неоднородности,  $\nu$  – кинематическая вязкость), за период времени 4 – 6 мин неоднородности размером меньше 5 см должны были бы исчезнуть. Заметим, что ширина светового пучка в интервале малых углов составляла всего 2 мм.

**Выводы.** Добавление в опорную воду малого количества примесной воды в пропорции 1:200 приводит к значительному увеличению рассеяния света в широком интервале углов. При разных температуре и солености добавленной жидкости коэффициент усиления рассеяния варьирует от 1,8 до 4,5. Время релаксации оптических свойств смеси вод к первоначальному невозмущенному состоянию составляет 15 – 30 мин и зависит от количества добавленной примеси.

Угловые зависимости показателей рассеяния опорной воды и опорной воды с добавлением небольшого количества фильтрованной воды другой плотности качественно совпадают, что свидетельствует о близости структурных особенностей сред в обоих случаях. При малых концентрациях примесной воды диффузия соли и перераспределение энергии между молекулами не приводят к образованию новых диссипативных структур, объясняющих анизотропию рассеяния света. Напротив, молекулы примеси распространяются в воде, пользуясь уже готовой структурой как транспортной системой.

Эффект увеличения рассеяния света в воде при добавлении малого количества примесной жидкости подтверждает гипотезу о двумерной неоднородности водной среды на масштабах, меньших  $10^{-3}$  м. Подпространство дву-

мерных дефектов локальной плотности разбивает объемно-однородную среду на совокупность кластеров – оптических квазичастиц, рассеяние света которыми объясняет спектрально-угловые особенности рассеяния света в чистых водах.

Наблюдаемый в эксперименте эффект увеличения рассеяния света может быть дополнительным фактором, усиливающим наблюдаемые из космоса контрасты морской поверхности в зонах гидрологических фронтов и апвеллинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шибанов Е.Б.* Влияние мелкодисперсной примеси на рассеяние света в «чистой» фильтрованной воде // Морской гидрофизический журнал. – 2008. – № 2. – С. 46 – 56.
2. *Shybanov E.B.* Physical reasons for existence of fractal structures in liquids and their influence on light scattering in water // IV Int. conf. «Current problems in optics of natural waters» (ONW2007) (Russia, September 11 – 15, 2007). – Nizny Novgorod, 2007. – P. 41 – 45.
3. *Ли М.Е., Мартынов О.В., Шибанов Е.Б.* Новые принципы измерения индикатрисы рассеяния в широком диапазоне углов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа / Под ред. В.А. Иванова. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2003. – Вып. 8. – С. 194 – 211.
4. *Копелевич О.В.* Малопараметрическая модель оптических свойств морской воды // Оптика океана. Т. 1. Физическая оптика океана / Под ред. А.С. Моница. – М.: Наука, 1983. – С. 208 – 234.
5. *Колмогоров А.Н.* О логарифмически нормальном законе распределения частиц при дроблении // Докл. АН СССР. – 1941. – 31, № 2 – С. 99 – 101.

\*Морской гидрофизический институт НАН Украины,  
Севастополь

Материал поступил  
в редакцию 25.03.10

\*\*Объединенный центр исследований при Европейской Комиссии, После доработки 09.04.10  
Институт экологии окружающей среды,  
г. Испра, Италия  
E-mail: lee@alpha.mhi.iuf.net

АНОТАЦІЯ У експериментах з вимірювання спектрального кутового показника розсіяння світла отримано додаткові докази існування двовимірних неоднорідностей води на масштабах  $10^{-7} - 10^{-3}$  м. При змішуванні чистої води з малою кількістю фільтрованої води, яка має іншу температуру або солоність, спостерігалось збільшення розсіяння світла в 1,8 – 4,5 рази у всьому діапазоні кутів. Показано, що даний ефект не пов'язаний ні з турбулентністю, ні з утворенням дисипативних структур. Проведено оцінки розмірів неоднорідностей, які впливають на спектральний кутовий показник розсіяння світла.

**Ключові слова:** розсіяння світла, чиста вода, кластер, дефект локальної густини, оптична квазічастинка.

ABSTRACT New additional evidences of existence of two-dimensional correlated disorder of water on the scales  $10^{-7} - 10^{-3}$  m are obtained from the experiments on measuring volume scattering function. At mixing of pure water with small amount of filtered water with another temperature or salinity, increase of light scattering by 1.8 – 4.5 times is observed on the whole angular range. It is shown that this effect is not related either to turbulence or formation of dissipative structures. Dimensions of non-uniformities influencing spectral angular index of light scattering are estimated.

**Keywords:** light scattering, pure water, cluster, defect of local density, optical quasi-particle.