

На правах рукописи



ЦЭРЭНЦЭГМИД ОЮУНЧИМЭГ

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ НА БАЗЕ ICP-MS
ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ КЛИМАТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В
ОСАДКАХ ОЗЕРА ХУБСУГУЛ**

02.00.02 — аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИРКУТСК – 2009

Работа выполнена в лаборатории элементного анализа Лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:
кандидат химических наук

Чебыкин Евгений Павлович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук
доктор химических наук

Смагунова Антонина Никоновна
Папина Татьяна Савельевна

Ведущая организация: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Защита диссертации состоится 29 июня 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru/>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан: "_28_" __мая ____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

д.х.н., профессор

Белых Л.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Исследование элементного состава осадков озер является важной частью комплексного подхода к палеореконструкциям природной среды и климата.

В Центральной и Северной Азии имеются только два древних озера – Байкал и Хубсугул, осадки которых хранят историю на протяжении миллионов лет.

Осадки оз. Байкал за последние два десятилетия изучены достаточно хорошо. Многочисленные исследования показали, что геохимические индикаторы несут ценнейшую информацию об эволюции природной среды и палеоклимата (Edgington et al., 1996; Грачев и др., 1997; Кузьмин и др., 1997; Williams et al. 1997; Grachev et al., 1998; Colman et al., 1999; Карабанов и др., 2000; Goldberg et al., 2000; Phedorin et al., 2000; Гольдберг и др., 2001; Chebykin et al., 2002, Чебыкин и др., 2004; 2007, Гольдберг и др., 2005, Жученко и др., 2007). Получение высокоразрешающих летописей, являющихся неотъемлемым атрибутом современной палеоклиматологии, требует использования высокопроизводительных методов анализа и их адаптации для решения поставленных задач. Так, многие байкальские керны были проанализированы с высоким и сверхвысоким разрешением благодаря оптимизации экспрессных методов элементного анализа, таких как РФА СИ, (Goldberg et al., 2001; Zolotarev et al., 2001, Zhmodik et al., 2004) и ICP-MS (Chebykin et al., 2002, Чебыкин и др., 2004, 2007).

Комплексные и детальные исследования осадков озера Хубсугул начаты относительно недавно (Федотов и др., 2001; Fedotov et al., 2004; Karabanov et al., 2004) и, безусловно, требуют применения высокопроизводительных методик, в частности, для многоэлементного анализа, разработка которых на базе современных высокочувствительных и экспрессных методов является весьма актуальной задачей.

Получение высокоразрешающих летописей элементных сигналов, модулированных изменениями палеоклиматических обстановок, позволяет определить границы перехода между ними. Идентификация таких границ является одной из важнейших задач при палеореконструкциях и особенно актуальна при исследовании длинных кернов хубсугульских осадков, где традиционные биогенные индикаторы ($C_{орг}$, $SiO_2_{био}$) значительно искажаются или полностью исчезают вследствие диагенетических процессов уже на рубеже 150 тыс. лет (Fedotov et al., 2004).

Цели и задачи исследований.

Целью данной работы является разработка на базе масс-спектрометрии с плазменной ионизацией (ICP-MS) методического обеспечения, позволяющего выявлять климаточувствительные элементы в осадках оз. Хубсугул, получать наиболее контрастные палеоклиматические сигналы, и в то же время проводить анализ с высокой скоростью.

В работе ставились следующие задачи.

1. Разработать высокопроизводительную методику пробоподготовки осадков, обеспечивающую получение наиболее контрастных климатических

сигналов.

2. Оптимизировать процесс измерения проб на квадрупольном ICP-MS спектрометре для многоэлементного серийного анализа, который при высокой скорости обеспечивал бы точность, достаточную для достоверного обнаружения климатических сигналов.

3. Опробовать разработанную методику на осадках из различных частей оз. Хубсугул, дать геохимическую интерпретацию полученных результатов.

Научная новизна работы.

1. Разработана и метрологически обоснована методика анализа кернов для измерения палеоклиматических сигналов с помощью квадрупольного ICP-MS спектрометра, которая позволяет анализировать до 200 проб за рабочую смену.

2. Выбраны оптимальные условия подготовки кернов для ICP-MS анализа, обеспечивающие получение наибольшего количества палеоклиматических сигналов при их наибольшей контрастности.

3. С помощью разработанных методик получены высокоразрешающие геохимические летописи осадков оз. Хубсугул, охватывающие временной интервал от последнего оледенения до современности. Установлен широкий круг климаточувствительных элементов. Показано, что по ряду климаточувствительных индикаторов осадки центральной, северной и южной частей озера различны.

Практическая значимость работы

Разработанная автором методика экспрессного ICP-MS анализа может быть адаптирована и использована для исследования элементного состава донных отложений других водоемов, а также других объектов природной среды (вода, поровые воды, почвы, растения и пр.). Полученный в работе массив данных по распределению геохимических и других показателей в осадках Хубсугула представляет большой интерес для реконструкции палеоэкологических условий в бассейне озера и создания концептуальных моделей изменения внутриконтинентального палеоклимата.

Фактический материал и методы исследований

В основу диссертации положен материал, отобранный в ходе экспедиций в период с 2001 по 2006 гг. в рамках соглашения о научном сотрудничестве между Сибирским отделением РАН и Академией наук Монголии. Керны донных отложений отбирались гравитационными трубками в летний период с борта НИС «Дыбовский», а в зимний период – со льда. В общей сложности было отобрано 30 коротких кернов (60-180 см), часть из которых использовалась в данной работе.

Отбор и опробование кернов, а также пробоподготовка для элементных анализов и другие лабораторные исследования проводились при непосредственном участии автора. Содержание общего углерода (TC), общего азота (TN) и общей серы (TS) в некоторых кернах определялось с использованием CHNS-O анализатора в Корее (Корейский институт океанографических исследований и разработок, г. Ансан) и Японии (Женский университет, г. Токио).

Диатомовый анализ, определение влажности кернов, потерь при прокаливании, пробоподготовку и многоэлементный ICP-MS анализ на квадрупольном масс-спектрометре VG PlasmaQuad II проводили в Лимнологическом институте СО РАН. Содержание биогенного кремнезема, органического углерода выполнено в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Содержание биогенного кремнезема, легко окисляемых органических веществ и карбоната кальция в трех коротких кернах (HV04-7, HV04-10, HV04-14 – 165 образцов) определяли в Японии в университете г. Канадзавы.

Минералогический состав некоторых кернов определяли рентгенодифрактометрическим методом в Корею (Корейский институт океанографических исследований и разработок, г. Ансан).

Радиоуглеродная AMS датировка керна X105-2 была проведена в Радиоуглеродной лаборатории г. Познани (Польша).

Автор защищает.

1. Высокопроизводительную методику пробоподготовки для выявления климаточувствительных элементов в осадках оз. Хубсугул.

2. Оптимальные условия измерения на квадрупольном ICP-MS спектрометре, обеспечивающие высокопроизводительный серийный анализ растворов.

3. Закономерности распределения климаточувствительных элементов по глубине в осадках из различных частей оз. Хубсугул на временном интервале от последнего оледенения до современности.

Личный вклад автора.

Все описанные в работе эксперименты выполнены автором либо лично, либо при его решающем личном вкладе. Автор активно участвовал в постановках задач, интерпретации полученных данных и написании статей.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на: Swiss-Russian Seminar “Reconstruction of past climate variability in Siberia from natural archives” (Barnaul, Russia, 2008); 3rd International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources (Mongolia, Ulaanbaatar, 2008); 5th Japan-Korea-China International Workshop “Present Earth Surface Process and historical Environmental Changes in East Asia” (Japan, Hakodate, 2008); 6th International Symposium on Terrestrial Changes in East Eurasia and Adjacent Areas. Environmental and Climatic Changes and Biodiversity in East Eurasia and Adjacent Areas (Irkutsk-Listvyanka, Russia, 2007); Joint International Symposium “Environmental Changes and Earth Surface Processes in Semi-arid and Temperate Areas” (Ulaanbaatar, Mongolia, 2006); “Geology and Geocology of Mongolia, 2005 Spring” conference (Ulaanbaatar, Mongolia, 2006); The 4th International Symposium on Terrestrial Environmental changes in East Eurasia and Adjacent Areas (Gyeongju, Korea, 2005); “East Eurasian Geological Symposium-2005” (Ulaanbaatar, Mongolia, 2005); International conference “Environmental Processes of East Eurasia” (Xi’an, China, 2004); the Third Korea-Mongolian Joint Seminars on “Environmental changes of Northeast Asia” (Ulaanbaatar, Mongolia, 2004); International workshop on sedimentary processes in

large lakes “Baik-Sed-2” (Gent, Belgium, 2003); “Geology and Geoecology of Mongolia 2003 Spring” conference (Ulaanbaatar, Mongolia, 2003); the Second international conference on chemical investigation and utilization of material resources (Ulaanbaatar, Mongolia, 2003); International workshop “Terrestrial sediment information and Long-term Environmental Changes in East Eurasia” (Kanazawa, Japan, 2003).

По теме диссертации опубликовано 14 тезисов и 2 статьи в рецензируемых журналах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 107 страницах, содержит 18 рисунков, 3 таблицы и 4 приложения. В списке цитируемой литературе 167 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Е.П. Чебыкину, а также академику РАН М.А. Грачеву за постановку задачи, активное участие в обсуждении и интерпретации результатов данной работы. Автор искренне признателен всем тем, без кого невозможно было выполнить столь сложную и трудоемкую работу: к.г.-м.н. Д. Томорхуу из Института геологии и минеральных ресурсов АН Монголии, к.г.-м.н. А.П. Федотову за участие в совместных экспедициях по отбору кернов из озера Хубсугул, Г.А. Зиборовой и Т.О. Железняковой, Н.А. Жученко, О.Г. Степановой за помощь в подготовке образцов и их ICP-MS анализе, коллег из Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. П.Т. Долгих, М.И. Арсенюк за помощь в проведении анализов по определению биогенного кремнезема и органического углерода. Автор также благодарит Ц. Наранцэцэг и других коллег из Института геологии и минеральных ресурсов АН Монголии, принимавших участие в моей работе.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 «Геохимические индикаторы палеоклимата в осадках озера Байкал. Методы исследований», посвященной литературному обзору, рассмотрены различные геохимические индикаторы (биогенные и абиогенные) палеоклимата в осадках оз. Байкал и методы многоэлементного анализа, используемые для исследования кернов с осадками.

Многочисленные исследования донных отложений озера Байкал показали огромное значение геохимических параметров осадков для реконструкции климатов прошлого.

Анализ валового распределения химических элементов в кернах с осадками выявил ряд климаточувствительных индикаторов, отражающих глобальные климатические изменения, обусловленные как вариациями орбитальных параметров Земли, так и вызываемыми неорбитальными, внутрипланетарными механизмами. Сигналы влияния последних были идентифицированы в высокоразрешающих летописях, полученных с использованием многоэлементного РФА СИ анализа, адаптированного для непрерывного сканирования «сырых» и залитых в эпоксидную смолу кернов.

Использование ICP-MS анализа в сочетании с методом селективного

извлечения элементов позволило расширить круг тестируемых индикаторов, повысить «контрастность» климатических сигналов и выявить те из них, которые были маскированы валовым содержанием элементов в пробах. Полученные таким способом высокоразрешающие геохимические сигналы позволили реконструировать изменение региональных палеоэкологических условий.

Таким образом, применение и развитие методов многоэлементного анализа, и в частности методик селективного извлечения элементов из осадков, представляется весьма перспективным для целей выявления климаточувствительных индикаторов в донных отложениях.

Обзор методов, традиционно используемых для многоэлементного анализа донных отложений, показывает, что масс-спектрометрия с плазменной ионизацией (ICP-MS) наиболее пригодна для достижения поставленной цели, поскольку характеризуется не только одними из самых низких пределов обнаружения, простотой и высокой скоростью анализа, но и возможностью одновременного определения около 70 элементов. Кроме того метод ICP-MS позволяет анализировать растворы, что крайне трудно реализовать в условиях РФА СИ и НАА анализа. Себестоимость ICP-MS анализов, в силу относительно дешевого оборудования, существенно ниже себестоимости указанных выше методов, для реализации которых необходимы дорогостоящие ускорители (РФА СИ) и реакторы (НАА). Следует заметить единственное преимущество РФА СИ – возможность непрерывного сканирования для получения сверхвысокоразрешающих летописей, при этом чувствительность и количество анализируемых элементов существенно меньше, чем у ICP-MS.

В главе 2 «Разработка методики подготовки проб для выявления климаточувствительных элементов в осадках оз. Хубсугул» рассматриваются различные этапы комплексного исследования кернов (определение биогенных индикаторов – $\text{SiO}_{2\text{биог}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$, содержание створок диатомовых водорослей; физических параметров (влажность); минералогического состава; радиоуглеродная датировка), а также исследование кинетики экстракции осадков слабой азотной кислотой, процедуры последовательной экстракции осадков для установления оптимального способа подготовки проб.

Предварительные исследования были выполнены на образце «test», который получен путём усреднения 10-ти межледниковых и 10-ти ледниковых горизонтов керна Х105-2, отобранного из центральной части оз. Хубсугул.

Установлено, что в процессе удаления органического вещества из осадков при прокаливании (1 ч, 600°C) значимых потерь элементов не происходит, за исключением Вг (30 %), I (98 %) и Нг (70 %). Исследование кинетики (5, 10, 20, 40 мин, 1, 2, 4, 8 часов, 1-7 дней, 2-4 недели) экстракции 1%-ной HNO_3 прокалённых и сухих осадков показало, что в обоих случаях равновесия в системе «осадок-экстракт» не достигается (см. рис. 1, 2), форма кинетических профилей для разных групп элементов различна. Время экстракции 20 часов является компромиссным, поскольку, с одной стороны, оно оптимально для серийной пробоподготовки (несколько сотен проб одновременно), с другой

стороны, более длительная экстракция нецелесообразна, поскольку концентрация одних элементов в экстрактах имеет хорошо выраженную тенденцию к увеличению (стэки 1-5, см. рис. 1), а других – к уменьшению (Mo, I, Sb, W). Эффективность экстракции (20 ч) в случае с прокалёнными осадками по ряду элементов лучше (Tl, V, Ni, Ge, Se, Mg, Re, Fe, Si, B, Ga, Sn, S, Rb, Sc, Al, K, Li, Mo, Na, Cr, W, Bi – в 1,2-3,2 раза, Br – в 10 раз, Th – в 13 раз), по другим элементам – хуже (Pb, Ti, Ta, Cd, Zr, I, Cu – в 1,2-3,8 раза), по остальным элементам (Nb, Ba, Hf, Ca, Mn, Y, REE, Sb, Cs, Sr, U, Co, P, As, Zn, Be) – не отличается от эффективности экстракции сухих осадков. Формы кинетических профилей при экстракции сухих и прокалённых осадков для большинства элементов подобны, за исключением Ge, Re, Nb, Bi, Mo, I и W (рис. 2).

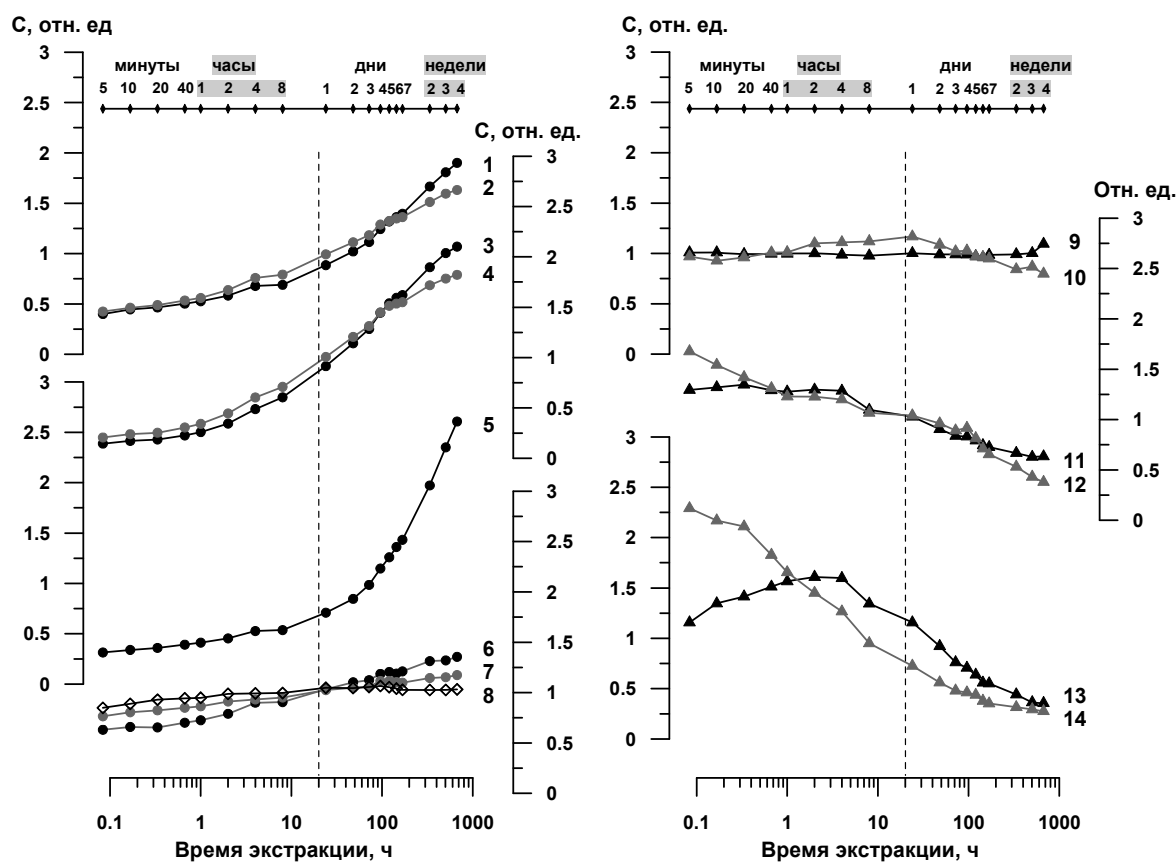


Рис. 1. Кинетика экстракции прокалённого образца «test» (см. текст) 1 %-ной HNO₃. Данные представлены в относительных единицах $C = C_t/C_{aver}$, где C_t – концентрация экстрагируемого элемента (в расчёте на сухой образец) в момент времени t ; C_{aver} – среднее содержание элемента по кинетическому профилю. Нормированные профили, имеющие сходные формы объединены в стэки (усреднены): **1** – Li, Na, Rb, Tl; **2** – Be, Mn, Mg, Sc, K, V; **3** – Si, Fe; **4** – Cr, Zn, Ga, Co, Ni; **5** – Ti, Cs, Cu; **6** – B, Pb, Th, Ba, Cd, Ta; **7** – Sr, LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu); **8** – P, As, Re, Ca, Ge, Y, HREE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), U; **9** – Se, Br, Sn, Nb; **10** – S, Bi, Hf, Zr; **11** – Mo; **12** – I; **13** – Sb; **14** – W.

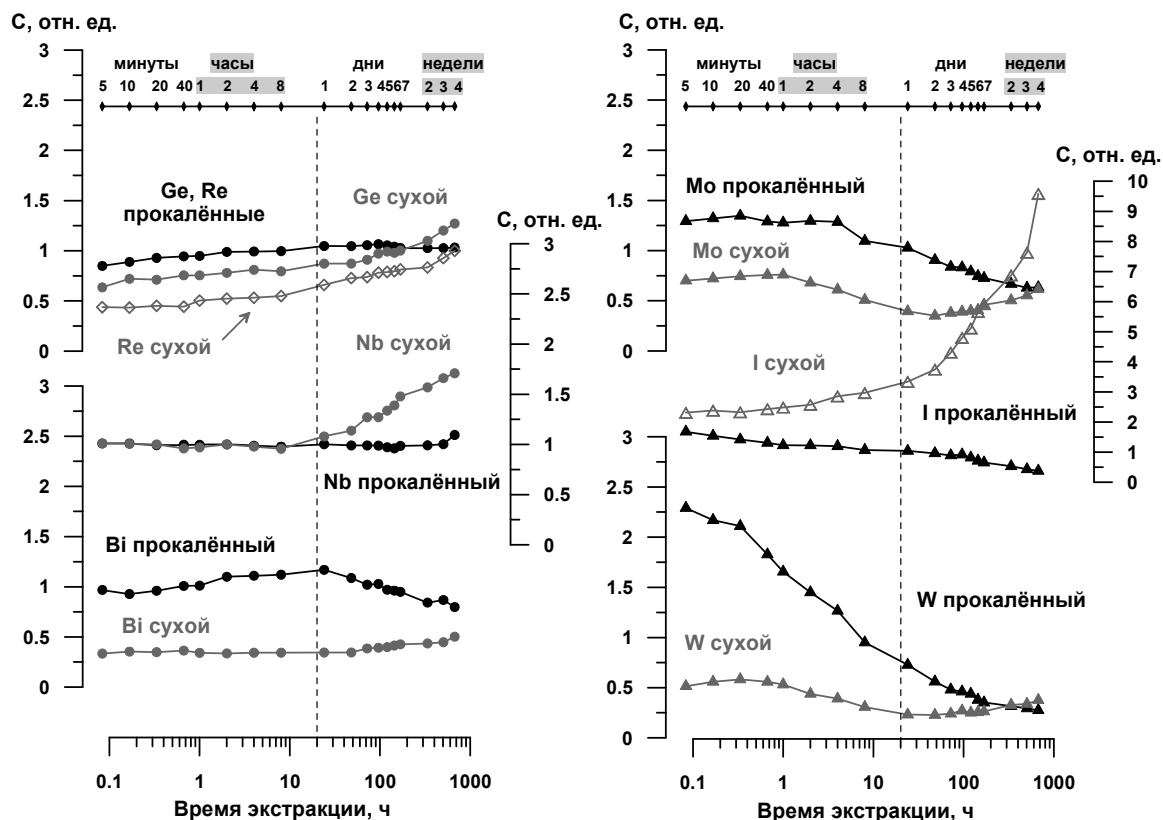


Рис. 2. Сравнение кинетики экстракции 1 %-ной HNO_3 прокалённого (чёрный) и сухого (серый) образцов «test» (см. текст). Данные представлены в относительных единицах (см. подпись к рис. 1). Показаны только те элементы, формы профилей которых имеют существенные отличия.

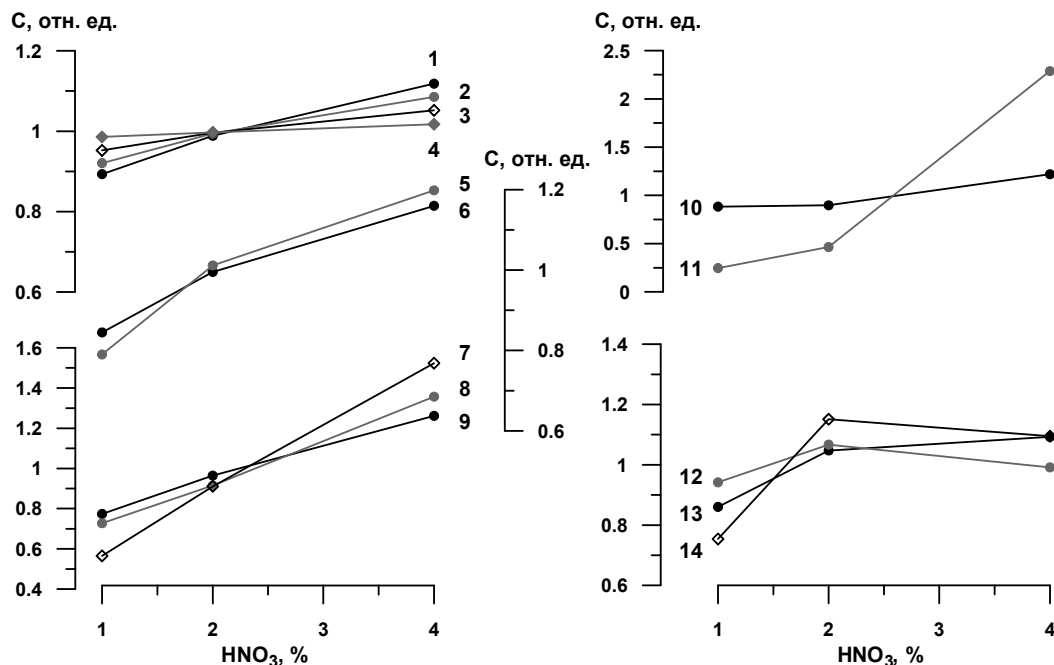


Рис. 3. Экстракция (20 ч.) прокалённого образца «test» растворами 1, 2 и 4% HNO_3 . Данные представлены в относительных единицах (нормировка на средние значения). Нормированные профили, имеющие сходные формы объединены в стэки (усреднены): **1** – Li, Mg, B, I, Mg; **2** – Be, Sc, Cd, Ba, Pb; **3** – Si, As, REE; **4** – Ca, Se, U, Ge, Sr, Y, S, Br; **5** – Fe, Sb, Ga, Mo; **6** – K, V, Co, Cr, Ni, Th; **7** – Sn, Cs, W, Bi; **8** – Ti; **9** – Cu, Rb, Tl; **10** – Nb, Ta; **11** – Zr, Hf; **12** – P; **13** – Mn; **14** – Zn.

Изучено влияние концентрации слабой азотной кислоты (1, 2 и 4%) на эффективность экстракции (20 ч) прокалённых осадков (рис. 3). Для большинства элементов наблюдается практически линейная пропорциональная зависимость концентрации элементов в экстрактах от силы кислоты, за исключением Zr, Hf (квазиэкспоненциальный характер) и P, Mn, Zn (квазилогарифмический характер). Увеличение концентрации HNO₃ с 1 до 4% формально соответствует увеличению времени экстракции 1%-ной HNO₃ с 1 до 2-7 дней (время разное для разных элементов и групп элементов, ср. рис. 1). Очевидно, что увеличение времени экстракции не идентично увеличению силы кислоты (особенно для Mo, I, Sb, W, Si, As, P, HREE, Nb, Ta, Zr, Hf, Bi, Th, ср. рис. 1). Это необходимо учитывать при выборе силы экстрагента.

Поскольку результаты предварительных исследований не позволяют выбрать однозначно лучший способ обработки осадков слабой азотной кислотой, то наш выбор (1% HNO₃ и прокалённые осадки) достаточно условен. Мы выбрали 1%-ную азотную кислоту из принципа: меньше концентрация – меньше загрязнения, вносимые ею. Мы также ожидали более контрастирующего эффекта от более слабой кислоты (см. ниже). Главным поводом к прокаливанию было стремление удалить органическое вещество и получить сигнал от неорганического углерода, а также предположение о том, что органическое вещество может «цементировать» осадок и снижать доступность экстрагента к минеральным фазам. Строгое соблюдение регламента пробоподготовки (время экстракции и пр.) для *всех* образцов является обязательным условием для получения правильных конечных результатов, особенно при сравнении геохимических летописей разных кернов.

Процедура последовательной экстракции выполнялась на образцах керна X105-2. Она состояла из трех этапов: 1) экстракция 1%-ной HNO₃, 2) экстракция 70%-ной HNO₃, 3) кислотное термическое разложение остатка. Осадки предварительно высушивали 3 суток при 60°C и прокаливали при 600°C 1 час, чтобы удалить большую часть органического вещества. Операции по процедуре последовательной экстракции проводили с навесками массой 50 мг.

Таблица 1. *Условия проведения процедуры последовательной экстракции*

	I этап	II этап	III этап (кислотное разложение остатка)
Реагенты и их количество	1% HNO ₃ (15 мл)	70% HNO ₃ (0,5 мл)	70% HNO ₃ (3x1+2 мл), 60% HClO ₄ (1 мл), 50% HF (5 мл) 30% H ₂ O ₂ (30 мкл)
Температура	комнатная	80 °С	90 °С
Время	20 часов	2 часа	В течение 1 сут.
Примечание	Растворы центрифугировали (10000 g)	После I этапа растворы декантировали, осадки дважды промыли 10 мл H ₂ O дист. В конце добавили 14 мл H ₂ O дист., центрифугировали (10000 g)	Выпаривали в стеклоуглеродных тиглях до сухих солей, затем дважды выпаривали с 1 мл HNO ₃ , далее добавили 2 мл HNO ₃ и 30 мкл H ₂ O ₂ , выдержали 2 часа (t = комнатная) и довели объем до 40 мл 1%-ной HNO ₃

Многоэлементный анализ подготовленных растворов выполняли методом ICP-MS на квадрупольном спектрометре VG PlasmaQuad II. Измерение образцов выполняли отдельными сериями: 1%-ные HNO₃ экстракты, 70%-ные HNO₃ экстракты, растворы кислотного разложения остатка. В каждой серии образцы измеряли последовательно в порядке возрастания глубины керн согласно следующей схеме: холостая – контрольная проба – 10 образцов – контрольная проба – 10 образцов – контрольная проба, и т.д. В качестве контрольной пробы, отслеживающей временной дрейф прибора для всего диапазона сканируемых масс, использовалась усредненная проба, приготовленная путем смешения 0,5 мл от каждого раствора образца в серии. Промывку измерительного тракта спектрометра (в течение 1 мин) делали до и после каждой контрольной пробы, а между измеряемыми образцами не делали. Перед каждой серией измерений прибор настраивали и калибровали по стандартному раствору «*tune*» (Be, Co, In, Ce, Bi, U - 10 ppb). Остальные параметры, при которых проводили измерения, указаны в табл. 2.

Таблица 2. *Экспериментальные параметры измерения на ICP-MS спектрометре VG PlasmaQuad II*

Параметр	Значение
Выходная мощность генератора плазмы	1350 Вт
Отраженная мощность	менее 5 Вт
Поток аргона несущий	13,5 л/мин
Поток аргона промежуточный	0,8 л/мин
Поток аргона через распылитель	0,98 мл/мин
Тип распылителя (небулайзер)	Babington
Скорость подачи растворов перистальтическим насосом	1 мл/мин
Время захвата образца	40 с
Время измерения образца	60 с
Диапазон сканируемых атомных масс	6 – 13, 23 – 40, 41 – 238
Время задержки (dwell time)	10,24 мс
Мертвое время детектора (dead time)	30 нс
Количество каналов на массу	25
Время сканирования масс-спектра	0,1 с
Диапазон интегрирования аналитического сигнала	0,8 а.е.м.

Учёт спектральных наложений выполнялся с помощью программного обеспечения PQ SIMPLEX 2.0 (расширенного и улучшенного относительно первой версии, Елохин и др., 1997). Окончательный выбор изотопов для расчёта основывался на принципах «минимальных расчётных концентраций» и «наиболее надёжных изотопов» (минимальные интерференции, высокая распространённость): ⁷Li, ⁹Be, ¹¹B, ^{12, 13}C, ²³Na, ²⁵Mg, ^{28, 29}Si, ³¹P, ³⁴S, ⁴³Ca, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷¹Ga, ⁷⁴Ge, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ⁷⁹Br, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁸Mo, ^{108, 104}Pd, ¹⁰⁹Ag, ¹¹¹Cd, ¹²⁰Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁷I, ¹³³Cs, ¹³⁵Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁴Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁸⁷Re, ¹⁹⁵Pt, ²⁰²Hg, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th, ²³⁸U.

Профили содержаний элементов по глубине керна X105-2, полученные при реализации процедуры последовательной экстракции в сопоставлении с биогенными индикаторами климата (SiO_2 биог., $\text{C}_{\text{орг}}$, диатомеи) представлены на рис. 4 и 5. Границы климатических событий проведены по данным радиоуглеродной датировки (Fedotov et al., 2004): голоцен/плейстоцен - 11,5 тыс. л.н., теплый период Бёллинг-Аллерёд (БА, 15-13 тыс. л.н.) в конце плейстоцена отмечен пунктирным прямоугольником, холодный период Юнгер Дриас (ЮД, 13-11,5 тыс. л.н.) – серым прямоугольником.

Установлено, что экстракция 1%-ной азотной кислотой дает наибольшее количество (44) контрастных элементных сигналов, отслеживающих смену климатических условий на переходе от последнего глобального оледенения к современному теплomu периоду (рис. 4). Наибольшая вариабельность (более 100%) чувствительных к климату элементов характерна для $\text{C}_{\text{неорг}}$, P, Ca, V, Ni, Se, Br, Sr, Mo, Sb, I, W и U, наименьшая (25-30%) – As, Rb и Pb.

Контрастность и количество климатических сигналов элементов, вскрываемых последовательно 70%-ной HNO_3 и кислотным разложением остатка существенно меньше (25 и 8 соответственно, рис. 5).

Климатически модулируемые сигналы элементов, извлекаемые 1%-ной азотной кислотой, разделяются на три группы: (1) имеющие высокие содержания в голоцене и низкие в плейстоцене (Li, Be, Zn, Cd, Tl, Pb, Ni, Co, Se, Sb, V, U, W, Sc, Y, лантаниды (Ln), Cr, Rb, Ga, Ti, Th, Mo и P); (2) с обратной картиной распределения ($\text{C}_{\text{неорг}}$, Ca, Sr, Mg, Mn, I) и (3) элементы, содержание которых повышено в переходные климатические периоды (Бёллинг-Аллерёд и Юнгер Дриас) – As и Br. Климатические сигналы, получаемые в ходе последующих этапов процедуры вскрытия, также распадаются на подобные три группы, при этом профили некоторых элементов становятся инверсными (Ca, Rb, Y, лантаниды – в экстрактах 70%-ной HNO_3 , I, Ni – в остатках), и появляются климатические сигналы от других элементов (Cu, Pd, Zr, Hf, Bi, Cs – в экстрактах 70%-ной HNO_3 , Cu, Pt – в остатках).

Выявлен ряд элементов (W, Mo, As, Br, I, Mn, P), осложненных диагенетическими процессами и чисто диагенетические – Ba, Fe, накапливающиеся в верхних горизонтах керна.

В валовых пробах климатически выраженными являются только 22 элемента (P, Cu, Se, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, W, Th, U – 1-я группа; $\text{C}_{\text{неорг}}$, Mg, Ca, Mn Sr – 2-я группа; As, Br, I – 3-я группа), контрастность которых ниже, чем в азотнокислых экстрактах.

Показано, что непосредственная экстракция осадков 70%-ной азотной кислотой не дает преимуществ по сравнению с 1%-ной HNO_3 , как по количеству, так и по контрастности климатических сигналов. При этом одни климатические сигналы исчезают (Li, Ti, Cr, Co, Ga, Rb, Mo), а другие появляются (Cu, Zr, Pd, Cs, Hf, Bi, Ge).

Таким образом, если не задаваться целью исследования геохимии отдельных элементов, экстракция осадков 1%-ной азотной кислотой, учитывая простоту пробоподготовки и ее высокую экспрессность, является наиболее подходящей для выявления климатических сигналов в осадках оз. Хубсугул.

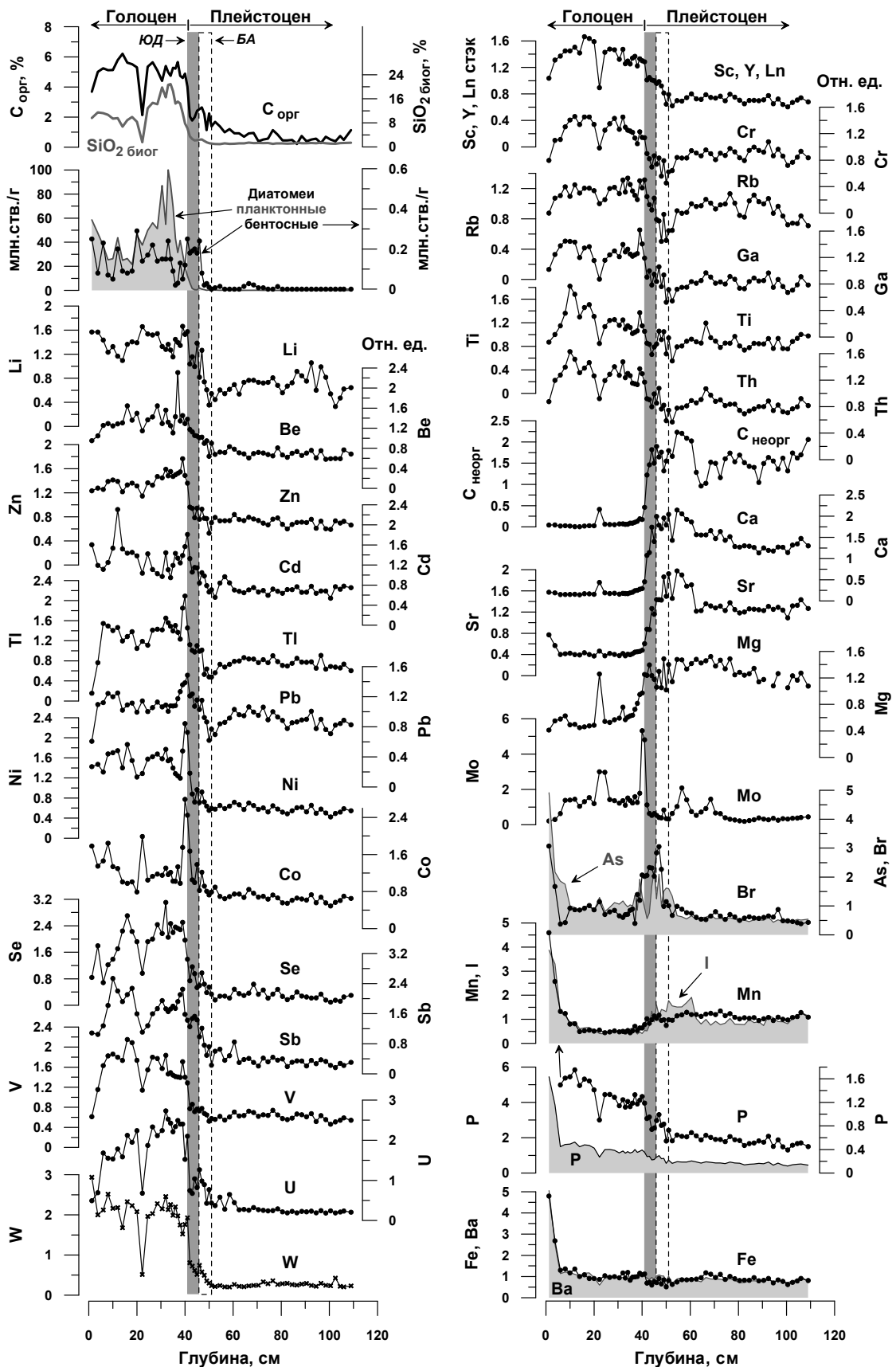


Рис. 4. Климатические и диагенетические сигналы элементов в осадках керна X105-2, извлекаемых 1%-ной HNO_3 в сопоставлении с биогенными сигналами климата ($C_{\text{орг}}$, $\text{SiO}_2_{\text{биог}}$ и диатомовые водоросли). Содержания элементов даны в относительных единицах (нормированы на средние значения по профилю)

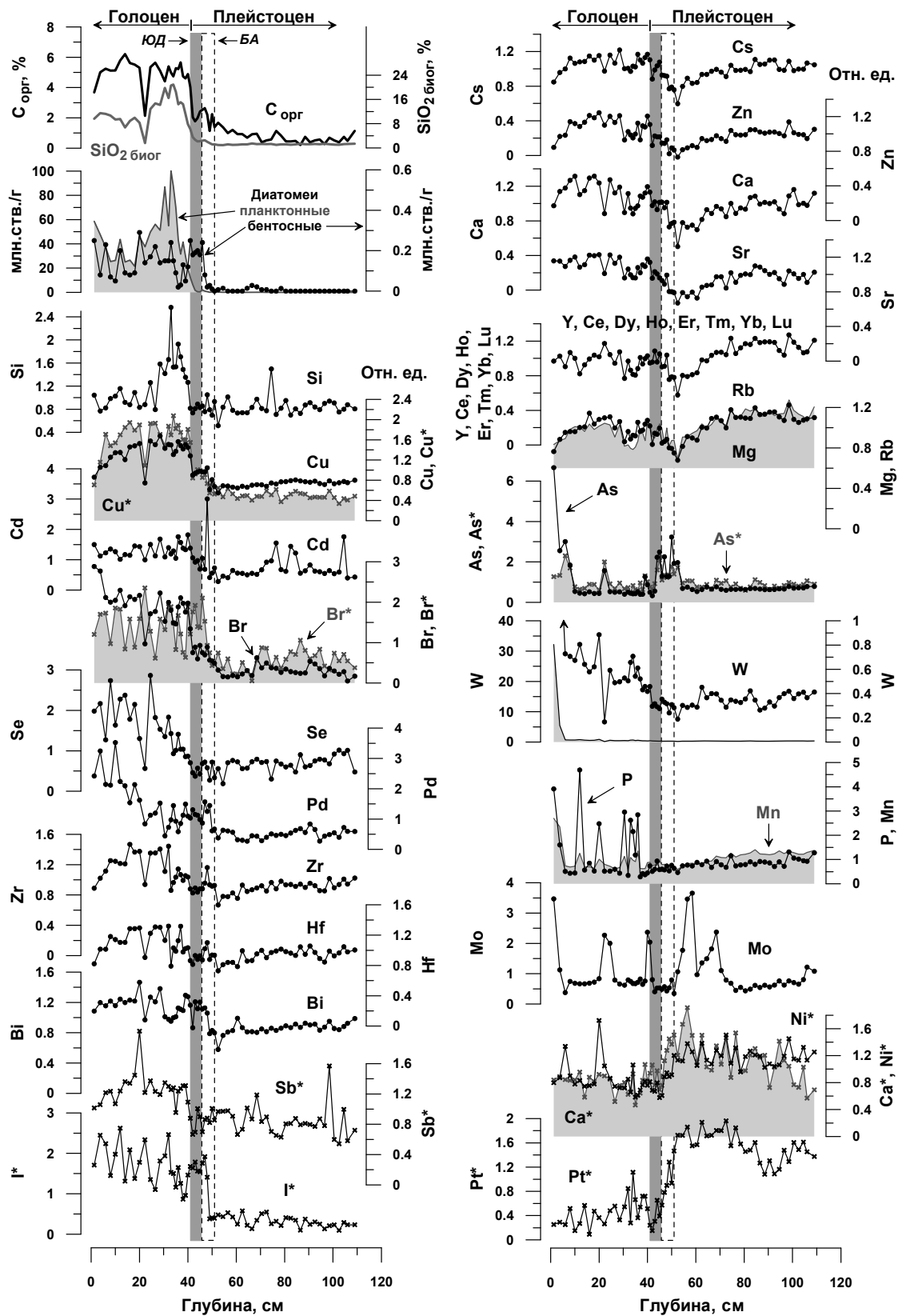


Рис. 5. Климатические и диагенетические сигналы элементов в осадках ядра X105-2, извлекаемых 70%-ной HNO₃ (кружки на графиках) и вскрываемых кислотным разложением остатка (символы «x» на графиках, символы элементов отмечены звездочкой *) после экстракции 1%-ной HNO₃ в сопоставлении с биогенными сигналами климата (C_{орг}, SiO₂биог, диатомовые водоросли). Содержания элементов даны в относительных единицах (нормированы на средние значения по профилю).

В главе 3 «Оптимизация процесса ICP-MS измерения для серийного анализа. Метрологические характеристики» рассматриваются основные характеристики и возможности квадрупольного ICP-MS спектрометра VG PlasmaQuad II, а также представлены результаты исследований по оптимизации процесса ICP-MS измерения для серийного анализа образцов и даны метрологические характеристики методического обеспечения в целом.

Установлены пределы обнаружения (ПО) 60 элементов при ICP-MS измерении 1%-ных азотнокислых экстрактов исследуемых образцов (рис. 6). При расчете пределов обнаружения использовался критерий 3σ :

$$\text{ПО} = 3\sigma/(dI/dC) \quad (1),$$

где σ – стандартное отклонение измеренных величин аналитических сигналов (имп./с) элементов в холостой пробе ($n=30$), I – величины аналитических сигналов (имп./с) элементов в экстрактах, C – концентрации элементов в экстрактах, определенные полуколичественным методом. Тангенс угла наклона dI/dC находили по линейной регрессии (в расчет брали все 64 образца).

Для большинства элементов пределы обнаружения составляют менее 0,1 мкг/л, что значительно ниже (в 10-4600 раз) их минимальных концентраций в измеряемых растворах. ПО для Be, Sr, Cu, Mn, I, P, Zn Ni лежат в пределах 0,1-1 мкг/л, а для Se, Ti, Cr, Li, B, Mg, Si, Br, S, Fe, Na, Ca, C – более 1 мкг/л. Наибольшие величины ПО получены для трех последних: Na – 60, Ca – 110, C – 4000 мкг/л. Такие высокие значения обусловлены высоким содержанием этих элементов в холостой пробе, а для углерода еще и тем, что он легкий (^{12}C , ^{13}C) и плохо ионизируется в плазме (потенциал ионизации 11,26 эВ, что в 2,2 раза больше, чем у Na). Минимальные концентрации Ta, Hf, Sn, Se, C сопоставимы с пределами обнаружения (превышают ПО в 1,2 – 2 раза). Рений, при его минимальных концентрациях, не может быть достоверно определен.

Таким образом, при выбранном способе пробоподготовки используемый масс-спектрометр позволяет достоверно определять большинство элементов в исследуемых образцах.

Получение высокоразрешающих палеоклиматических летописей требует, помимо высокопроизводительной пробоподготовки, оптимизации самого процесса измерения, который в ряде случаев является лимитирующим. При ICP-MS определении элементов основным фактором, снижающим экспрессность, является необходимость промывки системы ввода проб и измерительного тракта масс-спектрометра между пробами для предотвращения перекрестной контаминации. По результатам исследования эффектов «памяти» тестового образца «test» показано, что для достоверного выявления климатических сигналов при последовательном измерении образцов (вдоль керна) промывка не является принципиально необходимой, поскольку эффекты «памяти» для большинства элементов составляют менее 3% (рис. 7), что значительно ниже вариабельность климатических сигналов (25%).

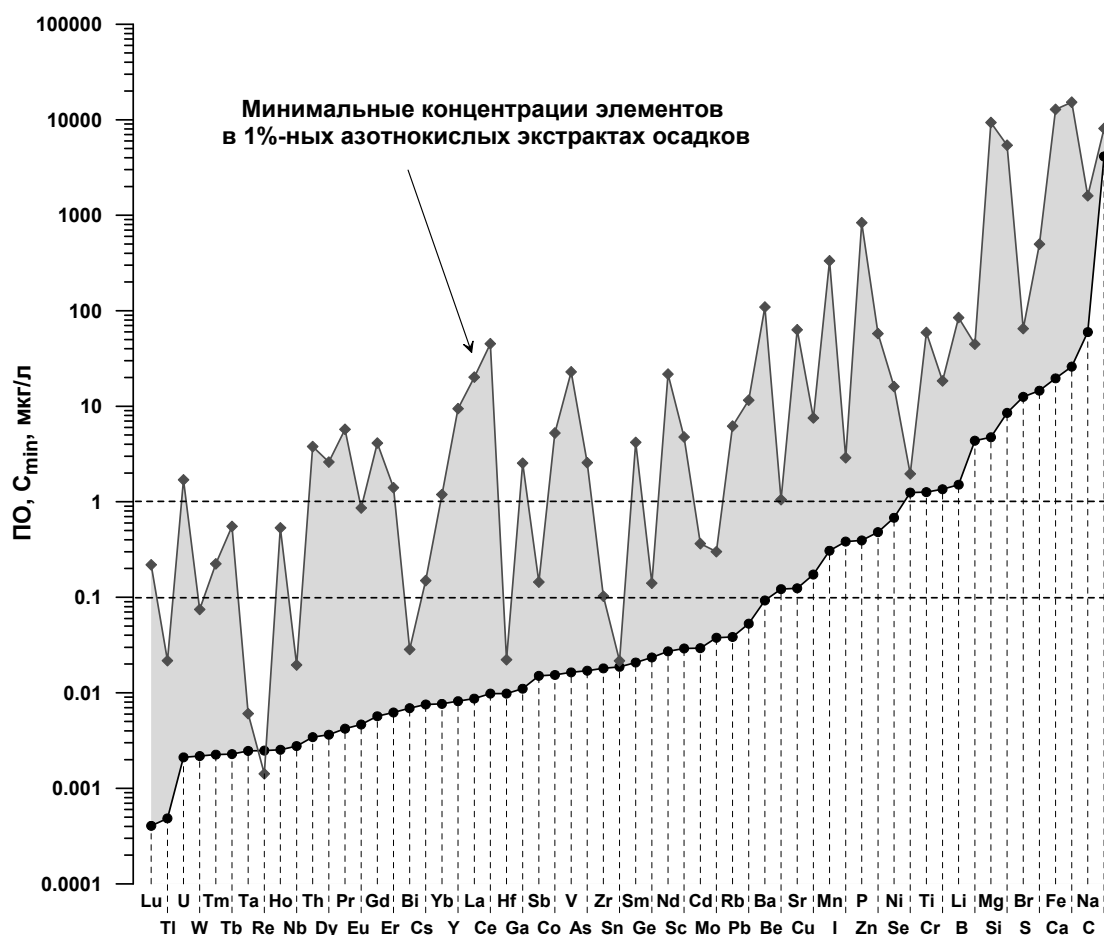


Рис. 6. Сопоставление пределов обнаружения (ПО) и минимальных концентраций элементов (C_{\min}) в 1%-ных азотнокислых экстрактах осадков озера Хубсугул (станция X105-2) по результатам ICP-MS анализа.

Эффекты «памяти» для Вг и I получились достаточно большими (20 и 26 % соответственно), вероятно, вследствие сорбции молекулярных и/или гидридных форм на поверхности распылительной камеры и подводящих раствор трубка (Al-Ammar et al., 2001; O'Brien et al., 2002; Vu et al, 2003). При исследовании более разбавленных растворов (в 3 и 9 раз) было установлено, что эффекты «памяти» для Вг и I не зависят от концентрации, поэтому, полагая их постоянными, можно скорректировать исходные профили сигналов (рис. 8). Видно, что после корректировки оба этих элемента остаются хорошо выраженными климатическими сигналами.

На рис. 7б показана зависимость эффектов «памяти» от величин аналитических сигналов элементов, которая свидетельствует о том, что все элементы (за искл. Вг, I) вне зависимости от концентрации (аналитические сигналы меняются на шесть порядков) практически полностью удаляются из измерительной системы масс-спектрометра за время подвода следующего образца (40 с, см. табл. 2). Поскольку минимальная вариабельность климаточувствительных элементов в осадках составляет 25%, то вклад эффектов «памяти» незначим и максимально составляет $3 / (3^2 + 25^2)^{1/2} = 12\%$. Отказ от промежуточной промывки позволяет значительно увеличить скорость анализа – до 200 проб в день (~ 2 мин/образец, см. табл. 2).

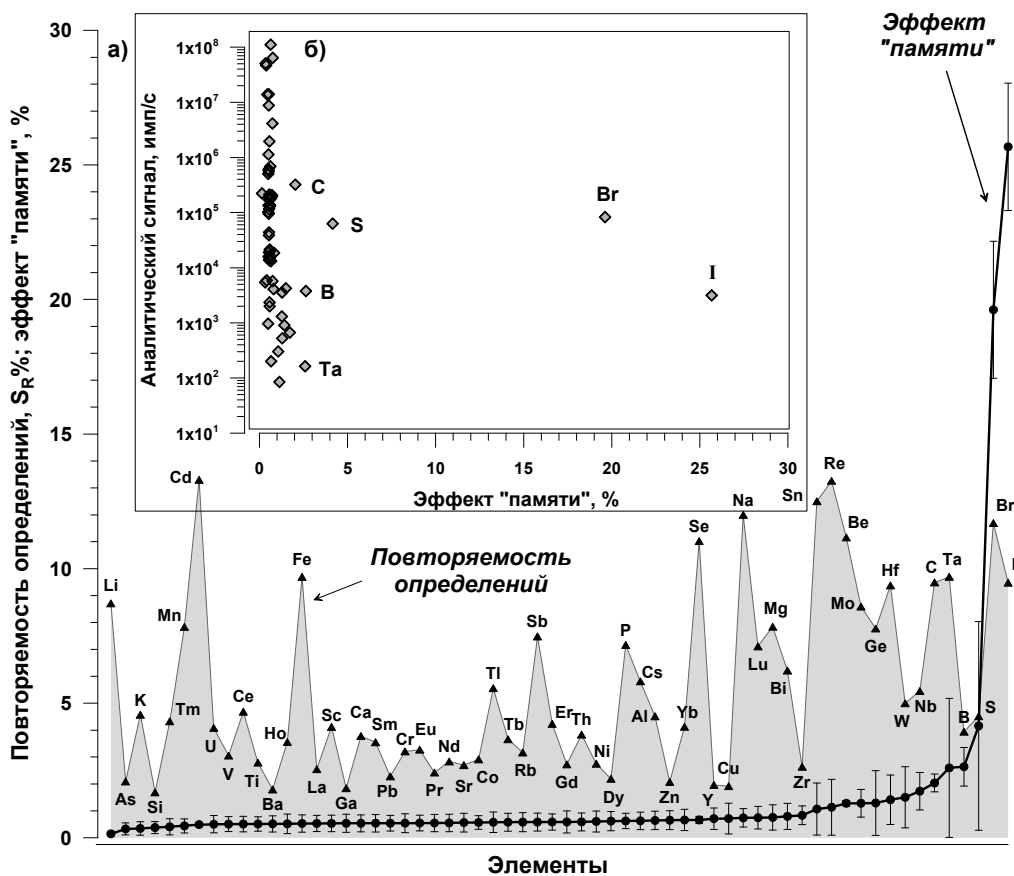


Рис. 7. Эффекты «памяти» ((а), величины стандартных отклонений отмечены барами), их зависимость от величин аналитических сигналов (б) при ICP-MS измерении 1%-ных HNO₃ экстрактов тестового образца в сопоставлении с повторяемостью (к-нт вариации, S_r %) анализа (а).

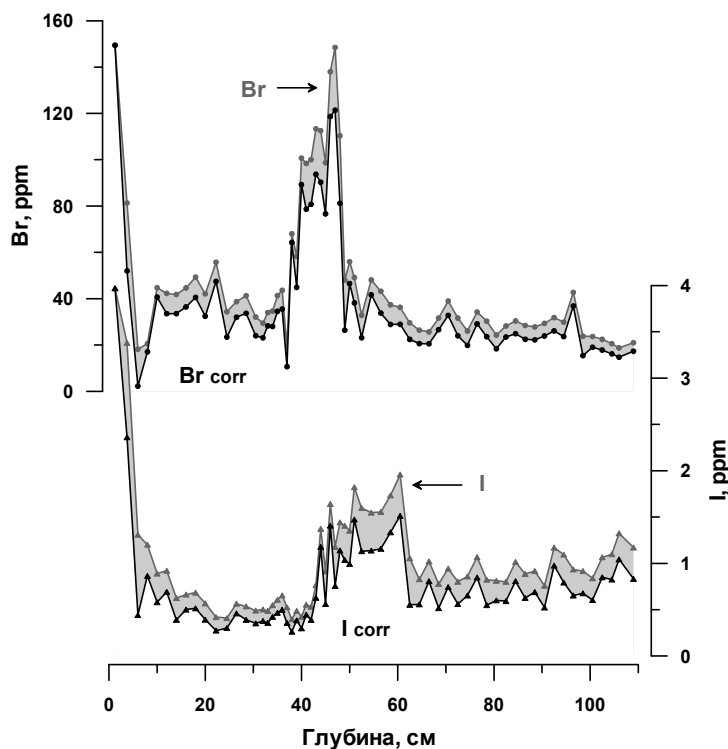


Рис. 8. Сопоставление исходных и скорректированных на эффект «памяти» сигналов Br и I в осадках ядра X105-2, извлекаемых 1%-ным раствором азотной кислоты.

Поскольку разработанная методика применяется вне сферы государственного (межведомственного) аналитического контроля, то оценка воспроизводимости результатов определения не требуется (Смагунова и др., 2006). Данная методика направлена, в первую очередь, на определение относительных изменений концентрации элементов (от пробы к пробе) при идентичных условиях пробоподготовки и измерения. Поэтому повторяемость анализа является достаточной метрологической характеристикой.

Повторяемость анализа по результатам исследования тестового образца (рис. 7а) для большинства элементов характеризуется коэффициентом вариации не более 5% (максимальные значения – 13% для Cd и Re), что существенно ниже минимальной вариабельности климаточувствительных элементов (25%).

Таким образом, разработанное методическое обеспечение (методика пробоподготовки и методика серийного ICP-MS анализа) позволяет достоверно выявлять климаточувствительные элементы в осадках оз. Хубсугул, получать наиболее контрастные палеоклиматические сигналы и, кроме того, обеспечивает высокую производительность анализа (~ 200 проб в день).

В главе 4 «Геохимические индикаторы палеоклимата в осадках озера Хубсугул на временном интервале от последнего оледенения до современности» рассматриваются результаты применения разработанного методического обеспечения на осадках, отобранных короткими трубками из различных частей озера.

Показано, что геохимические сигналы палеоклимата в осадках центральной части озера Хубсугул однотипны, хотя и имеются некоторые отличия в их количестве. В то же время наблюдаются значительные различия осадков центральной части озера с осадками из других районов. Различия заключаются как в существенном изменении количества индикаторов (исчезновение одних и появление других) так и в характере профилей распределения элементов по глубине кернов в ответ на смену климатических условий.

В осадках северо-восточной части озера, климатические сигналы Li, Tl, Pb, Co, Cd, Se, Sb, Rb, Ti, Mo, Br, P, I, Nb, Zr, Hf исчезают, в то же время появляется Fe, а профиль Mn (за исключением верхней диагенетической части) становится инверсным.

Геохимические сигналы в осадках северо-западной части озера не поддаются однозначной интерпретации с точки зрения климатического форсинга. Вероятно, осадки этого района испытывали существенные метаморфозы. Об этом свидетельствует сложная картина распределения диагенетических элементов, а также тот факт, что в глинистом интервале керна присутствуют многочисленные растительные остатки, которые могли быть принесены селевыми потоками или реками (на северо-восточном берегу находятся крупные дельты) в периоды наводнений. Надо полагать, данный район малопригоден для получения достоверных палеоклиматических летописей.

Отличие осадков южной части озера от центральной заключается в исчезновении климатических сигналов Be, Pb, Co, Se, Sb, Cr, Ga, Mo, Br, I и

появлении K, Bi, а также в инверсии профилей распределения Li, Ti, Rb, Sc, Nb, Zr, Hf, Th. Особенно ярким представителем является торий, содержание которого значительно выше (в 2-6 раз) в плейстоценовой части керна. В осадках других частей озера мы наблюдаем обратную картину распределения. Скорее всего, в ледниковый период в этот район в повышенных количествах поступали породы, обогащенные торием, тяжелой минеральной фракцией (Nb, Zr, Hf) и Li, Ti, Rb, K, Sc, Bi.

Наблюдаемые различия, вероятно, связаны с береговым влиянием пород, разных по составу и распределенных неравномерно, а также с различной обстановкой седиментации (скорость осадконакопления, глубина, течения, удаленность от берега).

За исключением северо-западной части озера однотипными для осадков остальных исследованных районов являются геохимические сигналы Zn, Ni, V, U, W, Y, лантанидов, содержание которых в голоценовой части кернов повышено по сравнению с интервалами, относящимися к последнему глобальному оледенению, а также Ca, Sr, Mg, $C_{\text{неорг}}$, содержание которых, наоборот, существенно больше в ледниковых горизонтах, что связано с устойчивостью карбонатов при низком содержании органических веществ. Повышенное содержание мышьяка приходится на теплый климатический период Бёллинг-Аллерёд (в конце последнего оледенения); и, в некоторых случаях, распространяется на более ранний ледниковый период.

ВЫВОДЫ

1. Разработана высокопроизводительная методика пробоподготовки хубсугульских донных осадков, которая заключается в экстракции прокалённых осадков 1%-ной азотной кислотой. Экстракция 1%-ной азотной кислотой позволяет получить как наибольшее количество элементных сигналов, отслеживающих смену климатических условий на переходе от последнего глобального оледенения к современному теплему периоду, так и их наибольшую «контрастность».

2. Оптимизирован процесс ICP-MS измерения для серийного анализа. Эффекты «памяти», которые для большинства элементов составляют менее 3%, существенно ниже минимальной варибельности палеоклиматических сигналов (25%), что позволяет отказаться от промежуточной промывки тракта масс-спектрометра между последовательно измеряемыми образцами, тем самым значительно повышается производительность анализа – до 200 проб в день.

3. Повторяемость анализа (пробоподготовка и ICP-MS измерение) для большинства элементов характеризуется коэффициентом вариации не хуже 5% (максимальные значения – 13% для Cd и Re). Таким образом, разработанное методическое обеспечение гарантирует достоверное обнаружение сигналов палеоклимата в осадках оз. Хубсугул.

4. С помощью разработанной методики исследованы закономерности распределения климаточувствительных элементов в осадках различных частей оз. Хубсугул на временном интервале от последнего оледенения до современности.

Установлено, что по ряду элементов осадки центральной, северной и южной частей озера существенно отличаются. Различия заключаются как в изменении количества индикаторов (исчезновение одних и появление других) так и в характере профилей распределения элементов по глубине кернов (инверсия) в ответ на смену климатических условий, что, вероятно, связано с влиянием береговых пород и условиями седиментации.

Осадки северо-западной части озера малопригодны для получения достоверных палеоклиматических летописей, поскольку характеризуются очень сложной картиной распределения элементов, и не поддаются однозначной геохимической интерпретации с точки зрения климатического форсинга.

Однотипными палеоклиматическими сигналами в осадках озера являются Zn, Ni, V, U, W, Y, лантаниды, содержание которых в межледниковых горизонтах кернов повышено по сравнению с горизонтами, относящимися к последнему глобальному оледенению, а также Ca, Sr, Mg, C_{неорг}, содержание которых, наоборот, существенно больше в ледниковых горизонтах. Повышенное содержание мышьяка приходится на теплый климатический период Бёллинг-Аллерёд (в конце последнего оледенения).

Список публикаций по теме диссертации

1. *Oyunchimeg Ts., Chebykin E.P.* **High-performance technique on the base of ICP-MS for obtaining high-resolution records of climate-sensitive elements in bottom sediments of Lake Hovsgol (Mongolia)** // Химия в интересах устойчивого развития – 2009. – Т. 17. – № 1., С. 97-110.

2. *Fedotov A.P., Chebykin E.P., Semenov M.Yu., Vorobyova S.S., Osipov E.Yu., Golobokova L.P., Pogodaeva T.V., Zheleznyakova T.O., Grachev M.A. Tomurhuu D., Oyunchimeg Ts., Narantsetseg Ts., Tomurtogoo O., Dolgikh P.T., Arsenyuk M. I., M. De Batist.* **Changes in the volume and salinity of Lake Khubsugul (Mongolia) in response to global climate changes in the upper Pleistocene and the Holocene** // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2004. – V. 209. – P. 245-257.

3. *Chebykin E.P., Goldberg E.L., Oyunchimeg Ts., Zhuchenko N.A., Stepanova O.G.* **Express chemical methods for high-resolution climate investigations** // Abstracts of Swiss-Russian Seminar “Reconstruction of past climate variability in Siberia from natural archives”, June 1-7. – Barnaul (Russia), 2008. – P. 8.

4. *Oyunchimeg, Ts., Chebykin, E.P.* **High-performance method for determining the climate-sensitive elements of Hovsgol lake sediment** // Abstracts of the 3rd International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources, April 21. – Ulaanbaatar (Mongolia), 2008, – P. 273.

5. *Oyunchimeg, Ts., Chebykin, E.P. and Narantsetseg, Ts.,* **Geochemical indicators of paleoenvironmental changes in sediments of the Lake Hovsgol** // Abstracts of the 5th Japan-Korea-China International Workshop “Present Earth Surface Process and historical Environmental Changes in East Asia”, October 7-11. – Hakodate (Japan), 2008. – P. 21-23.

6. *Oynchimeng Ts., Chebykin E.P., Tomurhuu D., Narantsetseg Ts.* **Highly Productive method for Discovering Climate -Sensitive Elements in lake Hovsgol Bottom Sediments** // Abstracts of 6th International Symposium on Terrestrial Changes in East Eurasia and Adjacent Areas. Environmental and Climatic Changes and Biodiversity in East Eurasia and Adjacent Areas, August 24-28. – Irkutsk-Listvyanka (Russia), 2007. – P. 61./ Ed. M.I. Kuzmin, Irkutsk: Glaskovskaya printing House.

7. *Oyunchimeg Ts., Tomurhuu D., Narantsetseg. Ts.* **Elemental geochemistry of drill core sediments of Lake Hovsgol: Preliminary results** // Abstr. of Joint International Symposium “Environmental Changes and Earth Surface Processes in Semi-arid and Temperate Areas”, June 9-15. – Ulaanbaatar (Mongolia), 2006. – P. 67.

8. *Tomurhuu D., Narantsetseg. Ts., Oyunchimeg Ts., Yoon Ho-Il., Byong-Kwon Park., Yeadong Kim.* **Mineralogy and geochemistry of sediments of Lake Hovsgol** // Abstr. of conference “Geology and Geoecology of Mongolia, 2005 Spring”, April 2005. – Ulaanbaatar (Mongolia); Mongolian Geoscientist / Ed. A. Khaulenbek, 2005. – P. 176-180.

9. *Oyunchimeg Ts., Tomurhuu D., Narantsetseg Ts., Chebykin E.P.* **Lithology and geochemistry of sediments: Preliminary results on new short cores from Lake Hovsgol, North Mongolia** // Proceedings of the 4th International Symposium on Terrestrial Environmental changes in East Eurasia and Adjacent Areas, December 6-10. – Gyeongju (Korea), 2005. – P. 52-53.

10. *TomurhuuD., Oyunchimeg Ts., NarantsetsegTs.* **Geochemistry of the core samples from S and SE basin of lake Hovsgol, North Mongolia** // Abstr. of conference “East Eurasian Geological Symposium-2005”, March 1. – Ulaanbaatar (Mongolia); Mongolian Geoscientist / Ed. S. Jargalan. – 2005, № 27. – C. 32.

11. *TomurhuuD., NarantsetsegTs., Oyunchimeg Ts., Yoon Ho-II., Byong-Kwon Park., Yeadong Kim and Fedotov, A.P.* **Late Pleistocene-Holocene paleoclimatic records in a drilled core sediment from Lake Hovsgol, North Mongolia** // Abstr. of International conference “Environmental Processes of East Eurasia”, November 15-18. – Xi’an (China), 2004. – P. 52.

12. *Tomurhuu D., Narantsetseg. Ts., Oyunchimeg Ts.* **The mineralogy and geochemistry of the uppermost sediments of Lake Hovsgol, North Mongolia: it’s implication to the paleoenvironmental changes** // Proceedings of the Third Korea-Mongolian Joint Seminars on “Environmental changes of Northeast Asia” September 14-18. – Ulaanbaatar (Mongolia), 2004. – P. 3.

13. *Tomurhuu D., Chebykin E.P., Fedotov A.P., OyunchimegTs., Borobyova S.S. and Narantsetseg, Ts.* **Lake Hovsgol’s sediment geochemistry** // Abstr. of International workshop on sedimentary processes in large lakes “Baik-Sed-2”. – Gent (Belgium), 2003. – P 56.

14. *OyunchimegTs., Chebykin E.P., Vorobyova S.S, Narantsetseg Ts., Tomurhuu D., Fedotov A.P.* **Geochemical results of Lake Khuvsgul’ sediments** // Abstr. of conference “Geology and Geoecology of Mongolia 2003 Spring”, April 1. –

Ulaanbaatar (Mongolia); Mongolian Geoscientist / Ed. G. Nyamsuren. – 2003, №19. – C. 102.

15. *Oyunchimeg Ts., Chebykin E.P., Narantsetse Ts., Tomurhuu D., Fedotov A.P.* **Geochemical investigation of the Khuvsgul lake sediments** // Abstr. of the Second international conference on chemical investigation and utilization of material resources, August 12-15. – Ulaanbaatar (Mongolia), 2003. – P. 150.

16. *Tomurhu D., Fedotov A.P., Oberhansli H., Narantsetseg Ts., Oyunchimeg Ts.* **The characteristics of the uppermost sediments of the Lake Hovsgol, North Mongolia: its implication to the paleoenvironmental changes** // Abstr. of International workshop “Terrestrial sediment information and Long-term Environmental Changes in East Eurasia”, November 24-28. – Kanazawa (Japan), 2003. – P 99.