

Установка подготовки микрообразцов фораминифер для изотопного анализа углерода и кислорода

Татьяна Алексеевна Велिवецкая,*¹ Александр Васильевич Игнатьев,¹
Сергей Александрович Горбаренко²

¹ Учреждение Российской академии наук Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, Владивосток, Проспект 100-лет Владивостоку, 159, e-mail: velivetskaya@mail.ru

² Учреждение Российской академии наук Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Россия, 69004, Владивосток, ул. Балтийская, 43

Поступила в редакцию 10.12.2008 г.; после переработки 30.03.2009 г.

Предложена техническая модификация традиционного метода разложения карбонатов в фосфорной кислоте для анализа образцов органогенного карбоната массой 10–30 мкг. Выделение CO₂ производится в вакуумных условиях при температуре 95 °С в 105 %-ной фосфорной кислоте. Выделившийся CO₂ в непрерывном потоке гелия подается в масс-спектрометр для измерения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Используемый механизм подачи проб в реактор обеспечивает последовательный сброс проб из прободержателей в кислоту, исключая попадание в нее загрязнений с поверхности прободержателя и позволяющий многократно использовать одну и ту же порцию кислоты для проведения большого числа анализов. Точность и воспроизводимость значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ оценены по результатам измерения международных стандартов и по результатам сравнения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, полученных предложенным методом анализа микрограммовых масс образца и традиционным методом анализа миллиграммовых количеств. Воспроизводимость результатов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.05\%$. Предложенная техника была успешно использована для исследования изотопного состава кислорода и углерода планктонных и бентосных фораминифер для реконструкции палеотемпературных условий Охотского моря.

Ключевые слова: фораминиферы, изотопный анализ углерода и кислорода, микроанализ.

Technical modification of the traditional method of carbonate decomposition in phosphoric acid for the determination of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in organogenic carbonate samples having mass 10–30 g with the accuracy of 0.05 % was proposed. Extraction CO₂ is carried out in vacuum at 95 °C in 105 % phosphoric acid. Isotopic composition of CO₂ is measured by CG-IRMS method. The used feed-motion of sample to reactor provides a consecutive delivery of samples from the sample holders to the acid and the holder does not drop to the acid. Such a sample feed method prevents the introduction of contaminants from the sample holder surface into the acid, obviates the necessity to remove the sample holders from the acid which allows using the same acid for performing a very large numbers of analyses. The accuracy and reproducibility of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values was estimated from the measurement of international standards and the comparison with the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values for the organogenic carbonate samples obtained by the proposed method of analysis at microgram level and the traditional method at milligram level. The proposed technology was successfully used to study the isotopic composition of oxygen and carbon in the plankton and benthos foraminifers in order to reconstruct the Okhotsk Sea palaeotemperatures.

Keywords: foraminifera, stable isotope carbon and oxygen analysis, microanalysis.

Введение

Вариации стабильных изотопов углерода и кислорода карбонатов исследуются уже более 50 лет, основная часть исследований имеет отношение к решению задач и проблем в палеоклиматологии. Для определения палеотемператур и построения палеоклиматических реконструкций требуется высокая воспроизводимость ($\leq \pm 0.05\%$) результатов измерения изотопного состава углерода и кислорода. Органогенный карбонат и, в частности, фораминиферы являются основным объектом для изотопного анализа углерода и кислорода. Анализ изотопных $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ отношений в карбонатах основан на методе

выделения CO₂ из карбоната при взаимодействии с фосфорной кислотой. Использование фосфорной кислоты для изотопного анализа предпочтительно другим кислотам (например, водным растворам HCl, H₂SO₄), так как продукт реакции CO₂ не обменивается изотопами кислорода с фосфорной кислотой. Метод разложения карбонатов фосфорной кислотой был предложен в 1950 г. [1] и используется в различных модификациях по настоящее время. Согласно этому методу выделение и очистка CO₂ производится в вакуумных условиях. Образец карбоната (30–100 мг) и 100 %-ной H₃PO₄ (2 мл) загружают в отдельные емкости, откачивают и термостатируют (25 ± 0.1 °С). Затем переворачивают емкость с кислотой, и кислота

стекает на образец. Продукты реакции CO_2 и H_2O заполняют вакуумную линию, где производят их криогенное разделение. Очищенный CO_2 собирают в стеклянную ампулу и анализируют на масс-спектрометре с двойной системой напуска. Воспроизводимость результатов анализа $\pm 0.1 \text{ ‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$. Метод трудоемкий, малопродуктивный и требует большого количества анализируемого образца. Усовершенствование метода, предложенное в ряде последующих работ, направлено на повышение производительности и уменьшение количества образца. Сокращение времени реакции за счет повышения температуры до 50 °C и непосредственное подсоединение системы выделения к системе напуска масс-спектрометра позволило значительно сократить время анализа [2, 3]. Увеличение производительности метода за счет одновременного подсоединения нескольких (от 12 до 24) реакторов с кислотой к вакуумной системе описано в работе [4]. В каждый реактор (стеклянная колба с шлифованным краном) налита порция кислоты (10–20 мл), реакторы помещены в водяной термостат (50 °C). Пробу (2–5 мг) загружают в ложечку, припаянную к керну крана. Все реакторы вместе с пробами откачивают одновременно до давления 1.33×10^{-3} Па. Затем поворачивают кран на каждом реакторе, при этом реактор отсекается от вакуумной системы, а проба падает из ложечки в кислоту. По окончании реакции, каждый реактор соединяют с вакуумной линией, производят очистку и сбор CO_2 для последующего масс-спектрометрического анализа. В этой модификации метода одна и та же порция кислоты используется для проведения множества анализов карбоната. Авторами было проанализировано около 1000 образцов с использованием одной и той же порции кислоты; воспроизводимость результатов анализа 0.07 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$.

В работе [5] описан альтернативный метод, в котором реактор с кислотой соединен с многозарядным устройством подачи проб «карусель». Пробы карбоната помещают в держатели и загружают в ячейки «карусели» по кругу, после откачки держатели с пробой последовательно сбрасывают в кислоту (90 °C). Выделившийся CO_2 непрерывно отбирают из реактора в ловушку, охлажденную жидким азотом. После проведения серии анализов, вынимают из кислоты держатели проб. В этом методе требуется постоянное обновление кислоты в реакторе.

В результате усовершенствований первоначального метода была достигнута высокая воспроизводимость ($\pm 0.05 \text{ ‰}$) результатов анализа $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ и снижена масса анализируемого образца до 1–2 мг. Дальнейшее уменьшение массы образцов и, соответственно, количества анализируемого диоксида углерода ограничено соблюдением условия вязкостного натекания газа в источник ионов масс-спектрометра, работающего в режиме измерений с двойной системой напуска. С развитием и применением новой технологии ввода газа в масс-спектрометр и измерения отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в непрерывном потоке гелия (continuous-flow isotope ratio mass spectrometry

(CF-IRMS)) [6] стало доступным анализировать очень малые количества газа [7]. Использование этой технологии и разработка автоматизированной системы подготовки проб GasBench II, CTC Combi-PAL, (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) позволило значительно повысить производительность метода и существенно снизить массу образцов. Согласно этому методу, образцы карбонатов (обычно 100–450 мкг) загружают в пробирки объемом 10 мл и уплотняют септой из бутиловой резины. Пробирки с образцами (72 штуки) помещают в термостатированный алюминиевый держатель образцов. Для удаления атмосферного воздуха из пробирок предусмотрена автоматическая продувка пробирок гелием с помощью специализированной иглы, которую вводят в пробирку через септу. После продувки в каждую пробирку вводят фосфорную кислоту (0.1 мл). По завершению реакции вновь вводят иглу в пробирку и выдувают с потоком гелия смесь выделившихся газов в систему очистки и ввода газа в масс-спектрометр. Вода удаляется из потока гелия на осушителе «Nafion», CO_2 отделяется от других газов на хроматографической колонке и затем поступает в потоке гелия в масс-спектрометр через систему открытого делителя потока «open split». Некоторые проблемы, а также условия анализа, при которых этот метод позволяет получать результаты с минимальной погрешностью, описаны в ряде статей. В одной из них [8] проводили реакцию карбонатов (400 мкг) со 100 %-ной H_3PO_4 при 26 °C в течение 24–54 ч в зависимости от вида анализируемых образцов; воспроизводимость результатов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ составила 0.1 и 0.2 ‰ соответственно. Столь длительное (более 24 ч) хранение CO_2 в пробирках с проколотой резиновой септой приводит к ухудшению воспроизводимости за счет фракционирования CO_2 и загрязнения атмосферным воздухом, натекающим в пробирку через септу [9]. В другой работе [10] использовали 104 %-ную H_3PO_4 при температуре 72 °C , что позволило сократить время реакции до 1.5 ч и достичь более высокой воспроизводимости (0.06 и 0.08 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно) для образцов весом 50–150 мкг. Однако при уменьшении массы образцов от 50 до 10 мкг происходило уменьшение значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (на 1.5 и 3.0 ‰ соответственно) и ухудшение воспроизводимости результатов в среднем до 0.2 ‰. Анализ малых количеств образца с высокой воспроизводимостью — это всегда большая проблема и требует соблюдения особой тщательности и чистоты. К изменению результатов могут приводить даже следовые количества атмосферного воздуха, оставшегося после продувки пробирок [9], или тип и качество материала, из которого изготовлены пробирки [11]. Экспериментальные работы с целью улучшения воспроизводимости и производительности изотопных анализов при использовании оборудования GasBench II продолжаются [12, 13], но все еще есть проблемы анализа микрограммовых (10–30 мкг) количеств образца с высокой воспроизводимостью, требуемой для определения палеотемператур и климатических исследований. Анализ фораминифер, как основного объекта

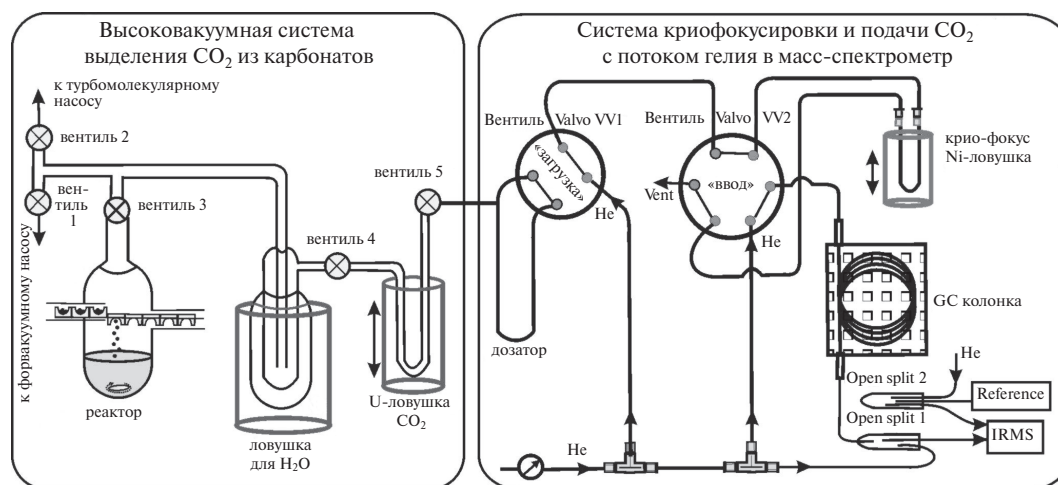


Рисунок 1. Схема установки для подготовки микрограммовых проб карбоната к изотопному анализу кислорода и углерода. Установка объединяет вакуумную систему выделения CO₂ из карбонатов и систему криофокусировки и подачи CO₂ с потоком гелия в масс-спектрометр.

исследований для построения палеоклиматических реконструкций, требует определения $\delta^{18}\text{O}$ с воспроизводимостью не хуже 0.05 ‰ для масс 10–30 мкг.

В настоящей работе предложена техническая модификация классического метода для выделения CO₂ и измерения изотопного состава с воспроизводимостью 0.05 ‰ для образцов массой 10–30 мкг. Метод соединяет в себе классические принципы выделения CO₂ из карбонатов в вакуумных условиях и современную технику измерения микроколичеств газа в постоянном потоке гелия. Сочетание классического метода выделения с современной техникой измерения изотопного состава карбонатов для палеоклиматических реконструкций.

Экспериментальная часть

Аппаратура и материалы. Схема установки для подготовки микрограммовых образцов карбоната и измерения изотопного состава углерода и кислорода показана на рис. 1. Установка включает вакуумную систему для экстракции CO₂ из карбонатов и систему криофокусировки и подачи CO₂ с потоком гелия в масс-спектрометр. Система выделения CO₂ изготовлена из стекла и состоит из линии вакуумной откачки, реактора для разложения карбонатов и двух криогенных ловушек для H₂O и CO₂. Система подготовки проб основана на традиционном методе экстракции CO₂ из карбонатов, но имеет ряд технических модификаций для улучшения воспроизводимости результатов анализа микрограммовых образцов карбоната. В частности реактор для разложения карбонатов имеет оригинальную конструкцию подачи проб, которая позволяет производить последовательный сброс проб из прободержателей в кислоту (рис. 2). Реактор сделан в виде колбы из пирексовой трубки диаметром 30 мм. В реактор впаяны две трубки внутренним диаметром 10 мм и длиной 15 см. Трубки входят во внутреннюю часть колбы на глубину 1 см, так что концы трубок расположены вблизи

средней части реактора. Центры трубок смещены относительно друг друга по высоте на 1.5 см. Одна трубка предназначена для загрузки прободержателей с образцами (трубка №1, рис. 2), другая трубка служит для приема пустых прободержателей (трубка №2, рис. 2). Внутри трубок располагают стержень из нержавеющей стали диаметром 1.5 мм, на который последовательно нанизывают прободержатели из нержавеющей стали с образцами. Трубку для приема прободержателей вакуумно уплотняют при помощи заглушки с витоновым кольцом. К трубке с образцами подсоединяют механизм подачи проб при помощи коннектора на витонном уплотнении. Механизм подачи проб включает: толкатель (стержень с винтовой резьбой), шток толкателя из нержавеющей стали диаметром 1.5 мм. Шток толкателя входит внутрь трубки с образцами через уплотнительное кольцо в корпусе коннектора. Вращение ручки приводит к плавному поступательному движению штока внутри трубки. Шток продвигает серию прободержателей по стержню вдоль трубки, вытесняя их за край трубки. Вытесненный прободержатель переворачивается на стержне. Проба падает в кислоту, прободержатель остается на стержне.

Реактор содержит 5 мл 105 %-ной фосфорной кислоты, приготовленной по методу, описанному в работе [14]. Реактор термостатирован при температуре 95 ± 0.2 °C.

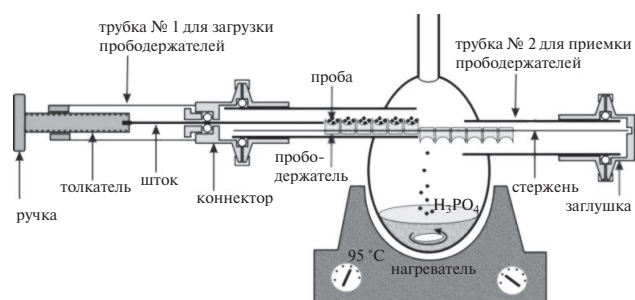


Рисунок 2. Схема реактора с механизмом подачи проб в кислоту.

К реактору последовательно подсоединены ловушки для H_2O и CO_2 (рис. 1). Криогенная ловушка для воды сделана из стекла. Ловушка вакуумно изолирована при помощи припаянного к ловушке стеклянного кожуха, из которого откачан воздух. Расстояние между стенками ловушки и кожуха около 2 см. На криогенную ловушку одевают сосуд с жидким азотом, температура внутри ловушки достигает $-(60-70)^\circ\text{C}$, что обеспечивает очистку выделившегося CO_2 от воды. Чистый CO_2 конденсируется в U-ловушке при температуре жидкого азота.

Вакуумная система выделения CO_2 соединена с системой криофокусировки и подачи CO_2 в поток гелия в источник ионов масс-спектрометра (рис. 1).

Система криофокусировки и подачи газа в масс-спектрометр включает следующие компоненты: четырехпортовый вентиль VV1 (Valco Instruments Co. Inc., Houston, TX); дозатор объемом 100 мкл из нержавеющей трубки диаметром 1.6 мм; шестипортовый вентиль VV1 (Valco Instruments Co. Inc., Houston, TX); криофокусирующую Ni-ловушку из нержавеющей трубки диаметром 1.6 мм с никелевой проволокой внутри (Thermoquest Finnigan); хроматографическую капиллярную колонку Poraplot-Q длиной 25 м и диаметром 0.32 мм (Agilent Technologies); открытый делитель потока газа «open split» № 1 и № 2 для ввода в масс-спектрометр анализируемого и стандартного газа соответственно. Компоненты соединены кварцевыми капиллярами, поток гелия в системе 2 мл мин⁻¹ при давлении гелия на входе 0.8×10^5 Па.

Измерения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ проводили на масс-спектрометре Finnigan MAT 252 (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) под управлением программы Finnigan Isotope Data acquisition (ISODAT).

Процедура анализа образцов. Прободержатели с образцами загружают в реактор, нанизывая их на стержень. В представленной системе можно загрузить серию из 16 проб. К трубке с пробами подсоединяют механизм подачи проб. Реактор и всю систему откачивают до 1.33×10^{-3} Па в течение 2 ч. Вентили вакуумной системы 2–5 открыты, вентиль VV1 установлен в положение «Загрузка». Вентиль VV2 установлен в положение «ввод». На H_2O -ловушке надет сосуд Дьюара с жидким азотом.

Перед началом проведения реакции, U-образную ловушку помещают в сосуд с жидким азотом, закрывают вентиль 2. Механизм подачи проб приводят в действие, вращая ручку толкателя. Шток двигает по стержню серию прободержателей, первый прободержатель выходит за край трубки и переворачивается. Проба падает в кислоту. Выделяющиеся в процессе реакции вода и диоксид углерода непрерывно вымораживаются в H_2O - и U-ловушки соответственно. Для полного завершения реакции и сбора выделившегося диоксида углерода в U-ловушку достаточно 5 мин. После этого закрывают вентиль 4 и снимают азот с U-ловушки. Диоксид углерода заполняет дозирующую петлю, после чего вентиль 5 закрывают, отсекая дозирующую петлю с дозой CO_2 от вакуумной системы. Вакуумную систему подключают к откачке.

Для того чтобы получить остросфокусированный пик CO_2 в источнике ионов, CO_2 из дозирующего объема концентрируют в Ni-ловушку (рис. 1). Для этого Ni-ловушку опускают в сосуд Дьюара с жидким азотом, вентиль VV2 переводят в положение «загрузка», вентиль VV1 — в положение «ввод». Поток гелия поступает в дозирующий объем и переносит CO_2 в Ni-ловушку. Одной минуты достаточно, чтобы сконцентрировать CO_2 из дозирующего объема в Ni-ловушке. После этого вентиль VV2 переводят в положение «ввод» и снимают азот с Ni-ловушки. Поток гелия несет размороженный CO_2 через хроматографическую колонку, где происходит дополнительная очистка CO_2 ; далее CO_2 в потоке гелия поступает в открытый делитель потока газа и в виде короткого импульса поступает в источник ионов масс-спектрометра. Вентиль VV1 переключают в положение «загрузка» и на вакуумной системе для откачки гелия из дозирующего объема открывают вентили 5 и 2.

Процедура сбора CO_2 в Ni-ловушку и ввода газа в масс-спектрометр занимает около 5 мин. За это время вакуумная система откачивалась до высокого вакуума и была готова к проведению следующей реакции. Анализ 16 образцов занимает около 3 ч. После того, как все образцы будут проанализированы, вынимают пустые прободержатели. Для этого закрывают вентиль 3, снимают заглушку с трубки для приема прободержателей и прободержатели вынимают. Другую партию прободержателей с пробами загружают в реактор и готовят систему к проведению новой серии анализов, как описано выше.

Результаты и обсуждение

Точность и воспроизводимость значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, получаемых по предложенной методике подготовки проб, оценена по результатам анализа стандартных образцов и путем сравнения результатов анализа, полученных предложенным методом и традиционным методом выделения CO_2 из карбонатов (табл. 1). Для этого были использованы международные стандарты NBS-18 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -5.01\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -23.0\text{‰}$), NBS-19 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = +1.95\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -2.2\text{‰}$) [15] и лабораторный стандарт Coral-1 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -0.28\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -3.69\text{‰}$). Лабораторный стандарт (арагонит современного коралла *Porites lutea*, Новая Каледония) калиброван по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и CO-8 при использовании традиционной техники выделения CO_2 в фосфорной кислоте при 25°C и измерения на двойной системе напуска масс-спектрометра MAT 252.

Масса образцов, анализируемых по предложенной методике, составляла от 28 до 32 мкг. Пробы взвешивали в прободержателях на весах ME-5 (Sartorius, Goettingen, Germany), погрешность составляла 0.1 мкг. Полученные результаты $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для международных и лабораторного стандартов имели одинаково хорошую воспроизводимость $\leq \pm 0.05\text{‰}$ (табл. 1). Разница между измеренными и истинными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для NBS-19 и NBS-18 [15] лежит в пределах погрешности измерения. Измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ лабораторного стандарта также

Таблица 1. Сравнение результатов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, полученных предложенным и традиционным методом анализа карбонатов.

Образец	Предложенный метод. Масса образцов 28–32 мкг		Традиционный метод. Масса образцов 2000 мкг	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \pm 1\sigma$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} \pm 1\sigma$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \pm 1\sigma$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} \pm 1\sigma$
NBS-19	1.90 ± 0.04	-2.28 ± 0.04	1.93 ± 0.01	-2.19 ± 0.03
NBS-18	-5.00 ± 0.02	-22.99 ± 0.06	-5.03 ± 0.01	-23.07 ± 0.02
Стандарт Coral-1	-0.28 ± 0.03	-3.68 ± 0.04	-0.28 ± 0.05	-3.69 ± 0.05
Аммонит-А*	0.84 ± 0.03	0.31 ± 0.06	0.89 ± 0.05	0.35 ± 0.06
Аммонит-А/1*	-0.84 ± 0.04	0.16 ± 0.07	-0.92 ± 0.05	0.10 ± 0.05
Аммонит-М4**	1.43 ± 0.07	0.27 ± 0.09	1.28 ± 0.06	0.16 ± 0.07
Аммонит-М5**	0.16 ± 0.04	-1.18 ± 0.08	0.19 ± 0.05	-1.15 ± 0.05
Белемнит-8D***	0.22 ± 0.05	-0.84 ± 0.05	0.20 ± 0.05	-0.81 ± 0.04

Примечание. * Alaska, Lower Cretaceous; ** Madagascar, Lower Cretaceous; *** Pacific, Magellan Rise, Campanian Maastrichtian.

совпадают с его принятыми значениями.

Результаты измерений образцов аммонита и белемнита в среднем имеют слегка большее значение погрешности, чем для стандартов, максимальная погрешность составляла 0.07 и 0.09 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно (табл. 1). Для того чтобы оценить достоверность полученных результатов, эти же образцы были проанализированы традиционным методом выделения CO_2 в фосфорной кислоте при температуре 25 °C [4]. Навеска образцов составляла 2–2.5 мг. Воспроизводимость результатов в среднем 0.05 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Сравнение значений, полученных традиционным методом анализа миллиграммовых образцов и предложенным методом для микрограммовых, показывает хорошую сходимость результатов, полученных по этим двум методам. Данные табл. 1 показывают, что предложенная техника анализа микрограммовых количеств позволяет получать достоверные результаты с хорошей воспроизводимостью для образцов массой порядка 30 мкг.

Для определения минимальной массы, при которой образцы могут быть анализированы на предложенной установке с такой же воспроизводимостью, были проведены анализы образцов стандарта Coral-1 массой от 30 до 2 мкг. Результаты анализов приведены на рис. 3. Среднее значение изотопного состава углерода и кислорода остается практически постоянным во всей области изменения массы анализируемых образцов. Однако погрешности средних значений различаются по величине между образцами массой менее 10 мкг и массой более 10 мкг. Для образцов массой от 10 до 30 мкг погрешность измерений $1\sigma \leq 0.05$ ‰, для образцов меньше 10 мкг она возрастает до 0.12 ‰. Одна из причин ухудшения воспроизводимости результатов при снижении массы образцов, может быть увеличение влияния «холостого опыта» на результаты анализов. Величина «холостого опыта» нашей системы составляет около 0.1 ‰ от количества выделяемого газа CO_2 из образцов карбоната массой 30 мкг. Изотопный состав CO_2 «холостого опыта» в нашей системе –16.4 ‰ и +5 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Если бы «холостой опыт» вносил заметный вклад в результаты анализов, то с уменьшением массы, среднее значение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ должно было бы систематически уменьшаться. Поскольку в нашем случае среднее

значение практически не меняется, можно предположить, что ухудшение воспроизводимости связано с проявлением изотопной неоднородности стандарта при анализируемых массах меньше 10 мкг.

Таким образом, предложенная модификация классического метода выделения CO_2 в комбинации с современной техникой измерения микроколичеств газа в постоянном потоке гелия позволяет проводить высокоточные исследования изотопного состава образцов массой 10–30 мкг. На этой технике в нашей лаборатории проведено за полгода порядка 1500 анализов карбоната из осадков. Анализы образцов чередовали с анализами стандарта Coral-1. Каждая серия анализов включала 14 образцов карбоната и 3 образца стандарта Coral-1 массой 30 мкг. Статистика результатов анализа $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ стандарта Coral-1 за период с июля по сентябрь 2008 г. приведена на рис. 4. По данным рисунка рассчитано среднее значение –0.29 ‰ и –3.69 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ со стандартным отклонением $1\sigma = 0.05$ ‰ для обоих результатов. Следует заметить, что общий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет 0.2 ‰, однако вариации

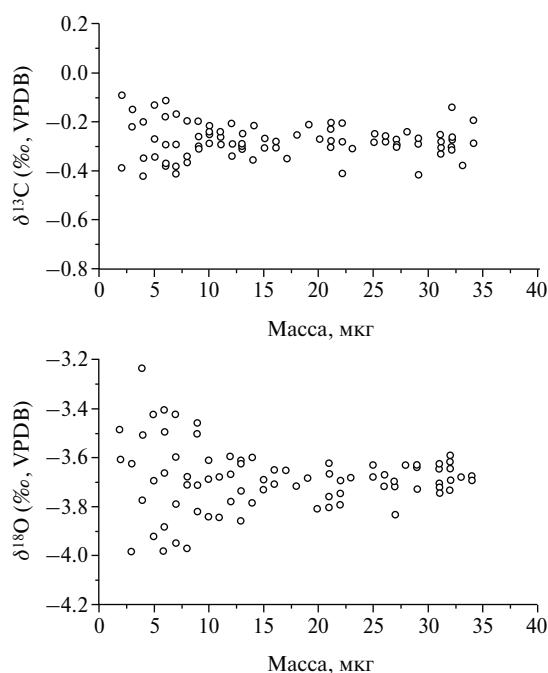


Рисунок 3. Зависимость значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ лабораторного стандарта Coral-1 от массы образцов.

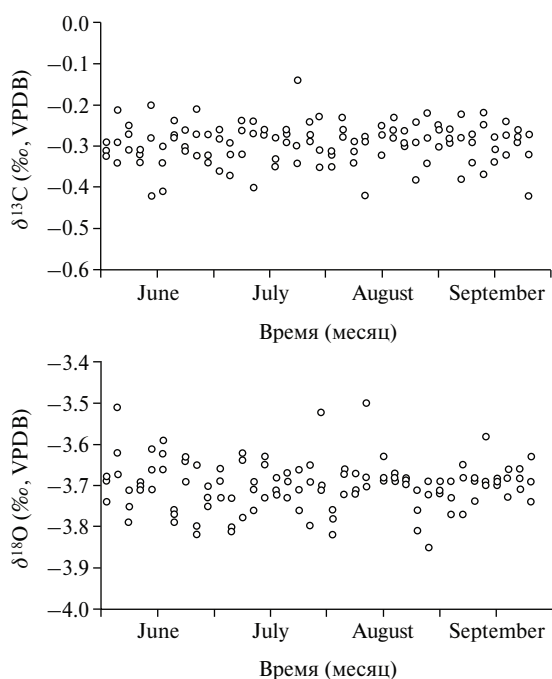


Рисунок 4. Изменение значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ лабораторного стандарта Coral-1 за период с июля по сентябрь 2008 г. Масса анализируемых образцов составляла 20–30 мкг.

внутри каждой отдельной серии измерений редко превышают 0.1 ‰. Сдвиги между сериями приводят к увеличению общего диапазона вариаций до 0.2 ‰. Причина сдвигов между сериями пока не выяснена.

Предложенная в данной работе техника использована для проведения палеотемпературных исследований, основанных на определении $\delta^{18}\text{O}$ фораминифер. В качестве примера таких исследований, здесь приводятся результаты исследования изотопного состава кислорода и углерода планктонных и бентосных фораминифер для реконструкции палеотемпературных условий Охотского моря за последнее оледенение и голоцен с разрешением 100–300 лет. Объектом исследования послужила колонка донных отложений LV 28-40-5 из центральной части Охотского моря (глубина моря 1312 м, длина колонки 801 см). Осадки изученной колонки формировались в течение последних 80 тыс. лет. Возрастная модель осадков строилась на основе результатов измерения изотопов углерода ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии (accelerator mass spectrometry, AMS), изотопно-кислородной хроностратиграфии и закономерностей изменения магнитной восприимчивости [16]. Образцы планктонных (*Neogloboquadrina pachyderma* s.) и бентосных (*Uvigerina auberiana* и *Uvigerina parvacostata*) фораминифер были отобраны из каждых 2.5 см длины колонки. Масса анализируемых образцов составляла 15–30 мкг. По результатам изотопных анализов построены изотопные $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ -тренды (рис. 5). $\delta^{18}\text{O}$ -Тренды бентосных и планктонных фораминифер показывают практически одинаковые тенденции изменения во времени, при этом средние значения $\delta^{18}\text{O}$ бентосных и планктонных фораминифер различаются в среднем на 1.5 ‰ между собой. Высокая воспроизводимость результа-

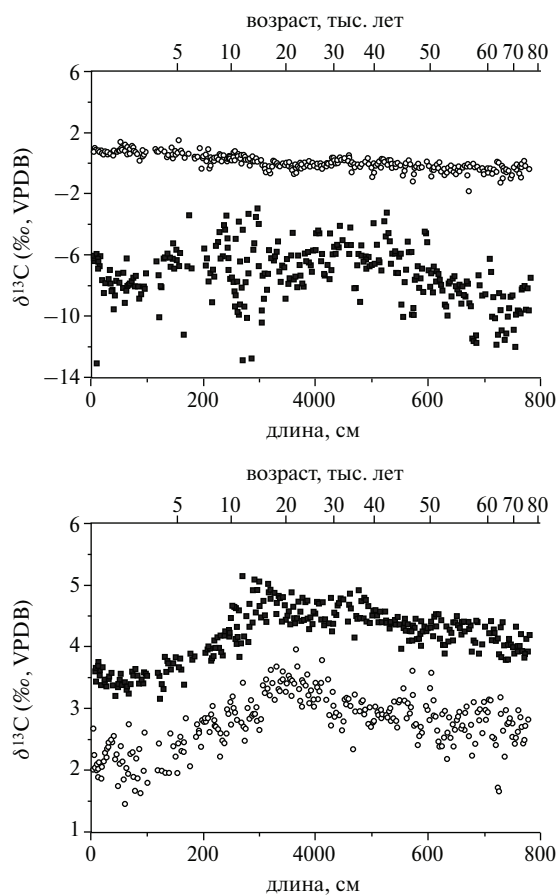


Рисунок 5. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ планктонных (*Neogloboquadrina pachyderma* s.) и бентосных (*Uvigerina auberiana* и *Uvigerina parvacostata*) фораминифер донных отложений из колонки LV 28-40-5. Колонка была взята из центральной части Охотского моря с глубины 1312 м, длина колонки 801 см. Бентосные и планктонные фораминиферы обозначены черными и белыми квадратами соответственно.

тов анализа, полученных предложенным методом, позволяет отчетливо проследить индивидуальные особенности поведения трендов. Наблюдается увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ планктонных и бентосных фораминифер на интервале 10–40 тыс. лет по сравнению с интервалом 40–80 тыс. лет. Однако увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ проявлено в разной степени и составляет в среднем 0.8 ‰ и 0.5 ‰ для планктонных и бентосных фораминифер соответственно. При переходе от максимума последнего оледенения к голоцену происходит уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ планктонных и бентосных фораминифер, причем в записи $\delta^{18}\text{O}$ бентосных видов это проявлено с запаздыванием во времени по сравнению с планктонным видом. Значения $\delta^{13}\text{C}$ планктонных фораминифер во время голоцена на 0.9 ‰ больше, чем в оледенение и преимущественное увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ фораминифер происходит одновременно с уменьшением значения изотопного состава кислорода на границе этих периодов. Индивидуальные нюансы в записях $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ бентосных и планктонных фораминифер выявлены, благодаря возможностям метода проводить высокоточные изотопные измерения $\delta^{18}\text{O}$ для образцов, отобранных из каждого 2.5-сантиметрового слоя осадков, содержащих не больше 7–15 штук

фораминифер. Полученные записи $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ позволяют реконструировать изменения климата в масштабе тысячелетий и менее.

Заключение

Развитие масс-спектрометрической техники для измерения малых количеств газа в постоянном потоке гелия активизировало разработки и создание новой техники для пробоподготовки малых количеств образца. В частности, изотопный анализ углерода и кислорода карбонатов теперь производят с высокой воспроизводимостью для образцов массой 100–50 мкг. В настоящей работе предложена техническая модификация традиционного метода разложения карбонатов в фосфорной кислоте, которая позволяет анализировать образцы органического карбоната массой 10–30 мкг с воспроизводимостью 0.05 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Метод совмещает традиционную систему выделения CO_2 из карбонатов в вакуумных условиях и современную технику измерения микроколичеств газа в постоянном потоке гелия. Система выделения CO_2 имеет ряд технических модификаций, направленных на улучшение воспроизводимости результатов анализа микрограммовых количеств карбоната. В частности, используемый нами механизм подачи проб в кислоту, позволяет производить последовательный сброс образцов из прободержателей в кислоту. Такой способ подачи проб имеет ряд преимуществ: прободержатель не падает в кислоту вместе с пробой, что позволяет избежать загрязнения кислоты с поверхности прободержателя; одна и та же порция кислоты используется для проведения очень большого числа анализов.

Сочетание классического метода выделения в вакуумных условиях с современной техникой измерения малых количеств газа в постоянном потоке гелия позволило анализировать образцы массой 10–30 мкг с воспроизводимостью 0.05 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Точность и воспроизводимость значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ оценена по результатам измерения международных стандартов и проверена путем сравнения результатов, полученных предложенным методом для микрограммовых количеств образца с результатами анализа, полученных традиционным методом для миллиграммовых количеств.

Хотя предложенная техника и уступает по производительности коммерческим автоматизированным приборам подготовки карбонатных проб, зато она надежно обеспечивает высокую воспроизводимость результатов анализа $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для образцов массой 10 мкг. Данная техника была применена при исследовании изотопного состава кислорода и углерода планктонных и бентосных фораминифер для реконструкции палеотемпературных условий Охотского моря.

Список литературы

1. McCrea J.M. The isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature-scale // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol. 18, N 6. P. 849–857.
2. Shackleton N.J., Opdyke N.D. Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 105 year and 106 year scale // *Quat. Res.* 1973. Vol. 3, N 1. P. 39–55.
3. Matthews R.K., Curry W.B., Lohman K.C., Sommer M.A., Poore R.Z. Late Miocene palaeo-oceanography of the Atlantic: oxygen isotope data on planktic and benthic foraminifera // *Nature*. 1980. Vol. 283, N 5747. P. 555–557.
4. Игнатъев А.В. Закономерности формирования изотопного и химического состава карбоната раковин морских моллюсков: дис. канд. геол. минерал. наук. М., 1979. 181 с.
5. Swart P.K., Burns S.J., Leder J.J. Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique // *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)* 1991. Vol. 86, N 2. P. 89–96.
6. Matthews D.E., Hayes J.M. Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50, N 11. P. 1465–1473.
7. Werner R.A., Brand W.A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 15, N 7. P. 501–519.
8. Revesz K.R., Landwehr J.M. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002. Vol. 16, N 22. P. 2102–2114.
9. Paul D., Skrzypek G. Flushing time and storage effects on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratios of sample using the Gasbench II technique // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. Vol. 20, N 13. P. 2033–2040.
10. Spolt C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 17, N 10. P. 1004–1006.
11. Nelson S.T. Sample vial influences on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratio analysis in continuous flow mass spectrometric applications // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14, N 4. P. 293–297.
12. Paul D., Skrzypek G. Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 262, N 3. P. 180–186.
13. Martineau F., Fourel F., Lecuyer C., Toth E., Gorog A. Is it sensible to generate $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from a small number of individual microfossils? : *Proc. JESIUM Conf. France*, 2008. P. 38.
14. Ghosh P., Patecki M., Rothe M., Brand W.A. Calcite- CO_2 mixed into CO_2 -free air: a new CO_2 -in-air stable isotope reference material for the VPDB scale // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 19, N 8. P. 1097–1119.
15. Coplen T.B., Brand W.A., Gehre M., Groning M., Meijer H.A.J., Toman B., Verkouteren R.M. New guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78, N 7. P. 2439–2442.
16. Gorbarenko S.A., Goldberg E.L., Kashgarian M., Velivetskaya T.A., Zakharov S.P., Pechnikov V.S., Bosin A.A., Psheneva O.Y., Ivanova E.D. Millennium Scale environment changes of the Okhotsk Sea during last 80 kyr and their phase relationship with global climate changes // *J. Oceanography*. 2007. Vol. 63, N 4. P. 609–623.