

На правах рукописи

Кострова Светлана Сергеевна



**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СТВОРОК
ДИАТОМОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ИЗ ОСАДКОВ ОЗЕРА
БАЙКАЛ**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

ИРКУТСК – 2006

Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН, г. Иркутск.

Научные руководители:

доктор геолого-минералогических наук, академик

Кузьмин Михаил Иванович;

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Калмычков Геннадий Викторович

Официальные оппоненты:

доктор географических наук

Безрукова Елена Вячеславовна;

кандидат геолого-минералогических наук

Вологина Елена Геннадьевна

Ведущая организация:

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск


Защита состоится 8 февраля 2007 г. в 14⁰⁰ час. на заседании
диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им.
А.П. Виноградова СО РАН.

Адрес: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1-А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Автореферат разослан 26 декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к. г.-м. н.

 Королева Г.П.

2007A
1357

ВВЕДЕНИЕ

Круг проблем, который может быть решен с помощью изотопно-кислородных данных, чрезвычайно широк: получение информации о происхождении и условиях образования геологических объектов, возможность реконструкции физико-химических параметров геологических процессов, а также природной среды и климата на планете (Фор, 1989).

Изотопно-кислородный метод, основанный на вариациях $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в карбонатах биогенного происхождения (Urey, 1947), считается одним из наиболее надежных инструментов расшифровки палеоклиматической информации. После ставших уже классическими работ Ч. Эмилиани (Emiliani, 1955, Emiliani, 1966), который, изучив изменение $\delta^{18}\text{O}$ в ископаемых планктонных фораминиферах Карибского моря, построил первую изотопно-кислородную кривую, этот метод получил бурное развитие.

К настоящему времени создана надежно датированная океанская изотопная кислородная шкала SPECMAP, являющаяся общепринятым стандартом при палеоклиматических исследованиях. Эта непрерывная высокоразрешающая изотопно-кислородная запись отражает чередование теплых и холодных периодов на планете (Имбри и др., 1988).

На данный момент с использованием изотопно-кислородного метода подробно изучены глубоководные отложения морей и океанов (Имбри и др., 1988, Dawson, 1992), а также ледники Арктики и Антарктики (Котляков и др., 1991; Macdonald et al., 1999; Васильчук и др., 2000), поскольку именно эти объекты позволяют лучше всего судить о глобальных климатических изменениях прошлого.

Актуальность исследований. Формирование общепланетарной климатической системы во многом определяется континентальным климатом, поэтому изучение региональных климатических особенностей чрезвычайно важно.

Перспективным объектом для изотопных палеоклиматических исследований на континентах являются донные отложения крупных, длительно существующих озер, из которых особое внимание, несомненно, привлекает озеро Байкал, расположенное в Центральной Азии.

Благодаря усилиям российских и зарубежных исследователей озеро Байкал достаточно хорошо изучено. В частности с 1993 по 1999 год в рамках международного проекта "Байкал-бурение" была получена непрерывная климатическая запись, основанная на вариациях содержания



биогенного кремнезема в осадках (возраст разреза 8 млн. лет, скважина ВДР-98).

Однако исследования донных отложений оз. Байкал с помощью изотопно-кислородного метода не проводились. Это связано с тем, что осадки озера не содержат остатки биогенных карбонатов, а единственным объектом для изотопных кислородных исследований являются створки диатомовых водорослей. Работы по изучению изотопного состава кислорода в створках ископаемых озерных диатомей, в том числе и байкальских, до последнего времени широкого распространения все же не получили, что, в первую очередь, связано с отсутствием надежных методик выделения створок из донных отложений.

В настоящее время, как правило, створки диатомовых водорослей выделяют из осадка при помощи тяжелых жидкостей (все процедуры, связанные с подготовкой препаратов створок для изотопного анализа, подробно описаны А. Шемешем (Shemesh et al., 1995) и Д.В. Морлесем (Cleaning, 2004)), хотя существуют и другие подходы (Аэродинамический, 1994; Do diatom, 1998; Rings et al., 2004). Однако известные способы очистки створок ископаемых диатомей далеко не всегда позволяют получать препараты, пригодные для изотопных исследований. Необходима разработка такого метода, который позволит извлекать створки из донных осадков, требуемой для изотопного анализа чистоты.

Цель и задачи исследований. Целью диссертационной работы является изучение изотопного состава кислорода створок диатомовых водорослей, извлеченных из донных отложений оз. Байкал, и на основании полученных данных – оценка изменения среднегодовых температур воздуха в байкальском регионе на протяжении временных аналогов морских изотопных стадий 1-3.

Для достижения поставленной цели в ходе исследований предполагалось решить следующие задачи:

1. Разработать метод препаративного выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений, позволяющий получать их препараты, пригодные для изотопных исследований.

2. С помощью разработанной методики получить препараты створок диатомовых водорослей из кернов донных отложений, отобранных в районах оз. Байкал с различным характером осадконакопления.

3. Измерить значения $\delta^{18}\text{O}$ в полученных препаратах.

Фактический материал и методы исследования. В работе исследованы керны донных отложений, отобранные во время рейсов НИС

«Г.Ю. Верещагин» в процессе проведения экспедиционных работ на оз. Байкал в 2003, 2004 годах, а также образцы осадков, полученные в результате бурения глубоководной скважины BDP-98.

Определение чистоты препаратов створок диатомовых водорослей, их фотографирование проводилось на сканирующем электронном микроскопе в ЦКП «Ультрамикроанализ» Лимнологического института СО РАН.

Определение изотопного состава воды, в которой развивались современные водоросли, а так же изотопного состава современных и ископаемых байкальских диатомей выполнялось в Лаборатории геохимии изотопов и геохронологии Геологического института РАН Б.Г. Покровским (г. Москва).

Научная новизна. 1. Разработана оригинальная, простая в реализации, не требующая дорогостоящего оборудования и реактивов методика выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений. Данная методика не имеет аналогов в мире и позволяет получать препараты створок, пригодные для любого рода исследований, таких как корректное измерение $\delta^{18}\text{O}$, определение микроэлементного состава створок.

2. Впервые получены данные по изотопному составу кислорода в створках современных и ископаемых байкальских диатомовых водорослей.

3. На основании полученных данных впервые построена изотопная кислородная кривая (запись непрерывная), охватывающая временные аналоги морских изотопных стадий 1-3.

4. На основании данных по изотопному составу кислорода ископаемых диатомей оз. Байкал рассчитаны среднегодовые температуры воздуха в байкальском регионе на протяжении временных аналогов морских изотопных стадий 1-3.

Личный вклад автора. При активном участии автора была разработана методика выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений, позволяющая получать их препараты, пригодные для любого рода исследований.

С помощью разработанной методики из 873 проб, задействованных в эксперименте, створки ископаемых байкальских диатомей выделены и очищены автором из 480 проб, из них 86 направлено на изотопный анализ.

Полученные данные по изотопному составу кислорода створок диатомовых водорослей оз. Байкал, приводимые в работе, были обработаны и интерпретированы автором лично, либо при его участии.

Практическая значимость. Разработанная методика может найти широкое применение для получения качественных препаратов створок диатомовых водорослей для различного рода исследований не только в нашей стране, но и за рубежом.

Результаты, полученные в ходе данного исследования, могут быть использованы для реконструкции климата как байкальского региона, так и Центральной Азии в целом, а также могут служить основой для моделирования и прогноза климатических изменений в будущем.

Защищаемые положения. 1. Впервые изучены вариации изотопного состава кислорода створок диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал, что стало возможным, благодаря разработанной автором оригинальной методике выделения створок из донных отложений.

2. Значения $\delta^{18}\text{O}$ створок диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал (временные аналоги морских изотопных стадий 1-3) изменяются от 20,0 до 27,5‰. Увеличение значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ при переходе от последнего оледенения к голоцену составляет 5-6‰.

3. Увеличение среднегодовых температур воздуха в байкальском регионе при переходе от сарганского оледенения к голоцену на основании данных по изотопному составу кислорода створок диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал составляет в среднем 5-6°C.

Апробация работы и публикации. Результаты, обсуждаемые в диссертационной работе, легли в основу научных статей в отечественных реферируемых изданиях, а также представлены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: (1) Научная конференция молодых ученых ИЦ СО РАН «Современные проблемы геохимии», Иркутск, (20-23 апреля 2004 г.); (2) Международная конференция «Процессы в окружающей среде: прошлое, настоящее, будущее», Сиань, Китай (15-18 ноября, 2004 г.); (3) Вторая Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле, Новосибирск, (1-3 декабря 2004 г.); (4) XVII Симпозиум по геохимии изотопов, Москва, (6-9 декабря 2004 г.); (5) Четвертая Верещагинская байкальская конференция (26 сентября – 1 октября 2005); (6) Научная конференция молодых ученых ИЦ СО РАН «Современные проблемы геохимии», Иркутск, (16-17 мая 2006 г.).

По теме диссертации опубликовано 12 работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, приложения. Объем работы 129 страниц, в том числе 31 рисунок, 15 таблиц. Библиография включает 216 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям д.г.-м.н., академику РАН М.И. Кузьмину и к.х.н., ст.н.с. Г.В. Калмычкову, оказавшим решающее влияние на формирование научного мировоззрения автора данной работы.

Автор искренне признателен сотрудникам Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН М.И. Арсенюк (определение содержания биогенного кремнезема), Л.Л. Ткаченко (определение содержания глины, алевролита, песка и диатомовых в донных отложениях, предоставление фотографий), П.Т. Долгих (определение общего органического углерода), к.г.-м.н. В.Ф. Гелетию (консультации при интерпретации данных), к.г.-м.н. Ю.Н. Удодову (ценные замечания при обсуждении работы), к.г.-м.н. А.В. Горегляду (помощь в редактировании работы), Е.В. Иванову и к.г.-м.н. А.Н. Гвоздкову (литологическое описание кернов), к.г.-м.н. А.Б. Перепелову (помощь в графическом оформлении работы).

Автор выражает особую благодарность профессору Б.Г. Покровскому (ГИН РАН, г. Москва) (определение изотопного состава кислорода, помощь в интерпретации полученных данных) и сотрудникам Лимнологического института д.б.н. Е.В. Лихошвай (сканирующая электронная микроскопия) и О.М. Хлыстову, а также экипажу НИС «Г.Ю. Верещагин» за неоценимую помощь в отборе проб.

Автор выражает благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (инициативный проект № 02-05-64781), а также Сибирскому отделению РАН (Лаврентьевский молодежный проект № 132) за материальную поддержку при выполнении работы.

Глава 1. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)

В качестве объектов для кислородных изотопных исследований могут выступать лед (Котляков и др., 1991), а также любые биогенные вещества, способные вступать в реакцию изотопного обмена с кислородом воды или воздуха: биогенные карбонаты – планктонные (De Deckker, 2002) и бентосные фораминиферы (Бараш, 1980; Stoner et al., 1998), раковины остракод (Schwalb et al., 1998; Schwalb et al., 1999), брахиопод (Evidence, 1998; Curry et al., 2002), гастропод (Cespuglio et al.,

1999), пресноводных улиток (Goodfriend et al., 2002), кораллы (Jones, 1996); биогенные фосфаты – раковины живых и ископаемых морских организмов, кости, зубы рыб и млекопитающих, морские фосфориты и др. (Longinelli, 1965; Longinelli, 1984); биогенный кремнезем (Morper et al., 1971; Leng et al., 2004; Leng et al., 2006).

Как указано выше, в донных отложениях оз. Байкал, которые являются объектом исследований автора, отсутствуют ископаемые биогенные карбонаты. Однако его осадки содержат до 50-60% биогенного кремнезема (Выхристюк, 1979), значения $\delta^{18}\text{O}$ которого могут служить источником палеоклиматической информации.

Биогенный кремнезем в донных отложениях Байкала представлен в основном диатомовыми водорослями (Галазий, 1984). В процессах осадконакопления им отводится немаловажная роль. Отмирая и опускаясь на дно водоема, они образуют так называемые диатомовые илы, мощность которых достигает иногда нескольких сотен метров. Створки диатомей сохраняются в осадке длительное время и, как правило, встречаются по всему осадочному разрезу, что позволяет получать непрерывные палеоклиматические записи, поскольку характер распределения ископаемых диатомей (их видовой состав, численность и другие характеристики) определяется состоянием климата на планете (Водоросль, 1989; Детальная, 2001; Глубоководное, 2001; Комплексные, 2001; Rioual et al., 2005).

Возможность использования изотопного состава кислорода биогенного кремнезема для палеоклиматических построений впервые была показана К. Моппером (Morper et al., 1971), который изучил вариации $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в кремнистых скелетах радиолярий.

Несколько позже Л. Лабейре (Labeurie, 1974) предложил использовать для реконструкции палеотемператур поверхностных вод морей отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в створках диатомовых водорослей. При этом он исходил из следующего предположения: также, как и в раковинах фораминифер, изотопный состав кислорода в створках диатомей должен определяться температурой и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ воды, в которой они развивались. Зная отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ воды и створок, можно рассчитать температуру, при которой происходил их рост.

Подготовка створок диатомовых водорослей к изотопным исследованиям, а так же извлечение кислорода из кремнезема в пригодной для изотопного анализа форме требует специальных приемов и аппаратуры (Clayton et al., 1963; Labeurie, 1974; Геохимия, 1983; Cleaning, 2004). Получение препаратов створок диатомовых водорослей для

изотопных исследований, как правило, сводится к решению двух задач: (1) отделению органического материала и (2) терригенной части осадка от диатомей (Labeugie, 1974; Cleaving, 2004), поскольку даже незначительные количества присутствующих минеральных частиц значительно уменьшают величину $\delta^{18}\text{O}_{\text{диат}}$, а органическое вещество имеет $\delta^{18}\text{O}$ на 15‰ меньше, чем кремнезем, и незначительные его примеси могут существенно исказить результаты анализа.

ГЛАВА 2. СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ СТВОРОК ДИАТОМОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Предлагаемый метод выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений не требует использования тяжелых жидкостей на конечной стадии очистки, а основан на совершенно другом принципе.

Створки диатомовых водорослей, как и любой аморфный кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Айлер, 1982), обладают развитой поверхностью (удельная поверхность створок меняется от 30 до 130 м²/г (Lewin, 1961)), на которой имеется большое количество силанольных групп ($\equiv\text{Si-OH}$) (рис. 2.1). Наличие силанольных групп обуславливает гидрофильность поверхности створок вследствие образования водородных связей с молекулами воды. При замене протона гидроксильных групп на неполярный радикал поверхность становится гидрофобной. В этом случае створки при обработке водой, в отличие от всех остальных компонентов осадка, не “тонут” в ней, их можно собрать с поверхности водной фазы.

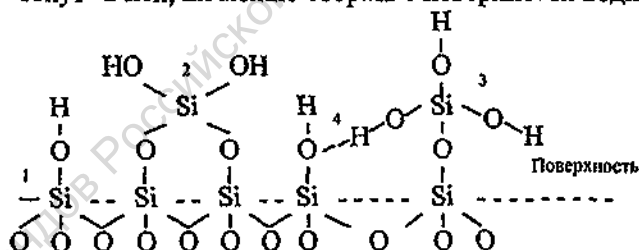


Рис. 2.1. Схема расположения возможных типов силанольных групп на поверхности аморфного кремнезема (Айлер, 1982).

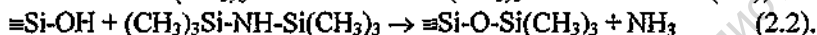
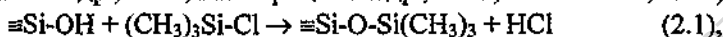
Существует множество способов модификации поверхности аморфного кремнезема с целью придания ей гидрофобных свойств (Айлер, 1982), которые в принципе можно использовать и для модификации поверхности створок.

Наиболее подходящим способом придания поверхности створок гидрофобных свойств, на наш взгляд, является широко

распространенная, эффективная и простая в исполнении реакция силилирования (Кашутина и др., 1975; Uber, 1980).

Для силилирования створок диатомовых водорослей мы использовали гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ и триметилхлорсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

При реакции данных реактивов с группами $\equiv\text{Si-OH}$ на поверхности аморфного кремнезема образуются группы $\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$. Схематично реакцию силилирования аморфного кремнезема с помощью вышеуказанных агентов можно представить следующим образом (Кашутина и др., 1975; Мижирицкий и др., 1975; Hoebbel u a., 1988):



В неполярных растворителях газообразные хлористый водород и аммиак легко выводятся из сферы реакции.

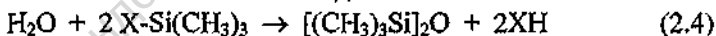
В качестве растворителей мы использовали н-гексан ($t_{\text{кип.}}=68,95^\circ\text{C}$) или хлороформ ($t_{\text{кип.}}=61,2^\circ\text{C}$).

В принципе створки с силилированной поверхностью могут быть использованы для дальнейших исследований. При необходимости силильные группы $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ легко удаляются с поверхности соляной кислотой:



Для более быстрого удаления выделяющегося триметилхлорсилана и образующегося при его гидролизе гексаметилдисилоксана реакцию (2.3) проводили при нагревании (60°C).

Известно, что в состав биогенного опала входит до 7-12% воды различной природы, в том числе и сорбированной (Hainson et al., 1983; Matheneu et al., 1989). При проведении реакций (2.1) и (2.2) одновременно с силилированием силанольных групп из образца удаляется основная масса такой воды:



Необходимо отметить, что реакция силилирования протекает с высокой скоростью уже при комнатной температуре. Для силилирования створок диатомовых водорослей достаточно несколько часов (Айлер, 1982). Мы не изучали кинетику процесса количественно, однако качественно оценивали время окончания реакции: если створки не тонут в воде после обработки силилирующим агентом, значит, поверхность приобрела гидрофобные свойства.

Практические все известные методы выделения створок диатомовых водорослей из осадка позволяют получать чистые препараты

только после удаления органического вещества (Диатомовые, 1974; Mikkelsen et al., 1978; Leclerc et al., 1987; Shemesh et al., 1995; Cleaning, 2004). Предложенный нами метод в этом плане не является исключением. Окисление основной массы органического вещества мы осуществляли с помощью перекиси водорода и только для удаления остатков органики проводили кратковременную обработку пробы смесью азотной и хлорной кислот. Причем, его сжигание велось поэтапно, с постепенным добавлением небольших порций концентрированной перекиси водорода к смоченному водой осадку при комнатной температуре на начальных стадиях и при нагревании пробы не выше 50°C на завершающих этапах. После каждой стадии сжигания проба промывалась через сито 5 мкм дистиллированной водой. Такая процедура позволяла удалить значительную часть глинистых частиц и органического вещества, сорбированного на них, что, в свою очередь, способствовало уменьшению количества реактивов и времени, затрачиваемых на обработку одной пробы. Окисление велось до полного прекращения реакции. В зависимости от исходного содержания органического вещества в пробе на ее обработку требовалось от 2 до 8 часов.

После удаления органического вещества (органический углерод в пробах находится ниже предела обнаружения (0,02±0,06 мас.%) используемого метода определения $C_{орг}$) пробу ситовали и отмучивали (Диатомовые, 1974). Поскольку в водной среде происходит слипание глинистых частиц, то для их дезагрегации и более полного отделения образец предварительно обрабатывали 1% раствором пиррофосфата натрия (Диатомовые, 1974). Полученные в результате вышеуказанных операций концентраты содержали 60-98% створок диатомовых водорослей.

Дальнейшая очистка створок проводилась с помощью предложенного выше способа. Высушенный после удаления органического вещества и части терригенного материала образец помещался в колбу, приливались растворитель и силилирующий агент. После окончания реакции (3-5 часов) осадок отделялся, промывался растворителем и высушивался. Высушенный концентрат помещался в делительную воронку и энергично встряхивался с водой. Остатки терригенного материала оседали на дно делительной воронки, а створки диатомовых водорослей оставались на поверхности.

При встряхивании силилированных концентратов диатомей с водой нам не всегда удавалось получать препараты достаточной чистоты, кроме того, наблюдался невысокий выход створок. Это связано с происходящим в воде агрегатированием частиц, при котором часть терригенного

материала совместно с диатомеями остается на поверхности воды, загрязняя препарат, а часть створок оседает на дно сосуда с наиболее крупными агрегатами. При замене воды на раствор аммиака чистота образцов и выход створок резко возрастали.

Однако в единичных образцах были зафиксированы включения мелких частиц терригенного материала, “прилипшие” к поверхности створок или застрявшие в их порах (рис. 2.3 а). Выделены такие препараты, в основном, были из осадка с высоким содержанием глинистой фракции.

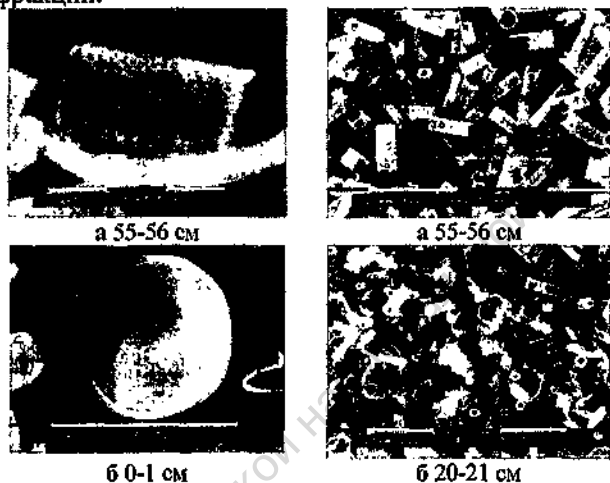


Рис. 2.3. Препараты створок диатомовых водорослей (сканирующая электронная микроскопия; анализ выполнен в ЦКП “Ультрамикроскоп” Лимнологического института СО РАН).

Для повышения степени очистки створок вода или раствор аммиака в делительной воронке были заменены 5% раствором пиррофосфата натрия. Предпринятые меры позволили практически полностью удалить из образца примесь терригенного материала, на что указывают данные электронной сканирующей микроскопии (рис. 2.3 б). Данные рентгенофазового анализа некоторых образцов так же подтверждают отсутствие в них, по крайней мере, на уровне 3-5%, каких-либо примесей терригенного материала. Содержание Al_2O_3 в таких образцах составляет 0,04-0,1%, что может быть связано с наличием алюминия, изоморфно замещающего кремний в структуре кремнезема (Unraveling, 2002). Исключение составили некоторые препараты, в которых мелкие частицы терригенного материала застряли в порах очень глубоко, содержание Al_2O_3 в таких пробах достигает 0,32%.

Схема предложенной методики извлечения створок диатомовых водорослей из донных отложений и их очистки представлена на рис. 2.4. Условия обработки пробы следует варьировать в зависимости от ее литологического состава. Во избежание потерь очень крупных и очень мелких створок диатомей, все операции необходимо контролировать микроскопическими методами.

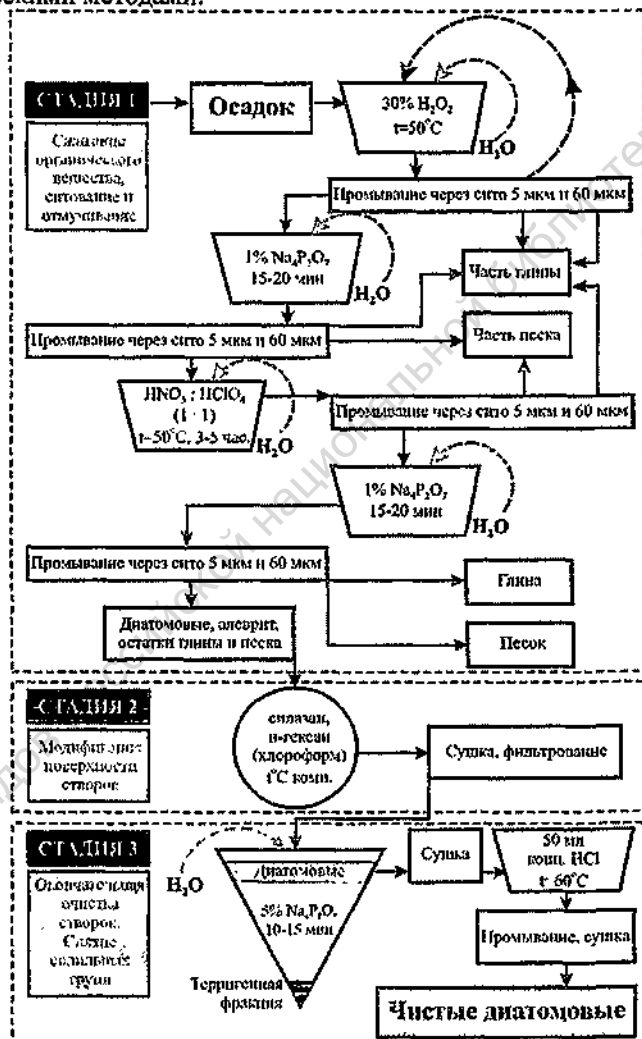


Рис. 2.4. Схема выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений.

ГЛАВА 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СТВОРОК БАЙКАЛЬСКИХ ДИАТОМЕЙ (ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

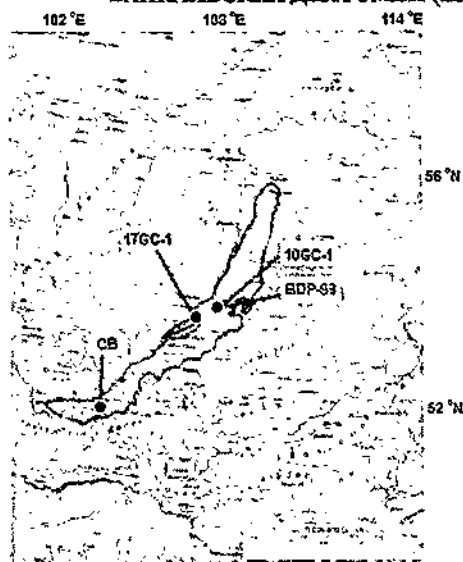


Рис. 3.1. Карта расположения точек опробования: BDP-98; 10GC-1 – подводный Академический хребет; 17GC-1 – пролив Малое море; CB – южная котловина.

Места отбора кернов донных отложений и современных диатомовых водорослей (CB) представлены на рис. 3.1.

Разложение створок для изотопных анализов проводилось с помощью трифтористого хлора ClF_3 при 400°C после тренировки в вакууме в течение 2 часов при указанной температуре. Определение изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) проводилось на масс-спектрометре МИ1201В. Точность определения $\delta^{18}\text{O}$ относительно SMOW оценивается величиной $\pm 0,3\%$.

Определение абсолютного возраста осадков в исследуемых ядрах методом AMS^{14}C не проводилось. Однако характер распределения биогенного кремнезема по разрезу позволяет датировать основные климатические события и построить достаточно надежную возрастную модель, поскольку ранее было показано (Lake, 1997; Глубоководное, 2001; Комплексные, 2001), что в байкальских записях четко проявлена цикличность климата (19, 21, 41 и 100 тыс. лет), связанная с орбитальными параметрами Земли. Повышенными концентрациями биогенного кремнезема в осадке характеризуются межледниковья, тогда как холодным периодам свойственны низкие значения $\text{SiO}_{2\text{био}}$. Ядро 10GC-1 с Академического хребта охватывает интервал Беллинг – голоцен, а ядро 17GC-1 с Малого моря характеризует временные аналоги трех морских изотопных стадий – каргинский интерстадиал (МИС-3), сартанское оледенение (МИС-2), голоцен (МИС-1).

Работы по изучению изотопного состава кислорода ископаемых байкальских диатомей начались с исследования образцов створок,

выделенных из керна 600-метровой глубоководной скважины ВДР-98, пробуренной в рамках Международного проекта “Байкал-бурение” на подводном Академическом хребте озера Байкал в 1998 году. Значения $\delta^{18}\text{O}$ исследованных образцов изменяются от 18,5 до 25,2‰. Порядок полученных величин близок к таковому параметру для современных водорослей ($22,65 \pm 0,15\%$). Полученные данные показали принципиальную возможность построения изотопной кислородной кривой на основании измерения $\delta^{18}\text{O}$ в ископаемых створках байкальских диатомовых водорослей, так как наблюдаются вариации изотопного состава кислорода, зависящие от глубины (возраста) осадка.

Дальнейшие исследования изотопного состава кислорода диатомей проводились с кернами 10GC-1 и 17GC-1. Значения $\delta^{18}\text{O}$ ископаемых створок байкальских диатомовых водорослей изменяются от 20,2 до 27,5‰ (кern 10GC-1), от 20,0 до 27,5‰ (кern 17GC-1), хотя содержание биогенного кремнезема в колонке 17GC-1 достигает 60%, а в кернах 10GC-1 не превышает 37-38%. Полученные величины $\delta^{18}\text{O}$ значительно отличаются от аналогичного параметра (40-44‰) для морских диатомей (Shemesh et al., 1992) и сопоставимы со значениями $\delta^{18}\text{O}$ озерных диатомовых (15-33‰) (Oxugep, 2001; Holocene, 2004; Diatom, 2004).

Полученные данные по изотопному составу кислорода створок ископаемых диатомовых водорослей, а также их статистический анализ свидетельствуют, что климат в голоцене-сартанской стадии позднеплейстоценового оледенения (МИС-1 – МИС-2) в различных частях Центральной котловины озера был одинаковым. $\delta^{18}\text{O}$ створок диатомовых водорослей для озера Байкал, по крайней мере, для Центральной его котловины, в отличие от концентрации биогенного кремнезема и других характеристик осадка, которые способны изменяться от одной точки отробления к другой, является инвариантным.

Линейная корреляция между содержанием биогенного кремнезема в донных отложениях и значениями $\delta^{18}\text{O}$ ископаемых диатомовых водорослей отсутствует. Это вполне понятно. Несмотря на то, что оба параметра являются палеоклиматическими индикаторами, их вариации определяются различными факторами, отклик которых на происходящие климатические изменения не одинаков.

Содержание биогенного кремнезема в осадке зависит от продуктивности водоема, которая в разных частях озера различна, и определяется, в первую очередь, поступлением в водоем биогенных элементов, необходимых для развития и роста диатомовых (Аккумуляция,

1993). Прямая зависимость между измеряемыми концентрациями $\text{SiO}_{2\text{био}}$ и продуктивностью озера отсутствует, поскольку содержание биогенного кремнезема в осадке определяется соотношением между количеством диатомей, продуцируемых в водной толще, и массой поступающего в донные отложения терригенного материала. Содержание биогенного кремнезема в осадке четко фиксирует смену холодных и теплых периодов, но, на наш взгляд, принципиально не позволяет осуществить количественную оценку климатических параметров, таких как температура воды или воздуха.

Изотопный состав створок диатомей определяется температурой и изотопным составом воды, в которой они развивались (Labeyrie, 1974; Leng et al., 2004) и, в принципе, дает возможность оценить изменение среднегодовых температур в регионе.

В отличие от записей биогенного кремнезема, изотопные кислородные кривые позволяют более детально описать климатические события, о чем свидетельствует характер распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ ископаемых байкальских диатомовых водорослей и содержания биогенного кремнезема в осадке по длине кернов 10GC-1 и 17GC-1 (рис. 3.3).

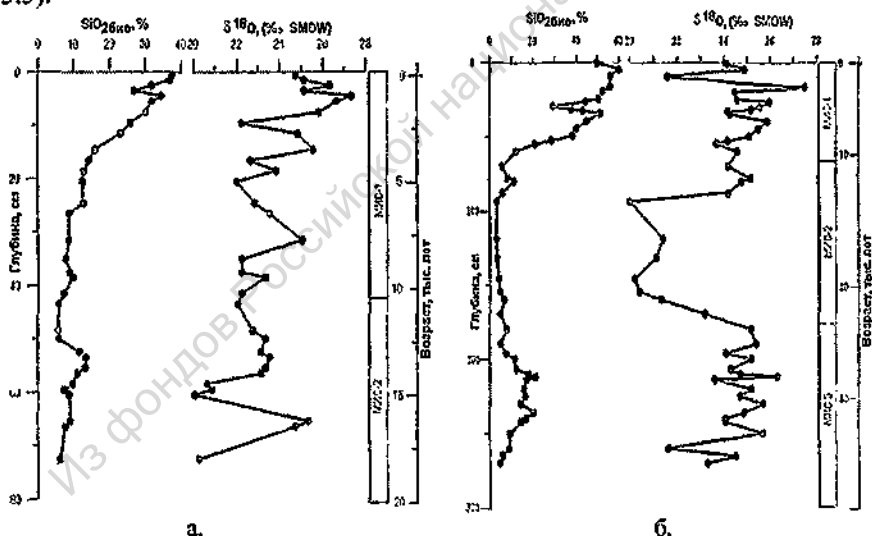


Рис. 3.3. Распределение биогенного кремнезема (% мас.) и значения $\delta^{18}\text{O}$ створок диатомовых водорослей (‰ SMOW) по длине керна: а. – 10GC-1; б. – 17GC-1.

Из рис. 3.3 видно, что характер распределения $\delta^{18}\text{O}$ по разрезу в целом совпадает с характером распределения биогенного кремнезема:

повышенные значения $\delta^{18}\text{O}$, также как и $\text{SiO}_{2\text{био}}$, соответствуют теплым стадиям, пониженные – холодным.

Однако наблюдаются и существенные различия. Так, на всем интервале, соответствующем голоцену, в колонках 10GC-1 (0-40 см) и 17GC-1 (0-60 см) происходит монотонное возрастание содержания биогенного кремнезема, исключения составляют лишь «провалы», так называемые пессимумы. Тогда как характер распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ по глубине в исследуемых ядрах более сложный: на изотопных кривых в интервале, соответствующем голоцену (МИС-1), наблюдается ряд пиков, которые свидетельствуют о резких климатических изменениях в этот период.

Изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей, также как и содержание биогенного кремнезема в осадке, четко фиксирует плейстоцен-голоценовую границу (интервал 50-60 см в колонке 10GC-1, 90-100 см в ядре 17GC-1), которая, согласно нашим данным, характеризуется значительным (5-6%) увеличением значений $\delta^{18}\text{O}$.

Следует отметить, что увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ льда в покровных гренландских ледниках при переходе от последнего оледенения к голоцену также составляет ~6%. Это свидетельствует о том, что байкальская изотопно-кислородная запись, так же как и изотопно-кислородные профили двух скважин, пробуренных в Гренландии, отражает глобальные климатические изменения.

На кривой распределения $\delta^{18}\text{O}$ в ядре 17GC-1 (рис. 3.3 б) отчетливо выделяется интервал 90-160 см с низкими (20,0-21,4‰) значениями $\delta^{18}\text{O}$, который соответствует сарганской стадии позднеплейстоценового оледенения (МИС-2). В интервале 179-250 см наблюдается область повышенных (24,1-26,3‰) значений $\delta^{18}\text{O}$, соответствующая каргинскому интерстадиалу (МИС-3).

Величины $\delta^{18}\text{O}$ в ядре 17GC-1 (рис. 3.3 б) показывают, что климатические условия каргинского интерстадиала (МИС-3), в том числе и температурный режим, были близки к таковым в голоцене (МИС-1). Это подтверждается и статистическим анализом полученных данных.

Как указывалось выше, изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей определяется двумя основными факторами: температурой и изотопным составом воды, в равновесии с которой они образуются (Labeurie, 1974; Leng et al., 2004).

Согласно уравнению Л. Лабейре (Labeurie, 1974):

$$t^{\circ}\text{C} = 5-4,1(\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - 40) \quad (3.1),$$

с ростом температуры воды при неизменном изотопном составе ее кислорода происходит уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ створок.

Однако проведенные нами исследования показали, что, наоборот, в теплые периоды значения $\delta^{18}\text{O}$ створок оз. Байкал повышаются, а в холодные – понижаются. Подобный характер изменения величин $\delta^{18}\text{O}$ диатомовых водорослей наблюдается в озерах Аляски и Швеции (Hu et al., 2003; Holocene, 2001). На наш взгляд, для Байкала это связано с тем, что основная масса байкальских диатомовых водорослей развивается подо льдом (Галазий, 1984; Поповская и др., 2002), практически в «термостате», при температуре воды, не превышающей 3°C (Турбулентное, 1999; Поповская и др., 2002). Логично предположить, что в теплые и холодные периоды температура воды подо льдом, при которой развивались байкальские диатомеи, оставалась одинаковой. Это означает, что вариации $\delta^{18}\text{O}$ в створках ископаемых байкальских диатомей зависят не от температуры воды. Основное влияние на величину $\delta^{18}\text{O}$ байкальских диатомей оказывает изотопный состав воды, в которой происходили развитие и рост диатомовых.

Изотопный состав воды Байкала определяется целым рядом параметров, таких как изотопный состав речного притока, изотопный состав влаги, выпавшей на водную поверхность, изотопный состав воды, поступающей в озеро в периоды таяния снега и льда и др. Кроме того, при определении изотопного состава воды следует учитывать процессы конденсации и испарения с поверхности озера. Сейчас трудно сказать, какой из параметров является определяющим.

Существует мнение (Late, 2005), что изотопный состав байкальской воды, и, следовательно, диатомей, в основном определяется вариациями вкладов изотопного состава атмосферных осадков и изотопного состава воды, приносимого реками. Учитывая заметную разницу в изотопном составе рек, впадающих в Байкал с севера ($-21,8\text{‰}$ – $-19,8\text{‰}$) и юга ($-17,4\text{‰}$ – $-15,8\text{‰}$) (Seal et al., 1998), нельзя исключить, что изменения изотопного состава кислорода в байкальской воде были обусловлены сменой гидрологического режима. Высказывалось, в частности, предположение (Late, 2005), что обеднение створок ^{18}O во время оледенения связано с увеличением стока северных рек (прежде всего, Верхней Ангары) и значительным снижением стока р. Селенги – главного притока, впадающего в Байкал с юга, поставляющего почти половину всей речной воды (Вотинцев, 1961). Изотопный состав кислорода воды р. Селенги составляет $-15,2\text{‰}$ – $-12,8\text{‰}$ (Late, 2005).

Не исключая возможности некоторой гидрологической перестройки, мы полагаем, однако, что этот фактор не может быть определяющим, поскольку разница в изотопном составе кислорода байкальских диатомей из холодных и теплых горизонтов (5–6‰) сопоставима с той, которая установлена между последним оледенением и голоценом на других континентах (табл. 3.1). Вероятно, эта величина является общим параметром, характеризующим глобальное изменение температуры атмосферы при переходе от холодного периода к теплomu.

Таблица 3.1
Изотопный состав кислорода в ледниках и озерных диатомеях в раннем голоценое (РГ) и во время максимума последнего оледенения (МПО)

Объект, ссылка	$\delta^{18}\text{O}(\text{РГ})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{МПО})$	$\Delta^{18}\text{O} [(\text{РГ}) - (\text{МПО})]$
Ледники			
Гренландия (Stuver et al., 2000)	-39,7	-34,6	5,1
Антарктида (EPICA, 2004)	-61,1	-55,7	5,4
Перу (Late, 1995)	-22,9	-16,6	6,3
Тибет (Tropical, 1997)	-18,5	-13,3	5,4
Озерные диатомеи			
Аляска (Hu et al., 2003)	23,9	19,0	4,9
Байкал (наши данные)	25,2	20,0	5,2

Для биогенного кремнезема зависимость величин $\delta^{18}\text{O}$ от температуры характеризуется градиентом $\Delta_r \approx -0,2\text{‰}/1^\circ\text{C}$ (Oxugen, 1998): при постоянном изотопном составе воды увеличение температуры ведет к уменьшению значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$.

Изотопный состав кислорода атмосферных осадков меняется в зависимости от широты и высоты над уровнем моря (Фор, 1989; Васильчук и др., 2000). В средних и высоких широтах в атмосферных осадках Европы и Северной Атлантики значения $\delta^{18}\text{O}$ уменьшаются при движении с юга на север и характеризуются градиентом $\Delta_o \approx +0,7\text{‰}/^\circ\text{C}$: увеличение температуры воздуха ведет к увеличению значений $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков (Dansgaard, 1964). Близкая зависимость от среднегодовых и летних температур установлена для колебаний $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках Сибири (Nikolaev et al., 1995). Изотопный состав воды меняется в зависимости от климата, и именно этот фактор является определяющим (Leng et al., 2006). Теоретически, для оценки суммарной зависимости величин $\delta^{18}\text{O}$ створок от среднегодовых температур можно использовать градиент: $\Delta_c = \Delta_r + \Delta_o \approx +0,5\text{‰}/^\circ\text{C}$ (Leng et al., 2004). В этом случае среднее увеличение температур в бассейне оз. Байкал за последние

15–18 тыс. лет может быть оценено в 8°C , а максимальное в 15°C . Следует, однако, учитывать, что основная масса диатомовых водорослей на Байкале, как упоминалось выше, развивается подо льдом. Не исключено, что температура цветения в холодные и теплые периоды оставалась постоянной, вследствие чего суммарный эффект $\Delta_c = \Delta_o \approx +0,7\text{‰}/^{\circ}\text{C}$, и, соответственно, среднее потепление в голоцене по сравнению с пиком оледенения можно оценить в $5\text{--}6^{\circ}\text{C}$, а максимальное в $8\text{--}10^{\circ}\text{C}$.

Учитывая, что озеро Байкал является большим открытым водоемом (Галазий, 1984), и, согласно выводам М. Ленга (Leng et al., 2004; Leng et al., 2006), можно предположить, что изотопный состав воды в Байкале будет определяться изотопным составом атмосферных осадков. Тогда, согласно В. Дансгорда, который показал, что между среднегодовыми значениями $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков и среднегодовой температурой наблюдается линейная зависимость (Фор, 1989):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = 0,695t_{\text{ср}} - 13,6 \quad (3.2),$$

можно оценить среднегодовые значения температур воздуха (рис. 3.5).

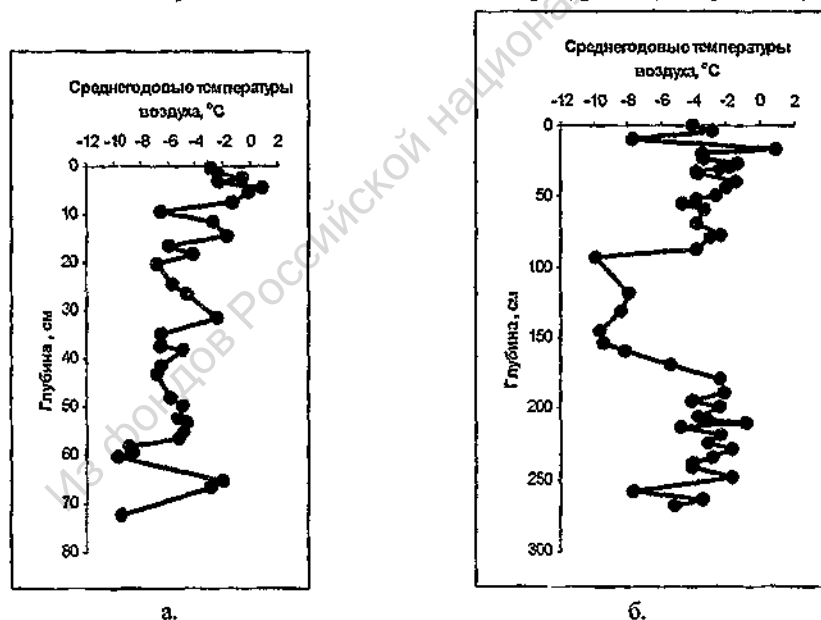


Рис. 3.5. Изменение среднегодовых температур воздуха в прошлом по результатам исследования кернов: а. – 10GC-1; б. – 17GC-1.

Рис. 3.5 показывает, что среднегодовые температуры воздуха для голоцена составили $-1 - -3^{\circ}\text{C}$, для сартанского оледенения $-6 - -8^{\circ}\text{C}$. Конечно, эти оценки приблизительные, однако они довольно хорошо согласуются с ранее полученными результатами (Шимарев и др., 1996; Воробьева и др., 1990; Post-glacial, 2005). Возвращаясь к температурному режиму, следует отметить, что, согласно нашим расчетам, средние температуры воздуха каргинского интерстадиала сравнимы с голоценом ($\sim -3^{\circ}\text{C}$).

ВЫВОДЫ

Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

1. Методика выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений, разработанная нами, основана на модификации поверхности створок с помощью реакции силилирования, является оригинальной, простой в реализации, не требует дорогостоящего оборудования и реактивов. Она позволяет получать препараты, содержание створок диатомей в которых приближается к 100%, из донных отложений с различным литологическим составом, содержанием органического вещества и биогенного кремнезема. Получаемые препараты пригодны для любого рода исследований, таких как корректное измерение $\delta^{18}\text{O}$ и определение микроэлементного состава створок.

2. Впервые полученные данные по изотопному составу кислорода створок диатомовых водорослей оз. Байкал четко фиксируют и отражают в первую очередь глобальные климатические изменения на планете. Значения $\delta^{18}\text{O}$ створок из осадков оз. Байкал изменяются от 18,5 до 27,5‰, что сравнимо со значениями $\delta^{18}\text{O}$ створок других озер. Переход от теплых стадий к холодным характеризуется изменением изотопного состава кислорода диатомей на 5-6‰, что сопоставимо с разницей, установленной в значениях $\delta^{18}\text{O}$ льда и створок диатомовых водорослей между последним оледенением и голоценом на других континентах.

3. Увеличение среднегодовых температур воздуха в байкальском регионе при переходе от сартанского оледенения к голоцену на основании данных по изотопному составу кислорода створок из осадков оз. Байкал составляет в среднем $5-6^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Калмычков Г.В., Кострова С.С., Гелетий В.Ф., Ткаченко Л.Л., Рахлин В.И. Способ выделения створок диатомовых водорослей из донных осадков для определения изотопного состава их кислорода и реконструкции палеоклимата // *Материалы VI Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле»*. – Москва, 2003. – Т.1. – С. 150.

2. Кострова С.С. Новый способ выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений // *Современные проблемы геохимии: Материалы научной конференции молодых ученых ИЦ СО РАН (г. Иркутск, 20-23 апреля 2004 г.)*. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2004. – С. 62-65.

3. Калмычков Г.В., Кострова С.С., Гелетий В.Ф., Рахлин В.И. Новый способ выделения створок диатомовых водорослей из донных осадков // *Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара (г. Сыктывкар, 21-24 июня 2004 г.)*. – Сыктывкар: Геопринт, 2004. – С. 288-289.

4. Калмычков Г.В., Кострова С.С., Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Гелетий В.Ф. Изучение химического состава створок диатомовых водорослей: выделение и анализ // *Тезисы докладов VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Новосибирск, 11-16 октября 2004 г.)*. – Новосибирск, 2004. – Т.2. – С. 271.

5. Kalmychkov G.V., Pokrovsky B.G., Kostrova S.S., Geletyi V.F. First data on isotope oxygen composition of diatom valves of Lake Baikal // *Abstract Environmental Processes of East Eurasia: Past, Present, Future (November, 15-18, 2004)*. – Xi'an China, 2004. – P. 72-73.

6. Кострова С.С., Калмычков Г.В. Способ выделения створок диатомовых водорослей из донных отложений для определения изотопного состава их кислорода и реконструкции палеоклимата // *Тезисы докладов Второй Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (г. Новосибирск, 1-3 декабря 2004 г.)*. – Новосибирск: Новосиб. Гос. ун-т, 2004. – С. 94-95.

7. Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Кострова С.С. Первые данные по изотопному составу кислорода створок диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал: количественная оценка изменений климата Центральной Азии за последние 20 тыс. лет // *Тезисы докладов XVII Симпозиума по геохимии изотопов (г. Москва, 6-9 декабря 2004 г.)*. – Москва, 2004. – С. 104-105.

8. Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Кострова С.С. Вариации изотопного состава кислорода в створках диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал и изменения климата Центральной Азии в позднем плейстоцене-голоцене // *Четвертая Верещагинская конференция: Тезисы докладов и стендовых сообщений (г. Иркутск, 26 сентября – 1 октября, 2005 г.)*. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2005. – С. 31.

9. Kostrova S., Kalmychkov G., Pokrovsky B. Oxygen isotope composition in diatom valves from Lake Baikal sediments // Abstract of the 4th International Symposium on Terrestrial Environmental Changes in East Eurasia and Adjacent Areas (December 6-10, 2005). – Gyeongju, Republic of Korea, 2005. – P. 103.

10. Калмычков Г.В., Кострова С.С., Гелетий В.Ф., Ткаченко Л.Л., Рахлин В.И. Способ выделения створок диатомовых водорослей из донных осадков для определения их кислородного изотопного состава и реконструкции палеоклимата // Геохимия. – 2005. – №12. – С. 1358-1360.

11. Кострова С.С. Изменение среднегодовых температур воздуха в Прибайкалье за последние 40 тыс. лет // Современные проблемы геохимии: Материалы научной конференции молодых ученых ИИЦ СО РАН (г. Иркутск, 15-17 мая 2006 г.). – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2006. – С. 65-69.

12. Калмычков Г.В., Кузьмин М.И., Покровский Б.Г., Кострова С.С. Изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей из осадков оз. Байкал: изменение среднегодовых температур в Центральной Азии за последние 40 тыс. лет // ДАН, 2006 (в печати).

Подписано к печати 15.12.2006 г.

Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 520

Отпечатано в типографии ИЗК СО РАН

664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 128

1007A
2357

№ - 2357.

Из фондов Российской национальной библиотеки