

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР БАЙКАЛ И ХУБСУГУЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ (в связи с палеоклиматическими реконструкциями)

В.Н. Столповская, Э.П. Солотчина, А.Н. Жданова

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Проблема палеоклиматических реконструкций в Центрально-Азиатском регионе тесно связана с изучением вещественного состава осадочных отложений озер Байкал и Хубсугул. Представлены результаты количественного определения методом ИК-спектроскопии ряда компонентов осадков озер: кварца, полевых шпатов, карбонатных минералов и биогенного кремнезема. Определение проводилось по калибровочным графикам, устанавливающим зависимость оптической плотности в максимуме аналитической полосы поглощения оцениваемого компонента от его концентрации в пробе. Графики строились по стандартным смесям известного состава. Разработан метод количественной оценки биогенного кремнезема по высокочастотному плечу его полосы поглощения 800 см^{-1} . Результаты согласуются с данными, полученными методом щелочной экстракции. Оценка суммарного количества неглинистых компонентов позволила определить долю слоистых минералов в осадках и проследить ее зависимость от палеоклиматических условий. Относительная ошибка при проведении всех определений не превышает 10 % и существенно ниже для подавляющего их числа. Установлен верхний предел концентрации (5 %) каолинита в осадках.

ИК-спектроскопия, донные осадки, количественный анализ, кварц, плагиоклаз, карбонаты, биогенный кремнезем, озера Байкал и Хубсугул, палеоклимат.

QUANTITATIVE IR SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF NON-CLAY MINERALS FROM THE BOTTOM SEDIMENTS OF LAKES BAIKAL AND HOVSGÖL (in relation to paleoclimatic reconstructions)

V.N. Stolpovskaya, E.P. Solotchina, and A.N. Zhdanova

The problem of paleoclimatic reconstructions in Central Asia is intimately related to study of the material composition of bottom sediments of Lakes Baikal and Hovsgöl. We report results of a quantitative IR spectroscopic analysis of non-clay components from these lacustrine sediments, such as quartz, plagioclase, carbonate minerals, and biogenic silica. The analyses were carried out using calibration curves (optical density at the absorption peak of component vs. its concentration in the sample). The calibration curves were constructed using synthetic mixtures of known composition. A method has been developed for a quantitative estimation of biogenic silica from the high-frequency shoulder of its absorption band 800 cm^{-1} . The obtained results are in agreement with chemical data. Estimation of the total content of non-clay components made it possible to determine the portion of layered minerals in the sediments and determine its dependence on paleoclimatic conditions. The relative error of most analyses is much lower than 10%. The maximum concentration of kaolinite in the sediments is 5%.

IR spectroscopy, bottom sediments, quantitative analysis, quartz, plagioclase, carbonates, biogenic silica, Lakes Baikal and Hovsgöl, paleoclimate

ВВЕДЕНИЕ

Создание глобальных и региональных моделей эволюции природной среды и климата является актуальным направлением современных научных исследований во всем мире. Ощутимый недостаток достоверных данных о климате прошлого, особенно для внутренних районов крупных материков, — одна из причин катастрофической неопределенности как краткосрочного, так и долговременного климатических прогнозов и их последствий планетарного характера. Важной частью комплексного подхода к палеоклиматическим реконструкциям в Центрально-Азиатском регионе является изучение вещественного состава осадочных толщ древних озер Байкал и Хубсугул [1—15]. Эти исследования нацелены на решение проблем эволюции водосборных бассейнов и влияния локальных источников сноса, уточнение отклика байкальского региона на глобальные климатические изменения и понимание природы этого отклика.

Однако задача является весьма непростой из-за сложного состава осадков, содержащих в широком диапазоне концентраций многочисленные минеральные и органические компоненты. В них присутствуют разнообразные глинистые минералы — иллит, хлорит, смешанослойные иллит-смектиты, хлорит-смектиты, мусковит, каолинит, а также плагиоклаз, калиевый полевой шпат, кварц, аморфный кремнезем,

карбонаты разного состава (преимущественно в хубсугульских кернах), в небольшом количестве амфибол, иногда гипс и органическое вещество. Высокоинформативным и широко используемым методом решения проблемы является порошковая рентгеновская дифрактометрия. В частности, нами разработан уникальный метод структурного моделирования порошковых дифракционных профилей глинистых минералов [13], с помощью которого были проанализированы ледниковые и межледниковые ассоциации минералов в отложениях озер Байкал и Хубсугул [5—7]. Установлено, что основную информацию о палеоклимате (выветривании) несут в себе тонкодисперсные глинистые минералы — смешанослойный иллит-сметтит и иллит. Палеоклиматические сигналы, зафиксированные в глинистых минералах и их кристаллохимических и структурных параметрах, показали высокую степень корреляции с биогенным кремнеземом и другими озерными индексами палеопродуктивности, отражающими прошлые изменения среды и климата в байкальском регионе, представительном для континентальной Евразии.

Однако использование только рентгеновского метода при столь разнообразном составе, как правило, бывает недостаточным из-за перекрытия многих рефлексов, а также при анализе слабокристаллических и тем более аморфных веществ. Наряду с ним может быть полезен метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Его уже в течение нескольких десятилетий применяют в качестве эффективного метода не только для уточнения фазового состава осадочных отложений, но и количественного анализа отдельных минералов и органических соединений, что позволяет проследить, как меняются их концентрации во времени, в том числе в ответ на климатические изменения [16—22]. При строгом соблюдении ряда обязательных для ИК-спектроскопии условий, связанных главным образом с подготовкой проб, этот метод дает результаты высокой точности.

В нашей статье мы представляем полученные методом ИК-спектроскопии результаты количественного определения основных неглинистых компонентов в осадках озер Байкал и Хубсугул, а именно — кварца, плагиоклаза, карбонатных минералов и биогенного кремнезема. Мы приводим данные о концентрации каолинита в осадках и верхнем пределе его содержания в них. Необходимость этих исследований продиктована двумя причинами. Во-первых, каолинит является мешающим минералом при определении кварца и необходимо было оценить степень этих помех. Во-вторых, существует проблема определения низких содержаний каолинита методом рентгеновской дифракции из-за перекрытия его аналитических рефлексов с рефлексами хлорита, и здесь ИК-спектроскопия выступает в качестве надежного метода ее решения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовались образцы кернов глубоководного бурения голоцен-плейстоценового возраста озер Байкал (скв. ВDP-93-2, Бугульдейско-Селенгинская перемычка и скв. ВDP-96-2, Академический хребет) [23—25] и Хубсугул (гравитационные керны, Центральная котловина озера) [6, 26]. Всего проанализированы 109 образцов.

Методика количественного анализа по ИК-спектрам, как правило, основана на использовании набора искусственных смесей (стандартов), для приготовления которых необходимы чистые вещества, по элементному составу и структурным характеристикам как можно более близкие к таковым в природных объектах. В то же время искусственные смеси должны содержать, по возможности, все присутствующие в анализируемых пробах компоненты и в тех же интервалах концентраций, чтобы свести к минимуму влияние матрицы и избежать неоднозначности проведения базовой линии [27], учитывающей интенсивность фона под аналитической полосой поглощения.

Сложность состава анализируемых осадков, наличие в них различных смешанослойных образований затрудняют задачу подбора чистых веществ и вынуждают идти на определенные компромиссы. Для приготовления стандартов нами взяты кварц, мусковит, хлорит, альбит, биогенный кремнезем, кальцит и каолинит. Кварц был выделен из пород водосбора оз. Байкал (бассейн р. Сарма). В качестве биогенного кремнезема использованы чистые диатомеи, поскольку они вносят основной вклад в общее количество биогенного кремнезема, по крайней мере в байкальских осадках [28]. Альбит, мусковит, хлорит, кальцит и каолинит — природные минералы из музейной (ОИГГМ СО РАН) и авторской коллекций. Альбит был выбран после предварительного анализа изучаемых осадков методом ИК-спектроскопии, установившем присутствие в них именно этого плагиоклаза. По той же причине использовалась магнезиально-железистая разновидность хлорита. После неудачных попыток найти чистые иллит и сметтит (монтмориллонит), тем более смешанослойные иллит-сметтиты, вместо них в смеси вводился мусковит, ИК-спектр которого близок спектрам перечисленных минералов. Чистота всех веществ контролировалась методами рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Основные принципы количественного анализа. Количественный анализ с помощью спектров поглощения основан на использовании законов поглощения света. Согласно закону Бугера—Ламберта—Бера [27, 29], количество поглощенной радиации пропорционально концентрации поглощающего вещества в пробе. Закон широко применяется при анализе твердых образцов сложного состава и на практике

находит свое выражение в существовании прямолинейной зависимости между оптической плотностью аналитической полосы поглощения для конкретного вещества и его концентрацией в стандартных смесях известного состава. При этом для выполнения данного закона необходимо строгое соблюдение следующих условий [16—20, 22, 29, 30].

1. Размер частиц не должен превышать длину волны, при которой измеряется поглощение. Этому требованию удовлетворяют размеры частиц не более 2 мкм.

2. Образец должен быть однородным.

3. Аналитические полосы выбираются так, чтобы они были максимально свободны от перекрывания с другими.

4. Навеска образца должна быть такой, чтобы оптическая плотность попадала в оптимальный интервал 0,2—0,7 (20—60 % пропускания) для всех анализируемых веществ во всем интервале их концентраций в пробах.

Линейность построенных калибровочных графиков является подтверждением выполнения перечисленных выше условий.

Приготовление образцов. Для обеспечения необходимого размера частиц анализируемые пробы и чистые вещества для стандартных смесей тщательно растирались вручную в агатовой ступке в течение 20 мин. Выбор времени сделан на основании собственных экспериментов и литературных данных [17]. Измельчение проводилось в этиловом спирте, чтобы избежать глубокого изменения структурного состояния минералов. Далее навески (3 мг) анализируемых осадков и стандартов тщательно размешивались (без растирания!) с бромистым калием (800 мг) в течение 7 мин [19]. Этого времени достаточно для достижения максимальной гомогенизации смеси, что подтверждается неизменностью показаний спектрофотометра при вращении таблетки с образцом на 90° в пучке излучения. Таблетки готовились методом прессования гомогенной смеси в вакуумной прессформе и хранились в эксикаторе над P_2O_5 .

Запись спектров. Спектры записывались на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в области 400—4000 cm^{-1} , с таблеткой чистого КВг в канале сравнения. Запись велась в пропускании. Оптические плотности (D) рассчитывались в максимуме аналитической полосы поглощения каждого оцениваемого компонента, применяя метод базовой линии [27, 29]. Для повышения точности анализа спектр в области аналитических полос (600—900 cm^{-1}) записывался с растяжением по оси абсцисс. Для специальных целей (см. ниже) иногда использовался спектрофотометр SP3-300, позволяющий записывать спектр с растяжением по оси ординат.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При выборе аналитических полос поглощения для анализируемых компонентов мы столкнулись, на первый взгляд, с непреодолимыми трудностями — не было ни одной полосы оцениваемого компонента, за исключением карбоната, свободной от перекрывания с полосами других компонентов. Однако при тщательном анализе конфигураций полос всех слагающих осадок веществ и ориентировочной оценки примерных интервалов их концентраций в пробах, нам удалось найти способы количественного определения биогенного кремнезема, плагиоклаза и кварца с достаточно высокой точностью.

Биогенный кремнезем. Единственной полосой в спектре биогенного кремнезема, которая обычно используется в качестве аналитической, является полоса средней интенсивности с частотой $\sim 800 cm^{-1}$ (рис. 1, *д*) [17, 19, 20]. Однако и она часто не свободна от перекрывания полосами других компонентов осадка. Существует ряд приемов решения этой проблемы. Прибегают к методу „сбалансированных дисков“ или компенсационному, вводя в канал сравнения КВг-таблетки с различными концентрациями мешающего компонента, в частности кварца [17]. Сравнительно недавно описана методика мультикомпонентного анализа экспериментального спектра, который представляется в виде суммы спектров отдельных компонентов, каждый со своим удельным весом [22]. В каждом конкретном случае выбор метода диктуется техническими возможностями исследователей и особенностями анализируемых проб.

В нашем случае полоса биогенного кремнезема перекрывается в значительной степени полосами кварца 798 и 780 cm^{-1} , часто сравнимыми и даже превосходящими ее по интенсивности, и в меньшей степени полосой плагиоклаза 788 cm^{-1} (см. рис. 1, *а, д, е*).

Для количественной оценки биогенного кремнезема мы воспользовались значительным отличием формы его полосы поглощения 800 cm^{-1} от форм мешающих полос кварца и плагиоклаза. Последние являются узкими, с резко спадающими уже к 820 cm^{-1} высокочастотными крыльями. Полоса биогенного кремнезема, напротив, довольно широкая, имеет куполообразную форму, и ее высокочастотное крыло спадает лишь к 860 cm^{-1} , оставаясь свободным в интервале частот 820—860 cm^{-1} . Следует заметить, что в данном интервале располагаются также слабые, практически равноинтенсивные полосы смектита и слюд (мусковита и иллита) (см. рис. 1, *з*) и их смешанослойных образований [31]. Вместе с тем анализ спектров стандартных смесей показал, что эти полосы (мусковита, в случае наших стандартов) становятся замет-

Рис. 1. ИК-спектры ряда чистых компонентов, используемых для приготовления стандартных смесей, в области аналитических полос поглощения:

a — альбит, *б* — хлорит, *в* — каолинит, *г* — мусковит, *д* — диатомовые, *е* — кварц.

ными лишь при концентрации указанных минералов не менее 20 %. В осадках эти минералы, как правило, присутствуют в меньших количествах и обсуждаемые полосы практически не проявляются. К тому же их максимумы рассредоточены в частотном интервале 820—850 см⁻¹ и при соизмеримых интенсивностях могут проявиться в виде плоской площадки без выраженных отдельных пиков, что, по-видимому, и наблюдается в спектрах проб из керна холодных (ледниковых) интервалов, не содержащих биогенного кремнезема (рис. 2, б). Забегая вперед, отметим, что заметного увеличения концентрации глинистых минералов в пробах из керна теплых (межледниковых) интервалов не происходит. Поэтому при определении биогенного кремнезема влияние этих минералов можно не учитывать. Из всего сказанного следует, что крыло полосы 800 см⁻¹ со стороны высоких частот в пробах из теплых интервалов обусловлено только биогенным кремнеземом.

Принимая во внимание все вышеизложенное, мы применили графический метод определения положения максимума полосы биогенного кремнезема 800 см⁻¹ по ее высокочастотному крылу. Оказалось, что форма полосы в области этого крыла в спектре чистого биогенного кремнезема на участке 825—850 см⁻¹ (рис. 3) и, как следствие, в спектрах осадков из теплых интервалов (см. рис. 2, а) допускает хорошую аппроксимацию прямой линией. В спектре чистого биогенного кремнезема мы провели соответствующую прямую до пересечения с вертикалью (точка *C*), проходящей через максимум полосы 800 см⁻¹ (т. *B*) до базовой линии (т. *A*). Затем из соотношения отрезков *AB* и *AC* вычислили коэффициент *K*, который оказался равным 0,73 (среднее из 10 измерений). Этот прием позволил в дальнейшем определять положение максимума этой полосы в спектрах анализируемых осадков, где она в явном виде не проявляется (см. рис. 2, а). Процедура заключается в следующем (рис. 4). В спектре осадка проводится горизонтальная базовая линия в виде касательной через точку минимума поглощения (максимума пропускания) с высокочастотной стороны полосы

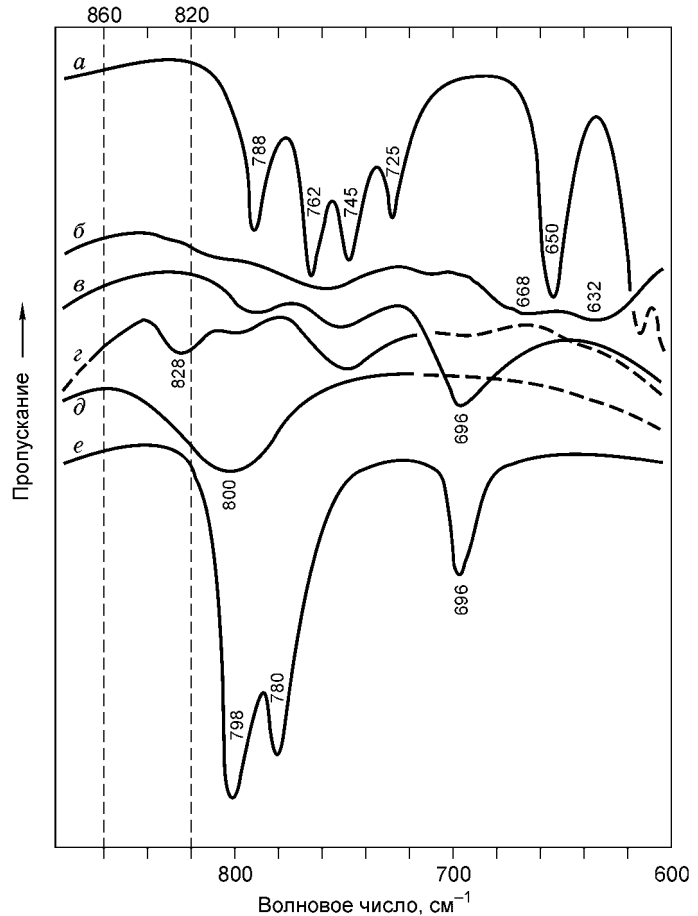
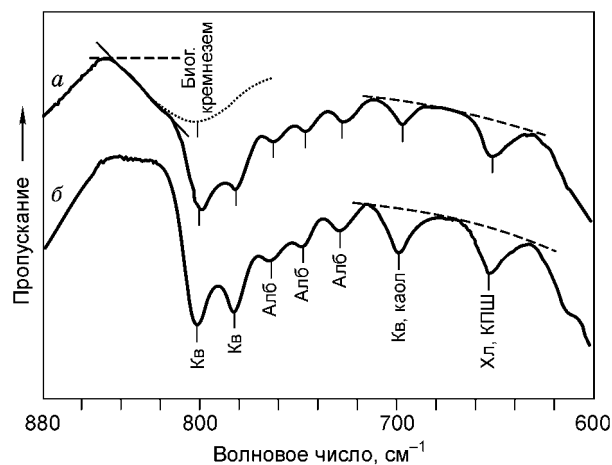


Рис. 2. Типичные ИК-спектры образцов теплого (а) и холодного (б) интервалов.

Показаны способы проведения базовых линий (штрихи) у основания аналитических полос поглощения и аппроксимирующая прямая, обозначающая высокочастотное крыло неявной полосы поглощения (точечная кривая) биогенного кремнезема.

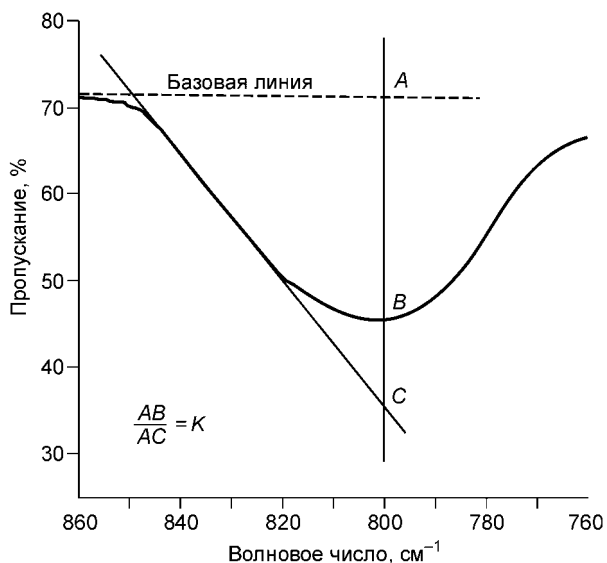


Рис. 3. Полоса 800 см^{-1} в спектре чистого биогенного кремнезема (диатомовые).

Способ проведения базовой линии и аппроксимирующей прямой для вычисления коэффициента K .

вочному графику оценить концентрацию биогенного кремнезема в осадке.

Калибровочный график зависимости вычисленной описанным способом оптической плотности от концентрации биогенного кремнезема построен по серии стандартных смесей с известным содержанием в них биогенного кремнезема — 15, 25, 35, 45 и 55 % (рис. 5). В качестве основы для приготовления стандартов была выбрана бездиатомовая алевритистая глина из холодного интервала керна BDP-93-2 (сартанское оледенение, обр. 372 см), что позволило свести к минимуму влияние матрицы. Наблюдается близкое соответствие между весовыми

процентами биогенного кремнезема в стандартах и рассчитанными по графику данными, о чем свидетельствуют небольшие относительные ошибки, не превышающие 5 %, и лишь для точки, соответствующей стандарту с наименьшим количеством биогенного кремнезема, ошибка составляет 9,5 %. При анализе осадка с низким содержанием биогенного кремнезема (до 5 %) и, следовательно, слабом проявлении плеча соответствующей полосы поглощения из-за некоторой неоднозначности в проведении аппроксимирующей прямой ошибка может быть выше. В таких случаях, по-видимому, целесообразно давать лишь полуколичественную оценку, скажем, <5 %. Максимальное количество биогенного кремнезема в осадках из теплых интервалов достигает 50 %.

Оценить правильность определений позволило сопоставление с данными, полученными для одних и тех же образцов (всего 49 проб) методом щелочной экстракции [32] в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск). Результаты приведены на рис. 6, из которого очевидно, что данные ИК-спектроскопии в большинстве случаев (в 63,3 % проб) несколько выше, а при содержании биогенного кремнезема, превышающем 30 %, они всегда выше, чем полученные химическим методом. По-видимому, требуется дополнительная совместная работа для установления причин расхождения. Средняя абсолютная ошибка, т. е. сумма абсолютных величин расхождений по двум методам, деленная на число проб, составляет 4,05 %, при этом для 18 из 49 проб (37 %) она равна 1,08 %.

Плагиоклаз. Предварительный анализ спектров осадков показал, что плагиоклаз в них представлен преимущественно (или только) альбитом: в ИК-спектре четко проявляется четверка полос в области частот $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$ ($725, 745, 762$ и 788 см^{-1}), характерная лишь для этого плагиоклаза (см. рис. 1, а; 2). На рентгенограммах кроме рефлексов плагиоклаза присутствуют значительно более слабые рефлексы калиевого полевого шпата (КПШ), полосы которого в ИК-спектрах перекрываются полосами альбита. В качестве аналитической мы выбрали полосу средней интенсивности 650 см^{-1} , общую для альбита и КПШ. Поэтому, говоря об определении в осадках плагиоклаза, мы имеем в виду суммарное количество в них полевых шпатов. Недостатком полосы в качестве аналитической является полное перекрытие ее полосой хлорита (см. рис. 1, а, б), имеющего, по данным рентгеновского анализа, магнетитно-железистый состав, что подтверждается наличием в ИК-спектре характерной для такого хлорита частоты 3550 см^{-1} одной из ОН-полос.

Перед приготовлением стандартных смесей были поставлены опыты для ориентировочной

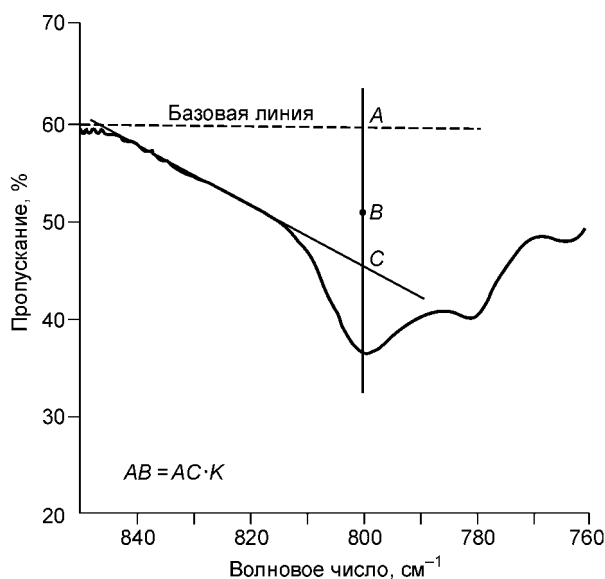


Рис. 4. Графический метод определения максимума неявной полосы поглощения биогенного кремнезема (т. В) в спектре одного из образцов теплого интервала.

Рис. 5. Калибровочный график для определения биогенного кремнезема.

R — коэффициент корреляции.

оценки количества хлорита в осадках. Для этого мы воспользовались различной термической устойчивостью хлорита и смектита (монтмориллонита). В области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ эти минералы имеют перекрывающиеся полосы поглощения. При нагревании проб непосредственно в КВг-таблетках при 300 °C в течение 2 ч из монтмориллонита выделяется вода, и соответствующие ей полосы исчезают из спектра. Остаются лишь две ОН-полосы более устойчивого к нагреванию хлорита с частотами 3440 и 3550 см^{-1} . Из-за большой ширины они едва проявляются при 10 % хлорита в соответствующей стандартной смеси. Подобная картина наблюдается и в спектрах прогретых осадков, по крайней мере, для подавляющего их большинства.

Отсюда следует, что содержание хлорита в анализируемых пробах не превышает 10 % и лишь в немногих образцах оно несколько выше. В стандарты хлорита вводилось от 5 до 20 %.

При построении калибровочного графика для определения плагиоклаза выяснилось, что точки хорошо ложатся на одну прямую линию (рис. 7) независимо от того, сколько хлорита вводилось в стандарты и присутствовал ли он в них вообще, т. е. хлорит в концентрации вплоть до 20 % не оказывает влияния на определение плагиоклаза. Этот факт, вероятно, можно объяснить значительным различием в ширине и форме полос при 650 см^{-1} для обоих минералов — широкой и уплощенной для хлорита и, напротив, узкой и острой для альбита (см. рис. 1, а, б). По-видимому, при проведении базовой линии последняя полностью отсекает полосу плагиоклаза от хлоритовой, как от сплошного фона, и присутствие хлорита не мешает определению плагиоклаза, по крайней мере, в пределах его концентраций в осадках. Максимальная относительная ошибка определения плагиоклаза, вычисленная из калибровочного графика, не превышает 4,3 %. Суммарная концентрация полевых шпатов в анализируемых осадках меняется от 8,7 до 26,7 % в пробах из холодных интервалов и от 6,2 до 21,3 % в пробах из теплых.

Кварц. Это наиболее трудноопределяемый минерал. Обычно в качестве аналитических используются полосы 798 и 696 см^{-1} . В случае анализируемых осадков первая перекрывается полосой биогенного кремнезема 800 см^{-1} и при высоких его концентрациях становится почти невидимой. На вторую налагается равная ей по частоте и близкая по форме полоса каолинита. К тому же в спектрах чистых кварца и каолинита соответствующие полосы имеют сравнимые интенсивности (см. рис. 1, в, е). Тем не менее мы остановили свой выбор на полосе 696 см^{-1} . Причина выбора состояла в том, что в осадках каолинит содержится в небольшом количестве. Об этом свидетельствует слабая интенсивность его полосы вблизи 3700 см^{-1} , особенно в спектрах образцов теплых интервалов, где она едва заметна, тогда как эта полоса является одной из наиболее интенсивных в спектре чистого каолинита. Поэтому в ряд эталонных смесей каолинит был введен в количестве 5 %.

Тем не менее при построении калибровочного графика по стандартам с заданными содержаниями кварца от 5 до 40 % мы получили две параллельные линии (рис. 8). На одну из них (нижнюю) легли точки, соответствующие стандартам без каолинита, а на другую (верхнюю) — точки стандартов, в ко-

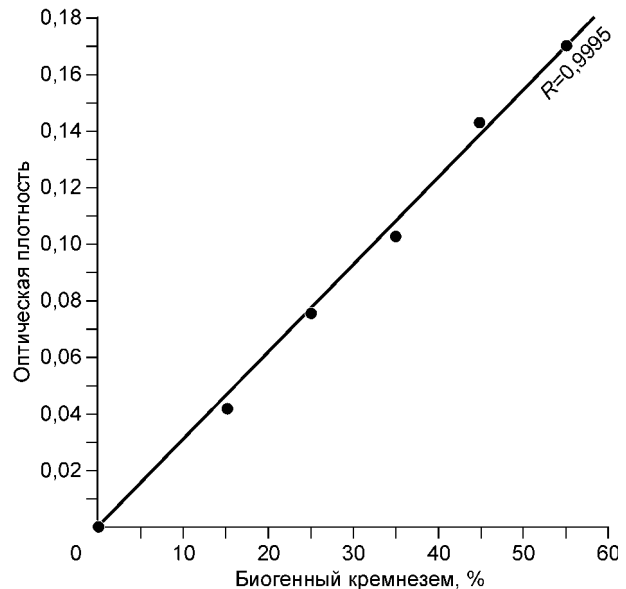
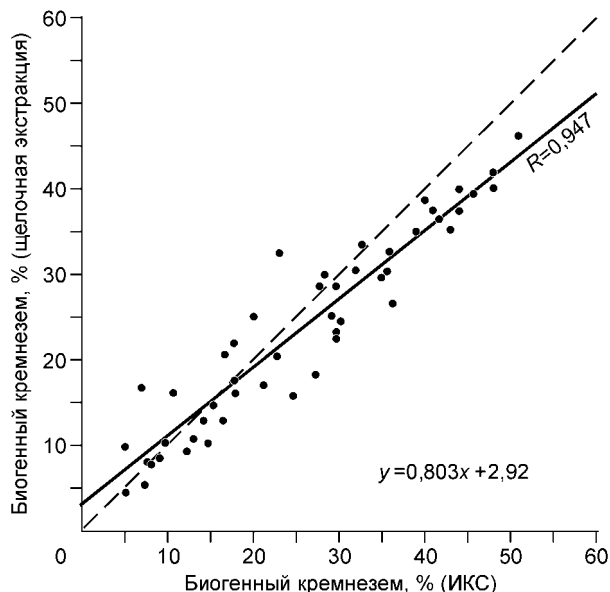


Рис. 6. Сравнение концентраций биогенного кремнезема, полученных методами ИК-спектроскопии и щелочной экстракции.

Штриховая линия соответствует наилучшему (1:1) соотношению между теми и другими данными.

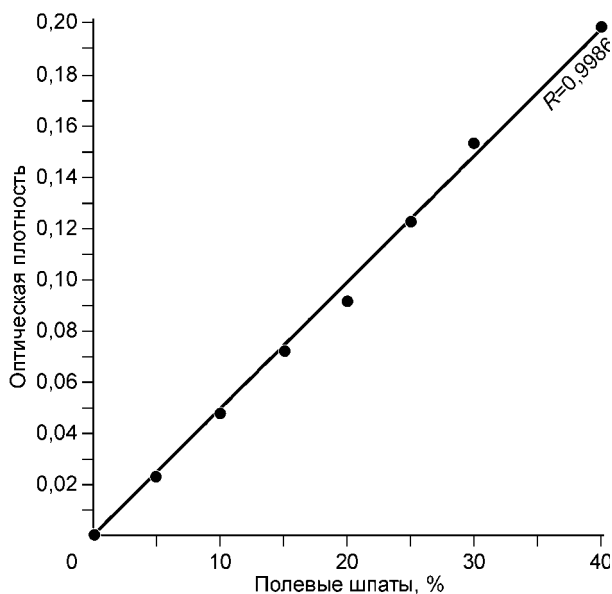


Рис. 7. Калибровочный график для определения полевых шпатов.

Каждая точка является средним из 2—5 определений.

была выбрана проба из холодного интервала (кern BDP 93-2, 372 см), в которой эта полоса имела визуально максимальную интенсивность по сравнению с другими. На рис. 9 показаны фрагменты спектров этой пробы и стандарта с 5 % каолинита, записанных в пропускании с сохранением всех условий приготовления образцов и записи их спектров. Очевидно, что интенсивности полос практически совпадают, т. е. содержание каолинита в одном из самых богатых им образцов близко к 5 %. Примерно в 13 % всех исследованных проб концентрация каолинита несколько ниже, а в 70 % — существенно ниже (в 2—3 раза и более). Образцы из теплых интервалов обеднены каолинитом по сравнению с холодными, и в их ИК-спектрах его полосы часто не видны.

В хубсугульских осадках каолинита в целом меньше, чем в байкальских, по крайней мере в 2 раза и более. Вычисляя кварц в осадках, мы пользовались нижней прямой графика, т. е. определяли суммарное

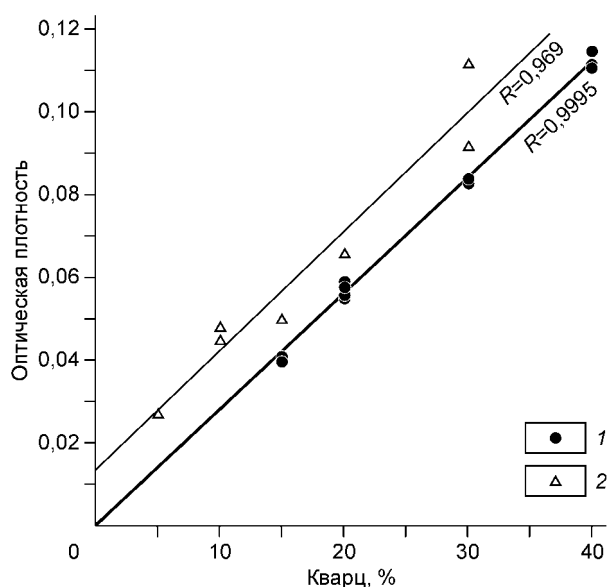


Рис. 8. Калибровочный график для определения кварца.

Кварц в стандартных смесях: 1 — не содержащих каолинит (нижняя линия), 2 — содержащих 5 % каолинита (верхняя линия).

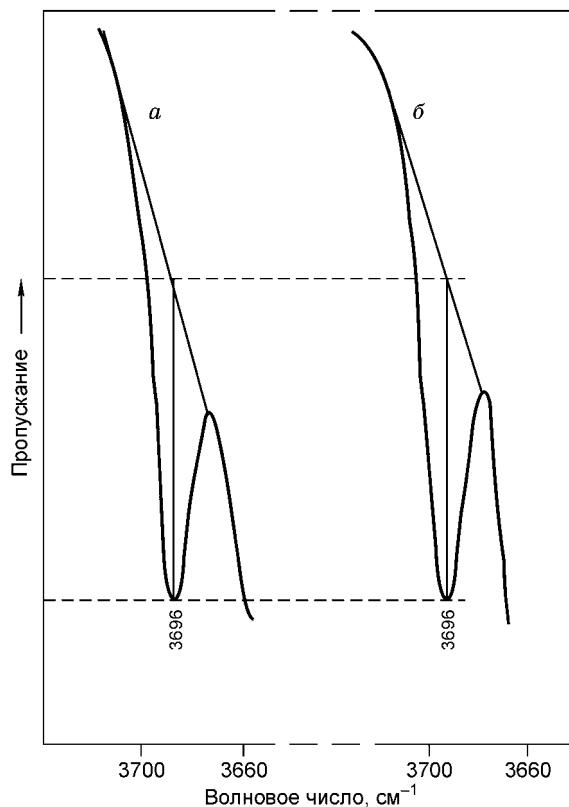


Рис. 9. Полоса 3696 см⁻¹ в спектрах образца 372 см, kern BDP-93-2 (а) и стандартной смеси с 5 % каолинита (б).

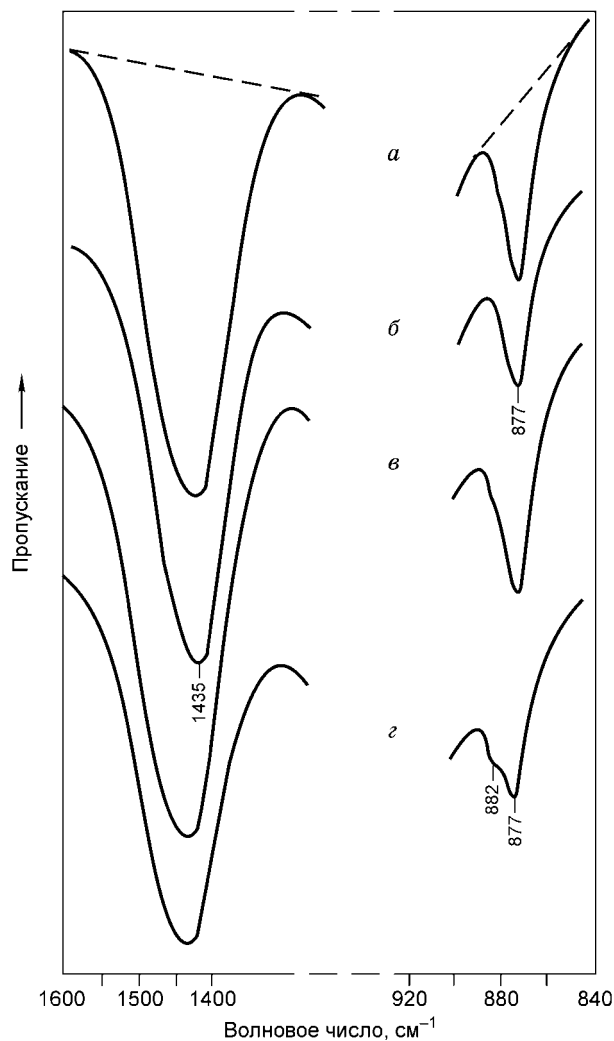
Спектры записаны на приборе Pye Unicam SP3-300 с растяжением по ординате.

Рис. 10. Аналитические полосы карбонатов кальция:

a, б — стандартные смеси с кальцитом (15 и 10 % соответственно); *в, г* — осадки с карбонатными минералами. Показан метод проведения базовых линий (штрихи).

количество кварца и каолинита, допуская, таким образом, несколько меняющуюся от образца к образцу систематическую ошибку. Для большинства проб она не превышает 2—3 % и почти отсутствует для образцов из теплых интервалов. Без учета систематической ошибки количество кварца меняется от 9,0 до 30,2 % в пробах из холодных интервалов и от 6,2 до 18,0 % в пробах из теплых. Максимальная относительная ошибка, вычисленная из усредненных точек нижней калибровочной кривой, составляет 2,4 %.

Карбонатные минералы. Присутствие карбонатных минералов является отличительной чертой хубсугульских осадков холодных интервалов, тогда как среди байкальских они обнаружены лишь в трех из проанализированных проб и в количестве не более 5 %. По данным рентгенографии [6] и отчасти ИК-спектроскопии, в большинстве проанализированных проб из кернов оз. Хубсугул основным карбонатным минералом и нередко единственным является кальцит. Наряду с ним иногда присутствуют доломит и магнезиокальцит. Все три минерала в ИК-спектре имеют по две близкие по частотам полосы поглощения в интервалах 876—883 и 1435—1445 см^{-1} , свободные от перекрывания и удобные в качестве аналитических. Их интенсивности существенно различаются и использование



обеих полос позволяет охватить весь интервал концентраций карбонатных минералов в осадках — от незначительных до десятков процентов. Стандартные смеси для построения калибровочных графиков готовились на основе того же безкарбонатного байкальского осадка (кern BDP-93-2, 372 см). В качестве чистого вещества был взят кальцит. Сравнение положения и конфигурации полос в спектре кальцита, выбранных в качестве аналитических (рис. 10, *a, б*), с соответствующими полосами в спектрах анализируемых проб (см. рис. 10, *в, г*) показало, что они мало различаются и, следовательно, является правомерным определение суммарного количества карбонатов в осадках по стандартам на основе одного кальцита. Действительно, широкая полоса в диапазоне 1435—1445 см^{-1} в спектрах проб выглядит одиночной и не отличается от соответствующей полосы в спектре кальцита (1435 см^{-1}), иногда только слегка сдвинута в сторону высоких частот. Другая значительно более узкая полоса представлена в некоторых пробах в виде слабо разрешенного дублета с двумя максимумами — 877 см^{-1} (кальцит и, вероятно, магнезиокальцит) и 882 см^{-1} (доломит). Последняя полоса менее интенсивна и чаще проявляется в виде едва заметного плеча. Калибровочные графики для полос 1435 и 877 см^{-1} приведены на рис. 11. Содержание карбонатов в осадках определялось как среднее по двум полосам, за исключением пограничных, самых низких и самых высоких, определяемых по одной из полос. Разница между показаниями практически отсутствовала и слегка превышала 1 % для проб с повышенной концентрацией доломита. Скорее всего, полоса доломита не полностью учитывается в максимуме полосы 877 см^{-1} , по которой ведется количественная оценка, и тем в большей степени, чем больше доломита в осадке. По-видимому, при сопоставимых интенсивностях полос 877 и 882 см^{-1} разумнее проводить анализ только по полосе $\sim 1440 \text{ см}^{-1}$. Относительная ошибка, вычисленная из графических точек калибровочных кривых для обеих полос, составляет 10 % или чуть выше для 2 измерений из 12 и существенно ниже для большинства других. Суммарная концентрация карбонатных минералов в проанализированных осадках меняется в пределах от 8 до 17 %.

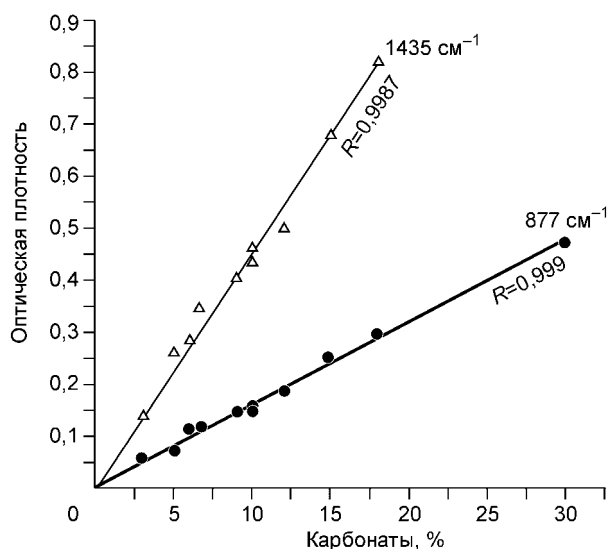


Рис. 11. Калибровочные графики для определения карбонатов по двум аналитическим полосам, 1435 и 877 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о содержании основных неглинистых минералов позволили провести количественную оценку доли слоистых силикатов в осадках озер Байкал и Хубсугул и, что самое важное, проследить ее зависимость от палеоклиматических условий. Нами установлено, что слоистые силикаты являются преобладающими компонентами терригенной части гемипелагических озерных осадков как на межледниковых, так и на ледниковых интервалах. Их содержание, рассчитанное на минеральную часть осадка (за вычетом биогенного кремнезема), меняется не столь существенно, как это можно было ожидать. Слоистые силикаты состав-

ляют в среднем 68 % в голоцене (МИС 1) и 61 % в сартанское оледенение (МИС 2) в керне BDP-93-2 на Бугульдейско-Селенгинской перемычке, находящейся под непосредственным влиянием речного привноса материала р. Селенга. На Академическом хребте, где накопление осадков происходит только из водной толщи, разница в содержании слоистых силикатов на теплых и холодных интервалах практически отсутствует. В частности, на интервалах МИС 5e (теплая подстадия) и МИС 5d (холодная подстадия) слоистые минералы составляют 65 и 64 % терригенной части осадка, на теплом интервале МИС 11 и холодном интервале МИС 12 — 69 и 67 % соответственно.

Иначе выглядит картина в осадках оз. Хубсугул. В минеральной части голоценовых осадков слоистые силикаты составляют в среднем 65—70 % против 50—55 % в сартанских глинах (МИС 2). Очевидно, что разница существенная, и свидетельствует она об ином характере осадконакопления в этом озере в различные климатические периоды по сравнению с Байкалом [5—7]. Полученные по результатам ИК-спектроскопии суммарные содержания слоистых силикатов в пробах позволили рассчитать методом моделирования рентгеновских дифракционных спектров абсолютные концентрации как обломочных, так и вторичных глинистых минералов и построить профили распределения всех компонентов осадков в исследованных нами кернах [6, 7].

Проведенные исследования продемонстрировали, что метод ИК-спектроскопии хорошо растертых и гомогенизированных образцов может быть весьма полезен для количественного анализа даже таких многокомпонентных проб, какими являются глубоководные отложения озер Байкал и Хубсугул. Он позволяет получать результаты с относительной ошибкой, не превышающей 10 % и существенно более низкой для подавляющего числа определений. Мы не исключаем возможных отклонений от полученных нами абсолютных значений для концентраций того или иного компонента, главным образом за счет систематических ошибок, обусловленных частичным и в некоторых случаях даже полным перекрытием аналитических полос поглощения, а также неизбежным структурным несоответствием между аналогичными веществами в осадках и стандартных смесях. Однако, если такие отклонения и существуют, они не меняются от определения к определению и поэтому не оказывают сколько-нибудь значительного влияния на характер распределения компонентов осадков в разрезе. К тому же ошибки могут быть сведены к минимуму при строгом соблюдении условий приготовления и получения спектров анализируемых проб и стандартных образцов.

Авторы благодарят академика РАН М.И. Кузьмина за постоянный интерес к работе и ценные замечания к рукописи, канд. геол.-мин. наук А.А. Прокопенко и других участников проектов „Байкал-бурение“ и „Хубсугул-бурение“ за отбор проб для анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-05-64504).

ЛИТЕРАТУРА

1. Melles M., Grobe H., Hubberten H.W. Mineral composition of the clay fraction in the 100 m core BDP-93-2 from Lake Baikal — preliminary results // IPPCCE Newsletter. Universitaetsverlag Wagner, Innsbruck, 1995, № 9, p. 17—22.
2. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Литология четвертичных отложений в разрезе глубокой скважины в акватории озера Байкал // Литология и полезные ископаемые, 1997, № 5, с. 484—491.

3. **Yuretich R., Melles M., Sarata B., Grobe H.** Clay minerals in the sediments of Lake Baikal: a useful climate proxy // *J. Sedim. Res.*, 1999, v. 69, № 3, p. 588—596.
4. **Солотчина Э.П., Горелик Т.Е., Прокопенко А.А. и др.** Глинистые минералы как индикатор химических процессов в водосборе озера Байкал при глобальных изменениях природной среды и климата // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1999, т. 7, № 5, с. 585—591.
5. **Солотчина Э.П., Прокопенко А.А., Кузьмин М.И. и др.** Различия ледниковых и межледниковых ассоциаций глинистых минералов осадков озера Байкал в кернах глубокого бурения BDP-93-2 и BDP-96 // *Геология и геофизика*, 2001, т. 42 (1—2), с. 146—156.
6. **Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н. и др.** Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул (Монголия) // *Докл. РАН*, 2003, т. 391, № 4, с. 527—531.
7. **Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Прокопенко А.А. и др.** Глинистые минералы и палеоклиматические сигналы в голоцен-плейстоценовых осадках озера Байкал // *Докл. РАН*, 2004, т. 398, № 3, с. 390—395.
8. **Кузьмин М.И., Солотчина Э.П., Василевский А.Н. и др.** Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата // *Геология и геофизика*, 2000, т. 41 (10), с. 1347—1359.
9. **Horiuchi K., Minoura K., Hoshino K. et al.** Paleoenviromental history of Lake Baikal during the last 23000 years // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2000, v. 157, p. 95—108.
10. **Müller J., Kasbohm J., Oberhänsli H. et al.** TEM analysis of smectite-illite mixed-layer minerals of BDP-96-1 — preliminary results // *Lake Baikal: A mirror in time and space for understanding global change processes* / Ed. K. Minoure. Amsterdam, Elsevier, 2000, p. 90—100.
11. **Müller J., Oberhänsli H., Melles M. et al.** Late Pliocene sedimentation in Lake Baikal: implications for climatic and tectonic change in SE Siberia // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2001, v. 174, p. 305—326.
12. **Мюллер И., Вологина Е.Г., Штурм М.** Распределение современных глинистых минералов как возможный индикатор источников осадков в Северной котловине озера Байкал // *Геология и геофизика*, 2001, т. 42 (1—2), с. 157—163.
13. **Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Vasilevsky A.N. et al.** Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // *Clay Miner.*, 2002, v. 37, p. 105—119.
14. **Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Stolpovskaya V.N. et al.** Clay minerals in Lake Baikal bottom sediments during the past 130 ka: paleoclimate signals from the watershed in continental Asia // *Berliner Paläobiol. Abh.*, 2003, B. 2, S. 107—109.
15. **Fagel N., Boski T., Likhoshway L., Oberhänsli H.** Late Quaternary clay mineral record in Central Lake Baikal (Academician Ridge, Siberia) // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2003, v. 193, p. 159—179.
16. **Chester R., Elderfield H.** The infra-red determination of total carbonate in marine carbonate rocks // *Chem. Geol.*, 1966, v. 1, p. 277—290.
17. **Chester R., Elderfield H.** The infrared determination of opal in siliceous deep-sea sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, v. 32, p. 1128—1140.
18. **Chester R., Green R.N.** The infra-red determination of quartz in sediments and sedimentary rocks // *Chem. Geol.*, 1968, v. 3, p. 199—212.
19. **Frohlich F.** Deep-sea biogenic silica: new structural and analytical data from infrared analysis — geological implication // *Terra Nova*, 1989, v. 1, p. 267—273.
20. **Frohlich F., Servant-Vildary S.** Evaluation of diatom content by counting and infrared analysis in quaternary fluvio-lacustrine deposits from Bolivia // *Diatom Res.*, 1989, v. 4(2), p. 241—248.
21. **Herbert T.D., Tom B.A., Burnett C.** Precise major component determinations in deep-sea sediments using Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 1759—1763.
22. **Bertaux J., Fröhlich F., Hedefonse Ph.** Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments // *J. Sedim. Res.*, 1998, v. 68, № 3, p. 440—447.
23. **Коллектив исполнителей Байкальского бурового проекта.** Результаты бурения первой скважины на озере Байкал в районе Бугульдейской перемычки // *Геология и геофизика*, 1995, т. 36 (2), с. 3—32.
24. **Коллектив участников проекта „Байкал-бурение“.** Непрерывная запись климатических изменений в отложениях озера Байкал за последние 5 миллионов лет // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39 (2), с. 139—156.
25. **BDP-Members.** Preliminary results of the first drilling on Lake Baikal, Buguldeika site, southeastern Siberia // *Quatern. Intern.*, 1997, v. 37, № 1, p. 3—17.

26. **Прокопенко А.А., Кузьмин М.И., Калмычков Г.В. и др.** Изменение состава донных осадков озера Хубсугул как показатель изменений климата в Байкальском регионе на рубеже 15—14 тыс. лет назад // Докл. РАН, 2003, т. 390, № 1, с. 109—112.
27. **Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. и др.** Методы спектрального анализа. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962, 505 с.
28. **Хурсевич Г.К., Карабанов Е.Б., Прокопенко А.А. и др.** Детальная диатомовая биостратиграфия осадков озера Байкал в эпоху Брюнес и климатические факторы видообразования // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 108—129.
29. **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия. М., Мир, 1982, 327 с.
30. **Graham G.A., Walker G.M.** Infrared determination of quartz in clay minerals // Appl. Spectr., 1983, v. 37, № 4, p. 342—347.
31. **Van der Marel H.W., Beutelspacher H.** Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier, 1976, 396 p.
32. **Mortlock R.A., Froelich P.N.** A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments // Deep-Sea Research, 1989, v. 36, № 9, p. 1415—1426.

*Рекомендована к печати 18 марта 2005 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
27 декабря 2004 г.*