

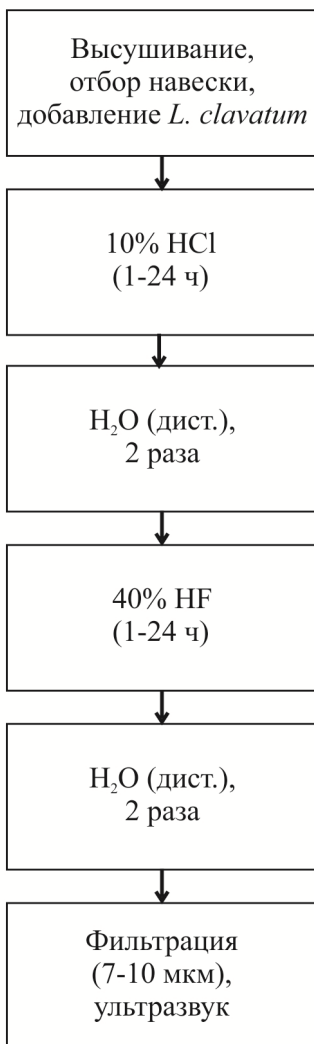


ЛАБОРАТОРНЫЙ ЭТАП АНАЛИЗА ВОДНЫХ ПАЛИНОМОРФ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Т.С. Ключиткина¹, Е.А. Новичкова²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет; t.klyuvitkina@mail.ru

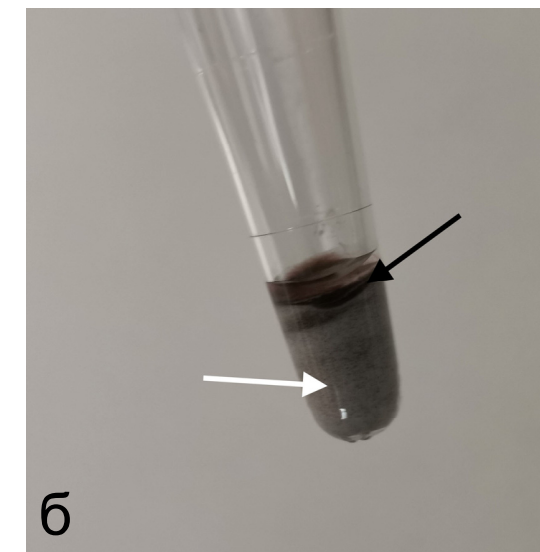
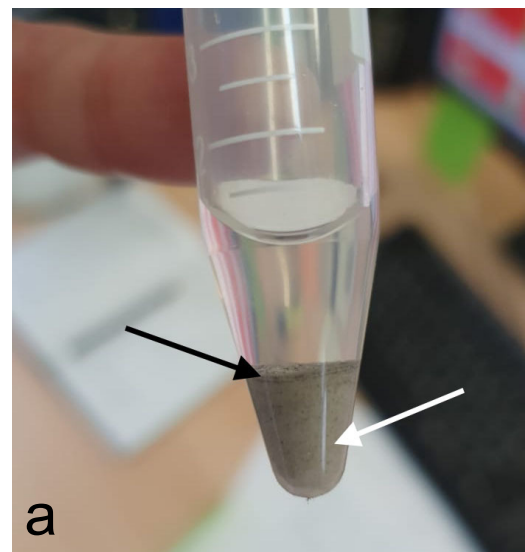
²Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН; enovichkova@mail.ru



Схематическое изображение стандартной методики обработки проб на анализ водных палиноморф

Анализ водных палиноморф используется для палеореконструкций основных параметров поверхностных вод в океанах и морях. Для извлечения этих органических микроорганизмов из осадка применяется методика, предполагающая удаление из образца минеральной составляющей и получение на выходе исключительно органики. Вместе с тем иногда приходится сталкиваться с технической проблемой, осложняющей проведение микроскопного анализа. Так, в готовых препаратах из проб разного географического и геологического происхождения, обработанных в разных лабораториях, нередко в большом количестве встречаются нерастворимые прозрачные кристаллы разнообразной формы, размером примерно 10–100 мкм. Наличие этих зерен существенно затрудняет, а иногда делает невозможным просмотр препаратов и подсчет палиноморф.

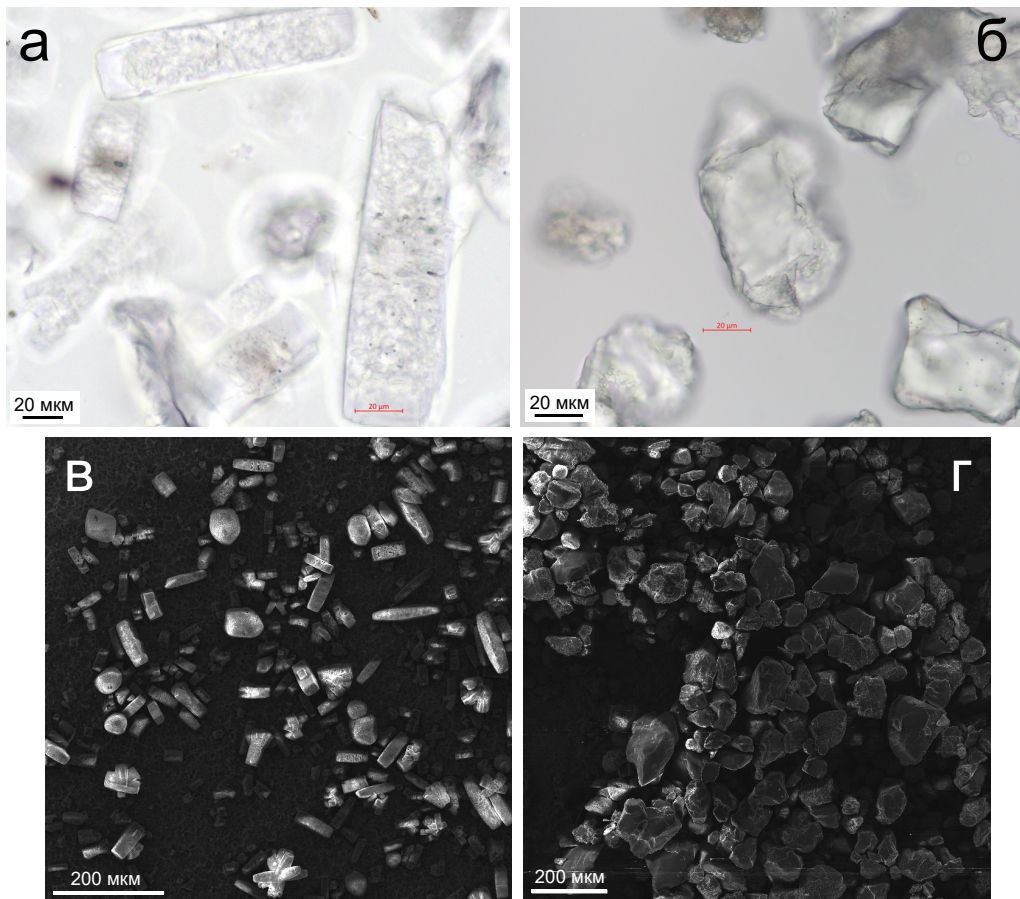
Оболочки водных палиноморф состоят из органических соединений, по составу близких к спорополленину. Однако, в отличие от спорово-пыльцевого анализа, для целей анализа водных палиноморф не принято использовать тяжелую жидкость для разделения образца на фракции. Из-за особенностей строения цисты динофлагеллят (одна из важнейших групп в составе водных палиноморф) могут собирать на себя минеральные частицы и вместе с ними опускаться в тяжелой жидкости на дно. Следовательно, сепарация может приводить к потерям диноцист и ошибкам в подсчетах.



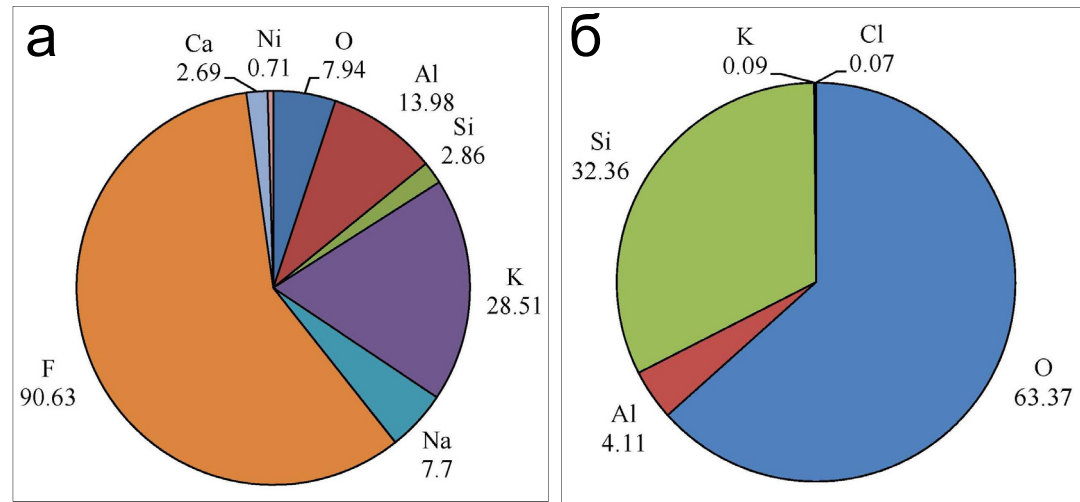
Пробирки с готовыми препаратами из осадков колонок и скважин Белого моря (а) и Кумо-Маньчжурской впадины (б). Белыми стрелками показана минеральная часть пробы, черными – органическая

Для извлечения водных палиноморф из осадка применяется методика, включающая в себя три основных этапа: обработку осадка сначала соляной (HCl), а затем фтористо-водородной (HF) кислотами и последующее вымывание лишней фракции путем фильтрации через сита с диаметром пор 10 мкм и 120 мкм. Существует установленный протокол этой методики, однако допускаются ее различные варианты. Наличие в некоторых из наших препаратов минеральных зерен, затрудняющих микроскопный анализ, говорит о том, что используемая нами стандартная методика также нуждается в коррекции в рамках допустимых вариаций. Она должна быть изменена таким образом, чтобы исключить либо свести к минимуму присутствие в препарате нерастворимых минеральных остатков.

Кристаллы были представлены двумя типами. Кристаллы первого типа встречены в пробах, например, из Белого и Баренцева морей и имеют правильную прямоугольную или кубическую форму со скругленными углами. Кристаллы второго типа представляют собой исключительно остроугольные обломки произвольной формы и обнаружены в пробах из Карского моря, Кумо-Манычской впадины и Среднего Поволжья. В некоторых образцах (например, из моря Лаптевых) встречены кристаллы обоих типов.



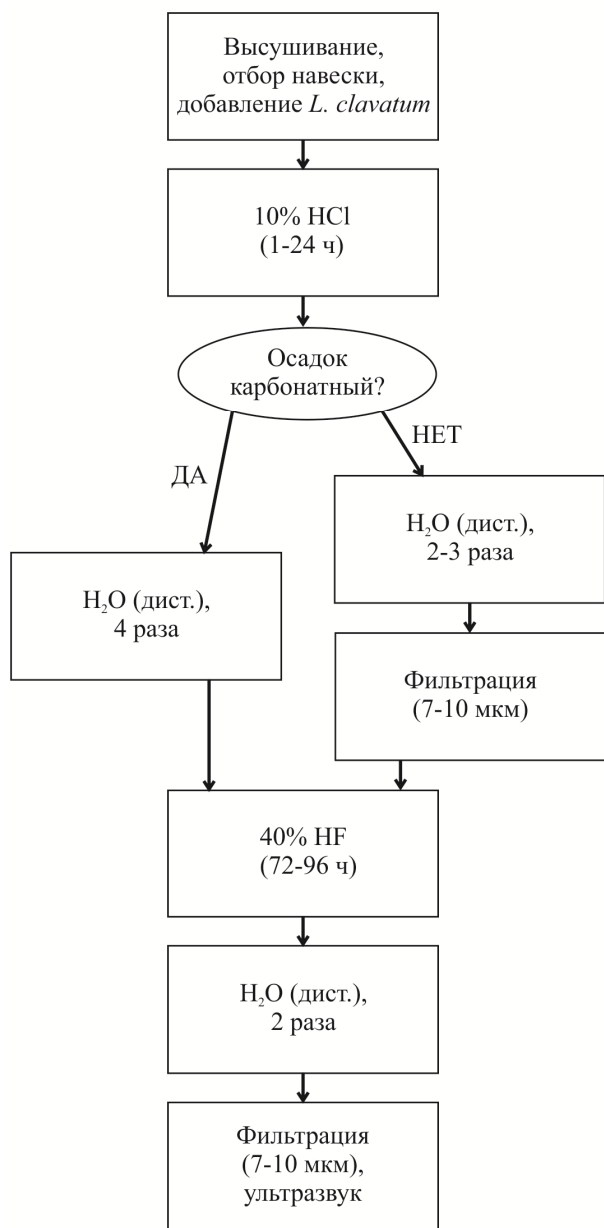
Минеральные зерна в поле зрения светового (а, б) и сканирующего электронного (в, г) микроскопа:
а, в – кристаллы первого типа (Белое море, колонка ПШ6066, глубина 111–112 см); б, г – кристаллы второго типа (Кумо-Манычская впадина, скважина OL-1, глубина 440–450 см)



Секторные диаграммы элементного состава (в %) кристаллов первого (а) и второго (б) типов по данным сканирующей электронной микроскопии

Анализ на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3 TESCAN с системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350 показал, что кристаллы первого типа (Белое море) представляют собой соли — новообразованные малорастворимые соединения металлов с кислотными остатками. По литературным данным известно, что в пробе после обработки ее соляной кислотой остаются свободные катионы, которые впоследствии вступают в реакцию с фтористоводородной кислотой, в результате чего и появляются кристаллы солей. Например, наличие в осадке иона Ca^{2+} может привести к осаждению фторида кальция (CaF_2). Однако, для Белого моря характерно практически полное отсутствие карбонатов в осадках. Установлено, что обнаруженные в беломорских пробах кристаллы состоят из фторидов алюминия и калия. В данном случае высвобождение ионов Al^{3+} и K^+ , вероятно, произошло вследствие воздействия фтористоводородной кислоты на глинистую составляющую осадка.

Кристаллы второго типа (Карское море и Кумо-Манычская впадина) представлены остатками разложения кварца и алюмосиликатных минералов, богатых кремнеземом, близких по составу к полевым шпатам и амфиболам, т.е. частицами кремнезема, не растворившимися в кислоте.



Схематическое изображение методики обработки проб на анализ водных палиноморф с учетом предлагаемых изменений

См.: Ключевиткина Т.С., Новичкова Е.А.

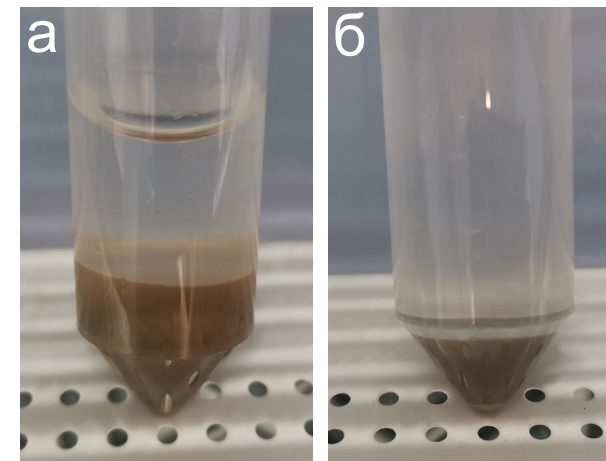
О методике подготовки образцов для анализа водных палиноморф //

Океанология. 2022. Т. 62. № 2. С. 315-323.

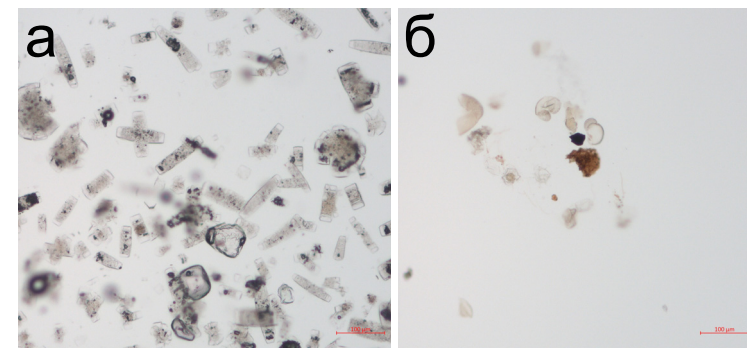
В новую лабораторную методику предлагается внести следующие изменения. Для предотвращения образования кристаллов первого типа, т.е. любых солей и, главным образом, солей кальция (при обработке высококарбонатных осадков), необходимо более тщательно отмывать пробу дистиллированной водой после обработки соляной кислотой, чтобы исключить сохранение катионов, способных вступить в реакцию с фтористоводородной кислотой. Проба должна промываться не два раза, а до тех пор, пока значение pH не станет нейтральным. Установлено, что в пробирке объемом 50 мл такой результат достигается после четырехкратного промывания. При работе с низкокарбонатными осадками (например, из арктических морей) для избавления от солей алюминия и калия следует дополнительно промывать осадок через сито 10 мкм с целью удаления пелита перед использованием фтористоводородной кислоты.

Для того чтобы ускорить и упростить удаление из пробы кристаллов второго типа, т.е. остатков разложения кварца и алюмосиликатов, предлагаются два решения. Во-первых, нужно сократить объем материала, заливаемого фтористоводородной кислотой. Сделать это можно, так же как и в случае с солями алюминия и калия, путем добавления дополнительного этапа фильтрации пробы через 10 мкм после отмывания от соляной кислоты. При фильтрации объем осадка в пробирке в среднем сокращается более чем в два раза, и последующая реакция с кислотой проходит быстрее и эффективнее. Во-вторых, время нахождения в кислоте пробы, содержащей большое количество кварцевых кристаллов, предлагается увеличить до 3–4 суток.

Тестовая партия образцов была обработана с учетом предложенных изменений в методике. Микроскопный анализ показал, что проблема образования солей в препарате успешно решена. Количество кварца в большинстве проб сократилось до незначительного количества, либо до значений, позволяющих вести определение и подсчет палиноморф. Тем не менее, в некоторых пробах, изначально содержавших большое количество песчаной фракции, минеральные кристаллы в препарате сохранились. В таких случаях для отдельных проб допускается применение тяжелой жидкости, однако обработанные таким образом пробы должны быть специально помечены, а к полученным результатам нужно относиться с осторожностью.



Среднее количество осадка в пробирке до (а) и после (б) дополнительного этапа фильтрации через 10 мкм



Поле зрения светового микроскопа (Белое море, колонка ПШ6066, глубина 111–112 см) до (а) и после (б) коррекции методики и решения проблемы образования солей