

## ЛАБОРАТОРИЯ ЛИКОС УСПЕШНО ПРОШЛА ОЧЕРЕДНУЮ МЕЖДУНАРОДНУЮ ИНТЕРКАЛИБРОВКУ WICO 2024

Осенью 2024 года Лаборатория изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) ГНЦ «АНИИ» участвовала в очередной международной межлабораторной интеркалибровке WICO (Water Stable Isotope Intercomparison), организованной Лабораторией изотопной гидрологии Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ, г. Вена) с целью контроля качества измерений изотопного состава образцов воды (концентрации стабильных изотопов водорода и кислорода) в различных мировых научных учреждениях. МАГАТЭ является общепризнанным мировым лидером и куратором в области измерения изотопного состава воды. В частности, именно там производятся и хранятся изотопные стандарты воды, включая «стандарт средней океанической воды» — SMOW. МАГАТЭ регулярно (один раз в 4–5 лет) проводит всемирную интеркалибровку (WICO) лабораторий, которые занимаются изотопным анализом природных вод.

Лаборатории, подавшие заявку на участие в WICO, получают 6 образцов воды с неизвестным изотопным составом, измеряют их и отправляют результаты обратно в МАГАТЭ. Специалисты МАГАТЭ сопоставляют эти данные с истинными значениями изотопного состава образцов, а также с результатами других лабораторий и отправляют отчет, в котором оценивают качество измерений (точность и сходимость). Подобная статистика рассчитывается отдельно для  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ . Результат считается удовлетворительным, если измеренное значение отклоняется от истинного не более чем на два «стандартных отклонения для квалификационной оценки» (SDPA — Standard deviation for proficiency assessment). SDPA определяется на основе экспертных оценок и фактически представляет собой максимально допустимое (по мнению экспертов) стандартное отклонение измерений. 1 SDPA = 0,8 ‰ для  $\delta D$  и 0,1 ‰ для  $\delta^{18}O$ . При отклонении более чем на 3 SDPA

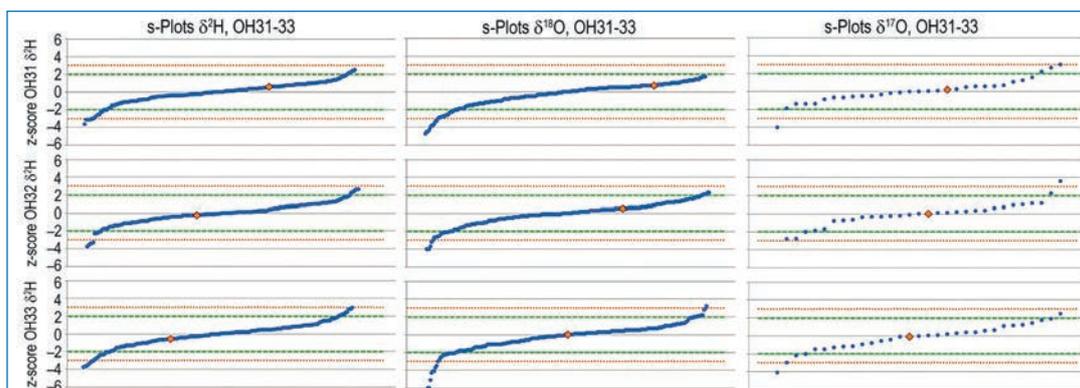


Рис. 1. Результаты измерения трех образцов WICO 2024 (ОН-31, ОН-32 и ОН-33) в ЛИКОС ААНИИ (оранжевые точки). Левый, средний и правый столбцы — соответственно, для  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$ . Зеленые линии — пределы удовлетворительных результатов измерений, оранжевые — сомнительных результатов. Точки за пределами оранжевых линий — неудовлетворительные результаты

результат признается неудовлетворительным; при промежуточных значениях (отклонения от истинного в пределах 1,6–2,4 ‰ для  $\delta D$  и 0,2–0,3 ‰ для  $\delta^{18}O$ ) результат считается сомнительным.

На рис. 1 показаны результаты измерения в ЛИКОС трех образцов WICO 2024.

Измерения были выполнены на трех лазерных анализаторах — двух Picarro L2140-i и одном Picarro L2130-i.

На этих диаграммах синие точки — результаты других лабораторий, расставленные в порядке отклонения измеренных значений от истинного; оранжевая точка — результаты ЛИКОС. По осям Y отложены отклонения результатов измерений от истинных значений, выраженные относительно SDPA. Как видим, во всех случаях значения, полученные ЛИКОС, располагаются очень близко к истинным значениям, отклоняясь от них менее чем на 1 SDPA. Для остальных трех образцов WICO 2024, не показанных на рис. 1, результаты аналогичны. В абсолютных величинах среднее отклонение измеренных в ЛИКОС значений  $\delta D$  от истинных составило  $-0,18$  ‰ (при максимальном, равном  $-0,73$  ‰), а для  $\delta^{18}O$  среднее и максимальное отклонения составили, соответственно,  $0,04$  и  $0,07$  ‰.

Таким образом, результаты ЛИКОС не просто отличные — они существенно лучше, чем у большинства мировых лабораторий!

В WICO 2024 также была возможность протестировать качество измерений такого параметра, как «эксцесс кислорода 17» ( $^{17}O$ -xs). О том, что это за параметр и как он используется в изотопной геохимии, можно прочитать, например, в работе (Екайкин А.А. Усовершенствованная модель формирования изотопного состава осадков в Центральной Антарктиде, включающая геохимический цикл кислорода 17 // Лед и снег. 2024. № 1. С. 5–24); отметим лишь, что этот параметр требует довольно кропотливых и времязатратных измерений. Общепринятой методики измерения кислорода 17 не существует, и в ЛИКОС используется оригинальный авторский протокол измерения этого параметра.

Результаты измерения  $\delta^{17}O$  показаны на рис. 1 — они тоже укладываются в  $\pm 1$  SDPA, как и дейтерий и кислород 18 (среднее отклонение  $0,007$  ‰ при максимальном, равном  $0,03$  ‰). Что касается  $^{17}O$ -xs, этот параметр крайне чувствителен к малейшим погрешностям в измерении  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{17}O$ . Считается, что приемлемая (желательная) случайная ошибка измерения  $^{17}O$ -xs составляет 5 per meg (т. е.  $0,000005$ , или  $0,005$  ‰). Положение дополнительно осложняется тем, что изотопно легкий стандарт МАГАТЭ SLAP2 не сертифицирован в отношении значения  $^{17}O$ -xs; по этой причине в качестве «истин-

ного» значения эксцесса кислорода 17 в образцах WICO 2024 взято среднее значение по тем 26 лабораториям, которые прислали данные по кислороду 17.

На рис. 2 показано сопоставление измеренных в ЛИКОС значений  $^{17}O$ -xs с их «истинными» значениями.

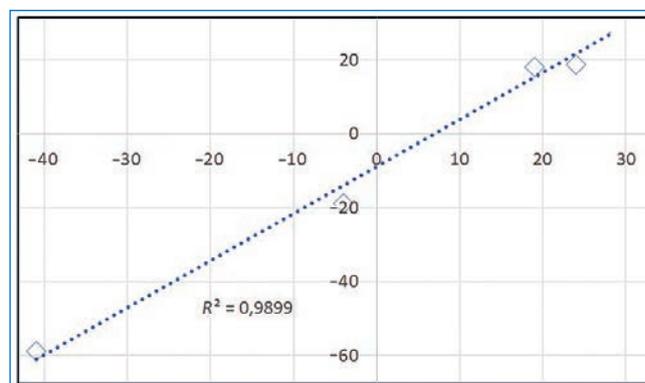


Рис. 2. Сопоставление измеренных в ЛИКОС значений  $^{17}O$ -xs с «истинными» значениями

На рис. 2 видно, что данные ЛИКОС хорошо воспроизводят «истинные» значения эксцесса кислорода 17 со стандартным отклонением около 7 per meg. Следует учесть, что эта величина складывается из погрешности измерений в ЛИКОС и погрешности самих «истинных» значений. Воспроизводимость значений  $^{17}O$ -xs при измерении на разных лазерных анализаторах ЛИКОС составила 4,3 per meg.

Полученный результат говорит о том, что разработанные в ЛИКОС протоколы измерения позволяют получать достаточно точные значения изотопного состава образцов воды (в том числе и по кислороду 17). Помимо этого, можно заключить, что определенные сотрудниками лаборатории изотопные значения изготовленных в ЛИКОС рабочих изотопных стандартов не имеют существенного систематического сдвига относительно истинных значений. Также полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанная в ЛИКОС методика хранения стандартов гарантирует неизменность их изотопного состава в течение многих лет.

Для лаборатории это уже третий опыт участия в подобных интеркалибровках. В двух предыдущих случаях (WICO 2016 и WICO 2020) также был получен удовлетворительный результат.

А.А. Екайкин, А.В. Козачек (ААНИИ)