

ГЕОХИМИЯ

УДК 550.4

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ЮРСКИХ ФОРАМИНИФЕР В БАССЕЙНЕ р. УНЖА

© 2014 г. О. С. Ветошкина, С. В. Лыюров, Д. А. Бушнев

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 22.08.2012 г.

Поступило 26.09.2012 г.

DOI: 10.7868/S0869565214010228

Отношения стабильных изотопов углерода и кислорода биогенных карбонатов широко используются при решении задач в палеоклиматологии и палеоэкологии. Представления о климате в Северном полушарии складывались на основе изотопно-кислородных данных главным образом белемнитов, рыб и зубов [1, 2]. Большая избирательность представителей бентосных фораминифер к условиям обитания позволяет реконструировать обстановку в придонных водах и морских осадках и имеет значение при изучении движения водных масс и палеопродуктивности биоты, связанных с климатическими изменениями.

В нашей работе представлены новые данные по изотопному составу кислорода и углерода карбонатных образований фораминифер разных видов, отобранных из подсланцевых отложений келловея—оксфорда на р. Унжа, около г. Макарьев (Костромская область РФ). Материалом для изотопного анализа послужили юрские фораминиферы *Epistomina mosquensis*, *Lentiulina tumida* ( $J_2Cl_3$ ), *Epistomina nemunensis*, *Epistomina parastelligera*, *Citharina chanica* ( $J_3Ox_2$ ), отобранные после предварительного обследования (естественный желтовато-белый цвет и строение раковины), свидетельствующего о минимальном постдиагенетическом изменении.

Обнажение на р. Унжа (Макарьев-южный) постоянно привлекает внимание геологов разных специальностей, поскольку здесь выходят на поверхность отложения средней (верхний келловей)—верхней (оксфорд—нижний кимеридж) юры. Их изучению посвящено немало работ [3–5]. Изученные образцы фауны выделены из пород, представленных серыми известковыми глинами (аналоги слоев 3–4 а, б [6] и слои 17–15 [4]).

Институт геологии Кomi научного центра Уральского отделения Российской Академии наук,  
Сыктывкар

В задачу исследования входила оценка полученных величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатных скелетов фораминифер разного вида, а также сравнение новых результатов с имеющимися литературными данными по верхнекелловейским и среднеоксфордским белемнитам и фораминиферам, используемым для палеоклиматических реконструкций обстановок в исследуемом районе, и собственными исследованиями [7].

Изотопный состав кислорода и углерода в органогенных карбонатах определяли, используя масс-спектрометр DELTA V Advantage (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) устройство пробоподготовки Gas Bench II. Точность значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  оценивали по результатам параллельных измерений международных стандартов NBS-18 и NBS-19. Она была не хуже  $\pm 0.1\%$ . Величины  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  представлены относительно международного стандарта V-PDB. При определении изотопно-кислородной палеотемпературы формирования раковин использовали уравнение Эпштейна с коллегами [8], модифицированное Андерсоном и Артуром [9].

Раковины фораминифер (табл. 1) оказались неоднородными по изотопному составу. Отношения изотопов углерода во всех исследованных раковинах фораминифер изменяются в интервале значений  $\delta^{13}\text{C}$  от 0.4 до  $4.4\%$ . Общий диапазон вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  составляет от  $-1.3$  до  $1.5\%$ . Как видно из графика (рис. 1), значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  раковин фораминифер разных видов различаются. Вариации внутри каждого отдельного вида не превышают  $2.3\%$ . Образцы раковин фораминифер *Epistomina mosquensis* позднекелловейского возраста имеют среднее значение изотопных отношений  $\delta^{18}\text{O} = 0.7\%$ . Величины  $\delta^{18}\text{O}$  в среднеоксфордских фораминиферах *Epistomina nemunensis* изменяются от 0.7 до  $1.1\%$ , в среднем —  $0.9\%$ , а значения  $\delta^{18}\text{O}$  карбоната раковин *Epistomina parastelligera* из среднеоксфордских отложений от 0.3 до  $1.5\%$ , в среднем  $0.8\%$ . Вместе с тем все они характеризуются высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , ва-

**Таблица 1.** Изотопные данные изучения раковин фораминифер из обнажения Макарьев-южный (р. Унжа)

Таксон	Фото образца	Возраст	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ PDB	$T^\circ\text{C}$ , при $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}} = -1\text{‰}$
Epistomina mosquensis		J <sub>2</sub> cl <sub>3</sub>	3.1 3.4 3.4 4.0 3.5 ± 0.4	1.2 0.7 0.2 0.9 0.7 ± 0.4	7.7 9.2 11.4 8.6 9.2
Среднее					
Lenticulina tumida		J <sub>2</sub> cl <sub>3</sub>	2.7 0.4 0.7 1.3 0.6	0.1 -0.7 -1.3 -0.4 -0.2	11.7 14.7 17.1 13.7 12.8
Среднее			1.1 ± 1.0	-0.5 ± 0.5	14
Epistomina nemunensis		J <sub>3</sub> ox <sub>2</sub>	3.5 3.2 3.4 3.8 3.8 3.53 ± 0.3	0.9 1.1 0.9 1.0 0.7 0.9 ± 0.1	8.7 8.1 8.7 8.4 9.4 8.7
Среднее					
Epistomina parastelligera		J <sub>3</sub> ox <sub>2</sub>	4.3 3.3 3.6 3.8 3.6 3.5 4.2 4.4 4.4 3.9 ± 0.4	0.8 0.3 0.8 0.5 0.8 1.0 1.5 0.6 0.7 0.8 ± 0.3	9.1 10.9 9.0 10.0 9.2 8.4 6.5 9.9 9.6 9.2
Среднее					
Citharina chanica		J <sub>3</sub> ox <sub>2</sub>	2.1	-1.2	16.7

Примечание.  $T^\circ\text{C}$  – изотопно-кислородная палеотемпература.

рирующими от 3.1 до 4.4‰. Принято считать, что вариации изотопного состава углерода в карбонате кальция скелетов организмов отражают вариации изотопного состава суммарной углекислоты, растворенной в воде, а высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  – возрастание биологической продуктивности морей [10].

Известно, что вариации значений  $\delta^{18}\text{O}$  в биогенных карбонатах в первую очередь могут быть связанны с изменением температуры океана, солености. Хотя полученные относительно высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  могли быть показателем существенных колебаний в химизме водной массы, например солености, не исключено, что значения  $\delta^{18}\text{O}$ ,

установленные в исследованных раковинах, могут быть связаны с относительно низкими температурами. Если предположить, что формирование карбонатов происходило в условиях равновесия с окружающей морской водой, то температура, судя по изотопно-кислородным данным раковин фораминифер *Epistomina*, могла изменяться в пределах 8–11°C и в верхнем келловее, и в среднем оксфорде.

Наши новые результаты определения изотопного состава углерода и кислорода раковин *Epistomina* (табл. 1) не противоречат данным, зарегистрированным по хорошо сохранившимся келловейским и оксфордским белемнитам из тех же отложений в бассейне р. Унжа [3, 11]. Эта фауна указывает на заметное похолодание в позднем келловее в Среднем Поволжье. Величины  $\delta^{18}\text{O}$  келловейских белемнитов в исследуемом районе соответствуют температурам 6–7°C, а оксфордских – 6.5–13°C [3, 11]. М.А. Рогов и Д.Н. Киселев [12] продемонстрировали, что положительное изменение в соотношениях изотопов кислорода, интерпретируемых как резкое снижение температур на границе келловей–оксфорд [1], сопровождалось увеличением количества арктических аммонитов на Русской платформе. Очевидно, значения  $\delta^{18}\text{O}$ , полученные по кальциту раковин фораминифер *Epistomina* из верхнекелловейских и среднеоксфордских отложений, изменяющиеся в диапазоне от 0.2 до 1.5‰, близки к первичным. Небольшая разница между значениями изотопного состава кислорода белемнитов и фораминифер *Epistomina* объясняется тем, что они могли быть приурочены к различным батиметрическим уровням. Сравнение наших результатов с предыдущими исследованиями [11] показало близкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  от 1.5 до 3.5‰.

Особенностью кальцита раковин *Lenticulina tumida* является низкое содержание в них тяжелого изотопа углерода (значения  $\delta^{13}\text{C}$  – 0.4–2.7‰, в среднем 1.1‰) и кислорода (–1.3–0.1, в среднем –0.5‰; табл. 1, рис. 1). Относительное “облегчение” по кислороду и углероду (табл. 1, рис. 1) установлено и в *Citharina chanica* (средний оксфорд).

Наблюдаемое изменение изотопного состава углерода и кислорода на видовом уровне делает реконструкцию обстановок очень сложной. По-видимому, исследованные раковины лагенид (*Lenticulina tumida* и *Citharina chanica*) менее валидны для использования их изотопного состава с целью палеореконструкций. Полученные расхождения в результатах измерения изотопных отношений углерода и кислорода фораминифер разных видов могут быть связаны с проявлением сезонной изотопной неоднородности среды или обитанием в разных экологических условиях. Можно предположить,

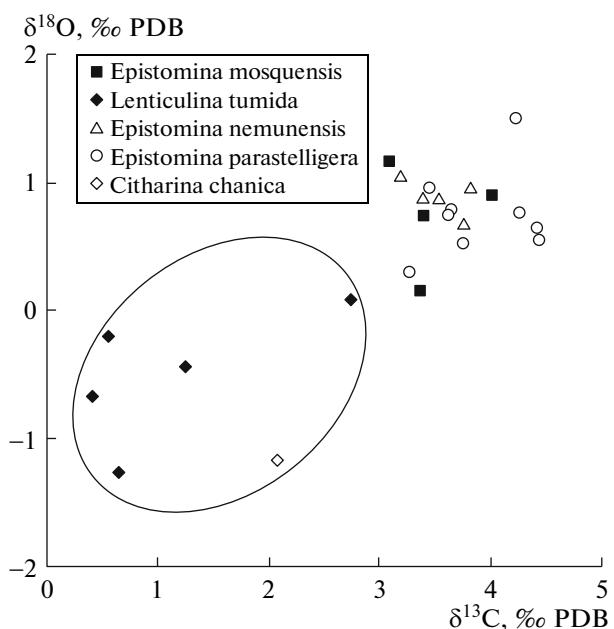


Рис. 1. Изотопный состав углерода и кислорода фораминифер.

что юрские лагениды обладали более “широким” ареалом обитания, или экологической нишей.

Известно, что отношение  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонате кальция скелетных образований зависит не только от температуры воды, из которой происходит формирование, но и от ряда других факторов: изотопного состава кислорода воды места обитания, биологических особенностей организмов и минерального состава раковины [13]. Многие фораминиферы накапливают  $\delta^{18}\text{O}$  в своих скелетах в равновесии с окружающей водой. Однако иногда раковины различных видов донных фораминифер из одного и того же места характеризуются разным изотопным составом кислорода [13]. Причиной этого являются биологические особенности, в частности, обменные реакции между выделяющимися в результате метаболизма  $\text{CO}_2$  и растворенным в морской воде бикарбонатом кальция [14]. По мнению Е.Л. Гроссмана [15], влияние биологических (витальных) эффектов почти неизменно вызывает облегчение отношений изотопов углерода фактически во всех биогенных карбонатах, т.е. вклад метаболических углерода и кислорода приводит к снижению и  $\delta^{18}\text{O}$ , и  $\delta^{13}\text{C}$  в раковине. По-видимому, влияние биологического эффекта можно избежать, исследуя одновозрастные образцы одного вида.

Таким образом, изучение изотопного состава углерода и кислорода карбонатов раковин фораминифер разных видов из отложений в бассейне р. Унжа (Среднее Поволжье) показало, что раковины эпистомин характеризуются величинами  $\delta^{18}\text{O}$  0.2–1.5‰, соответствующими относительно

низким температурам, и значениями  $\delta^{13}\text{C}$  3.1–4.4‰, свидетельствующими о высокой продуктивности бассейна в этот период. Раковины *Lenticulina tumida* характеризуются низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , вероятно, отражающими влияние биологического эффекта фракционирования при их формировании. Кроме того, можно предположить, что юрские лагениды обладали более “широким” ареалом обитания, или другой экологической нишой, по сравнению с юрскими епистоминидами. Возможно, это связано с формой раковины и расположением их “устья” – верхнее у первых и нижнее у вторых. По-видимому, раковины фораминифер епистомин более перспективны для изотопных исследований и могут быть применены при изучении условий осадкообразования в мезозое.

Полученный набор изотопных данных по отдельным видам фораминифер позволил выявить естественный разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  их карбоната и дал возможность оценки вероятного отклонения от среднего по выборке при проведении дальнейших площадных исследований с использованием ограниченного фактического материала. При этом однозначно установлена важность проведения изотопных исследований на материале, относящемся, по крайней мере, к одному роду, а лучше – к виду. В то же время проведение латеральных и площадных исследований на материале различных видов и родов разновозрастных фораминифер является вполне оправданным, так как позволяет учитывать при палеореконструкциях условия различных экологических ниш объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РФФИ № 11–05–00620, программ УрО РАН 12–У–5–1027 и 12–П–5–1011.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барков И.С., Кияшко С.И. // ДАН. 2000. Т. 372. № 4. С. 507–509.
2. Lécuyer C., Picard S., Garcia J.-P., et al. // Palaeoceanography. 2003. V. 18. P. 1076.
3. Riboulleau A., Baudin F., Daux V., et al. // C.R. Acad. Sci. Sér. II. 1998. V. 326. P. 239–246.
4. Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., et al. // Mem. Muséum Nation. Hist. natur. 1998. V. 179. P. 9–33.
5. Бушнев Д.А., Щепетова Е.В., Лыюров С.В. // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 5. С. 1–14.
6. Средний и верхний оксфорд Русской платформы / Под ред. М.С. Месечникова. Л.: Наука, 1989. 183 с.
7. Ветошкина О.С., Лыюров С.В. В сб.: XIX Симпозиум по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова. Тез. докл. М., 2010. С. 60–63.
8. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. // Geol. Soc. Amer. Bull. 1953. V. 64. P. 1315–1326.
9. Anderson T.F., Arthur M.A. // SEPM Short Course. 1983. V. 10. P. 1–151.
10. Захаров Ю.Д., Борискина Н.Г., Попов А.М. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии). Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с.
11. Price G.D., Rogov M.A. // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 2009. V. 273. P. 41–49.
12. Rogov M.A., Kiselev D.N. In: Mesosoic Paleoceanography in Response to Paleogeography and Paleoclimatic Forcings. Abstr. vol., 2003. P. 39.
13. Захаров Ю.Д., Смышляева О.П., Попов А.М., Шигэта Я. Изотопный состав позднемезозойских органогенных карбонатов Дальнего Востока (стабильные изотопы кислорода и углерода, основные палеоклиматические события и их глобальная корреляция). Владивосток: Дальнаука, 2006. 204 с.
14. Keith M.L., Weber J.N. // Science. 1965. V. 150. P. 498–501.
15. Grossman E.L. // J. Foraminiferal Res. 1987. V. 17. № 1. P. 48–61.