

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт геологии и нефтегазовых технологий

Кафедра геологии нефти и газа

Н.Г. НУРГАЛИЕВА

ИЗОТОПНАЯ СТРАТИГРАФИЯ

Учебное пособие

для студентов и аспирантов, обучающихся

по направлениям 05.03.01, 05.04.01, «Геология», 05.06.01 – «Науки о Земле»

КАЗАНЬ – 2017

УДК 55:550.4

*Печатается по решению учебно-методической комиссии
Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ
Протокол № 3 от 25 января 2017 г.*

Составитель:
Н.Г. Нургалиева

Рецензенты
профессор, д.г.-м.н. Успенский Б.В.
профессор, д.г.-м.н. Нургалиев Д.К.

Изотопная стратиграфия: учебное пособие для студентов и аспирантов, обучающихся по направлениям 05.03.01, 05.04.01 «Геология», 05.06.01 - Науки о Земле по курсам «Геология и геохимия нефти и газа», "Секвенс-стратиграфия", «Анализ бассейнов осадконакопления», «Основы формационного анализа нефтегазоносных толщ», «Основы секвенс- и изотопной стратиграфии», «Изотопно-геохимические методы исследования горных пород» /Н.Г. Нургалиева – Казань: Казан. ун-т. –2017. – 34 с.

Предназначено для теоретического и практического освоения способов изучения строения и генезиса осадочных толщ.

© Нургалиева Н.Г., 2017 г.
© Казанский университет, 2017 г.

Оглавление

Введение	4
Изотопы кислорода как стратиграфический инструмент	5
Изотопы углерода и С-изотопная стратиграфия.....	7
Sr-изотопная стратиграфия.....	9
Другие хемотратиграфические инструменты.....	11
Пример использования О-изотопных данных в стратиграфических исследованиях	13
Пример использования С-изотопных данных в стратиграфических исследованиях	16
С-изотопная стратиграфия палеозоя	21
Изотопная стратиграфия: проблемы и ограничения.....	25
Список рекомендуемой литературы	27

Введение

Изотопная стратиграфия является частью хемотратиграфии. Хемотратиграфия, или химическая стратиграфия, использует химические «отпечатки» в осадочных разрезах для их корреляции. Эффективность хемотратиграфии возрастает в сочетании с биостратиграфией и магнитостратиграфией.

Вообще, в первую очередь, геохимические данные используются для интерпретации палеоэкологических изменений. Оказывается, что многие из геохимических параметров информативны для выяснения глобальных климатических и океанических изменений. Эти изменения оставляют свои сигнатуры в морских или континентальных осадочных последовательностях.

Наиболее мощным методом, используемым в хемотратиграфии, является геохимия стабильных изотопов.

Когда Гарольд Юрей (Harold Urey) с исследовательской группой начал анализировать различные минералы, горные породы и раковинный материал, главной задачей явилось изучение возможностей использования геохимии стабильных изотопов как палеоэкологического инструмента. В самом деле, удалось вывести палеотемпературную шкалу, основанную на изотопных анализах раковин [Epstein et al., 1953]. Юрей с группой также опубликовали вариации изотопного состава углерода в различных компонентах и возможное применение изотопов углерода в науках о Земле [Craig, 1953].

Цезарь Эмилиани [Emiliani, 1955] продемонстрировал, как изменялся с течением времени изотопный состав кислорода в планктонных фораминиферах из отложений Карибского бассейна. Он проинтерпретировал эти осцилляции на вариативной кривой как палеотемпературные изменения, группирующиеся в семь ледниково-межледниковых цикла. Позднее по бентосным фораминиферам было установлено, что изменения изотопного состава кислорода в осадочных разрезах зависят как от температуры, так и от изотопного состава морской

воды, которые контролируются вариациями объема льда, формирующими сигнал об изменениях глобального (эвстатического) уровня моря [Shackleton&Opdyke 1973, 1977]. Вариации изотопного состава кислорода «поставляют» релевантную информацию по гляциальным возрастам, а также собственно хемотратиграфическую основу для реконструкции морских условий в глобальном плане.

Значение геохимии стабильных изотопов углерода для палеоокеанографии и стратиграфии было распознано в середине 1970х (например, [Berger et al., 1978; Duplessy et al., 1981; Weissert et al., 1979; Scholle&Arthur 1980]. Находки Крейга [Craig, 1953] заложили краеугольный камень для новых исследований в геохимии изотопов углерода в океаническом резервуаре. Развитие знаний о процессах фракционирования в системе вода-карбонат обеспечивает использование изотопов углерода как индикаторных признаков при изучении океанов древних геологических эпох.

Изотопы кислорода как стратиграфический инструмент

В хемотратиграфии используются два изотопа кислорода ^{16}O и ^{18}O . 99.8% кислорода находится в форме ^{16}O . В оставшихся 0.2% доминирующая часть приходится в основном на ^{18}O . Абсолютные изменения для обоих изотопов ничтожны, поэтому геохимики измеряют отклонения значений отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образцах от значений указанного отношения в стандарте (сегодня это V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite Standard)). Результаты этого измерения выражают как $\delta^{18}\text{O}$ в тысячных долях (‰).

Изотопный состав кислорода в кальците зависит от изотопного состава материнского раствора и температуры осаждения. В океанской воде с постоянным изотопным составом увеличение температуры немногим более, чем на 4°C соответствует уменьшению $\delta^{18}\text{O}$ примерно на 1‰ [Shackleton, 1987]. При постоянной температуре изменение $\delta^{18}\text{O}$ на 1‰ соответствует

подъему уровня моря примерно на 110 м (например, [Schrag et al., 2002]) вследствие таяния полярных ледников с изотопно легким составом кислорода (-20 ‰-40‰). Лучшими носителями информации об изотопном составе кислорода в морской воде считаются планктонные и бентосные фораминиферы. Бентосные фораминиферы живут при постоянных температурах ($\pm 1^\circ\text{C}$) и отражают образование или таяние ледников. Планктонные фораминиферы «записывают» изменения температуры и солености.

Изотопные вариации кислорода, полученные для последних нескольких миллионов лет, отражают историю гляциально-интергляциальных циклов, соответствующих орбитальным циклам Миланковича. Сочетание изотопной стратиграфии с магнитостратиграфией позволило установить 22 изотопных стадии в течение последних 700 тыс. лет [Shackleton&Opdyke, 1973; 1977]. Эти стадии сегодня известны как морские изотопные стадии MIS (marine isotope stage), которые нумеруются, начиная с голоцена как MIS1 и т.д. Например, подошва стадии Gelasian (2.59 млн. лет), которая близка к магнитостратиграфической границе Гаусс-Матуяма, соответствует пику MIS 103. Метод максимальной энтропии использовался для извлечения циклического сигнала из кривых изотопных вариаций и подтвердил связь изотопных циклов с циклами Миланковича, контролирующими климатические циклы [Hays et al., 1976]. Таким образом, изотопные вариации кислорода выступают хроностратиграфическим инструментом для составления астрохроностратиграфической схемы для неогена (например, [Berggren et al., 1995; Lourens, 2004]).

Следует отметить, что изотопные вариации кислорода в литогенетически измененных отложениях не могут служить надежным стратиграфическим инструментом. Только пелагические отложения, избежавшие интенсивных постседиментационных изменений, пригодны для палеотемпературных оценок, но не для стратиграфических целей из-за недостаточности выборок измеряемых образцов (например, [Wilson&Norris, 2001]).

Изотопы углерода и С-изотопная стратиграфия

Из двух стабильных изотопов углерода, изотоп ^{12}C содержится в количестве 98.89%, в то время как на ^{13}C приходится всего 1.11% [Craig, 1953]. Различия масс двух изотопов ведут к их фракционированию в большей степени во время фотосинтеза и в меньшей степени во время водного осаждения карбонатов [Hayes et al., 1999].

Огромный углеродный резервуар океанов контролирует углеродный цикл со временем резиденции порядка 10^5 лет. Значение $\delta^{13}\text{C}$ современной океанической воды изменяется между -1.5 ‰ в глубокой воде до 2‰ в поверхностных водных слоях [Kroopnick, 1985]. Обогащение поверхностной воды тяжелыми изотопами углерода обусловлено фракционированием изотопов углерода в процессе образования органического вещества. Морское органическое вещество имеет легкий изотопный состав (-25 ‰ $\delta^{13}\text{C}$). Изотопно легкий органический углерод окисляется в глубоких и промежуточных водных слоях. Образующийся в результате этого окисления CO_2 обогащен ^{12}C . Кальцит, осаждающийся из океанской воды, характеризуется $\delta^{13}\text{C}$ от 0.2 ‰ до 2 ‰ при температуре 25 °C в зависимости от минералогии карбонатов [Romanek et al., 1992]. При этом изменение изотопного состава происходит на 0.03 ‰ при изменении температуры на 1°C, что позволяет использовать изотопы углерода для мониторинга изотопного состава воды при достижении равновесных условий.

Наиболее точная изотопная стратиграфия по кислороду и углероду достигается путем измерения планктонных и бентосных фораминифер. Хороший пример - изотопные кривые, проходящие через палеоцен—эоценовый температурный максимум (Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM)), отвечающий одному из наиболее драматических глобальных потеплений в истории Земли, связываемому с разрушением гидратов метана [Dickens et al., 1995]. Разрешение стратиграфической записи по планктонам

составляет сотни-тысячи лет [Zachos et al., 2005]. Резкий экскурс в кислородных и углеродных кривых служит маркером палеоцен-эоценовой границы [Zachos et al., 2005]. Указанный экскурс соответствует также событию исчезновения бентоса [Dupuis et al., 2003]. РЕТМ служит для сопоставления морских и континентальных разрезов [Koch et al., 2003].

В отличие от О-изотопной стратиграфии С-изотопная стратиграфия меньше подвержена рискам, связанным с постседиментационным влиянием на изотопный состав пелагических отложений. Наиболее надежными носителями докайнозойских морских изотопных сигнатур являются как отдельные фоссилии, так и гемипелагические и пелагические карбонатные отложения [Veizer et al., 1999; Weissert et al., 1985]. Неритовые карбонаты могут служить стратиграфическим целям при условии, что морской и/или метеорный диагенез-катагенез не маскирует первоначальный морской изотопный состав углерода [Henning, 2003].

Изотопная стратиграфия углерода также служит инструментом корреляции для протерозойских отложений [Knoll, 2000]. Носителями информации являются неритовые карбонаты, в том числе, доломиты. В работе [Ling et al., 2007] доказывається, что первичный морской изотопный состав углерода сохраняется даже в доломитизированных платформенных карбонатах.

Изотопный состав морского и/или континентального органического вещества служит отличным источником информации для изучения палеоэкологических изменений [Hayes et al., 1999]. Изотопные кривые по Сорг в комплексе со специфическими биомаркерами отражают сложную историю изменений химии океана, продуктивности и $p\text{CO}_2$. Однако ограничением Сорг-изотопной стратиграфии являются неожиданные поступления изотопно легкого углерода в океан и атмосферу, также фиксируемые в Сорг (например, триасово-юрская граница [Hesselbo et al., 2002]). Иногда изотопные кривые по карбонатам и органическому углероду являются контрастными, что указывает на то, что изотопные кривые по Сорг отражают палеоэкологические изменения,

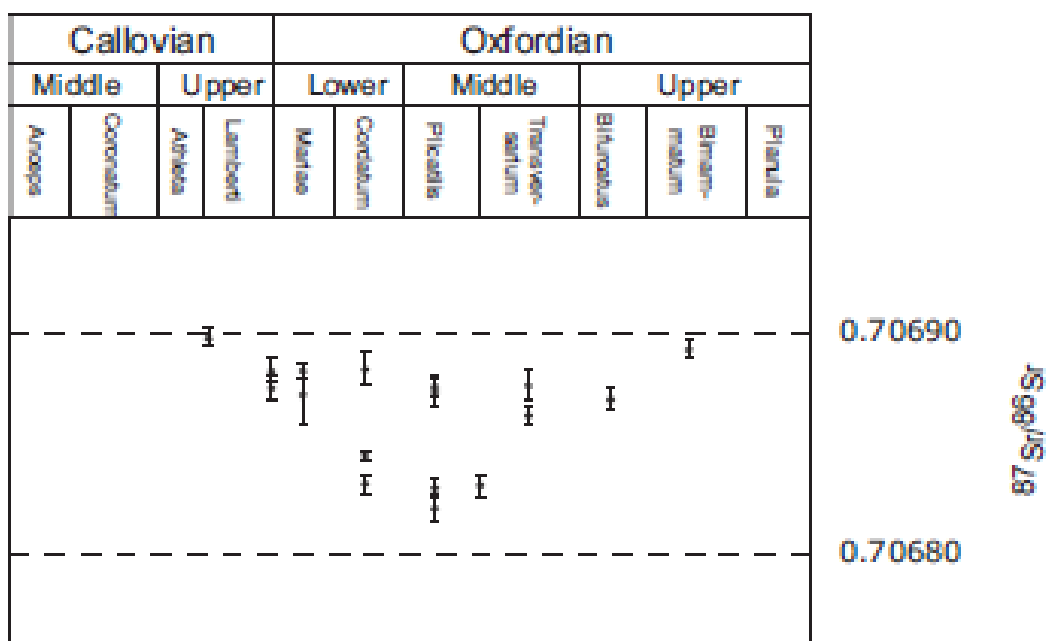
связанные с пертурбациями в глобальном углеродном цикле [Louis-Schmid et al., 2007]. Вариации в изотопии континентального Сорг позволяют использовать С-изотопную стратиграфию как инструмент для корреляции морских и континентальных разрезов (Grocke et al., 1999).

Sr-изотопная стратиграфия

Среди изотопов, применяемых в стратиграфии, изотопы стронция наиболее широко применяются для коррелятивных целей [Veizer et al., 1999; McArthur&Howarth, 2004]. Sr характеризуется длительным временем резиденции в океане $\sim 2.4 \cdot 10^6$ лет [Jones&Jenkyns, 2001]. Следовательно изотопная геохимия Sr не применима для стратиграфии высокого разрешения (10^4 - 10^5 лет). Фанерозойская изотопия Sr определяется долговременными флуктуациями, обозначаемыми основными поворотными точками на изотопной кривой стронция, которые могут быть использованы как стратиграфические маркеры, например, поворотная точка на мезозойской Sr-кривой в поздней юре (рис.1) и быстрое изменение значений стронциевого отношения в течение аптского века [Jones&Jenkyns, 2001]. В работе [Steuber, 2003] показано, как Sr-стратиграфия «помогла» биостратиграфии на примере изотопного состава Sr меловых рудистов (двустворчатых моллюсков).

В 2004 году в работе [McArthur&Howarth, 2004] была представлена глобальная стронциевая изотопная кривая Фанерозоя, калиброванная возрастными оценками. Был использован статистический регрессионный метод для конструирования кривой $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ как функции времени. Возрастающая точность Sr-изотопных анализов, использование лазерной абляции в сочетании с плазменной масс-спектрометрией (MC-ICPMS) позволяет повысить данных по изотопам Sr и развивать Sr-изотопную стратиграфию [Rais, 2007].

A.



B.

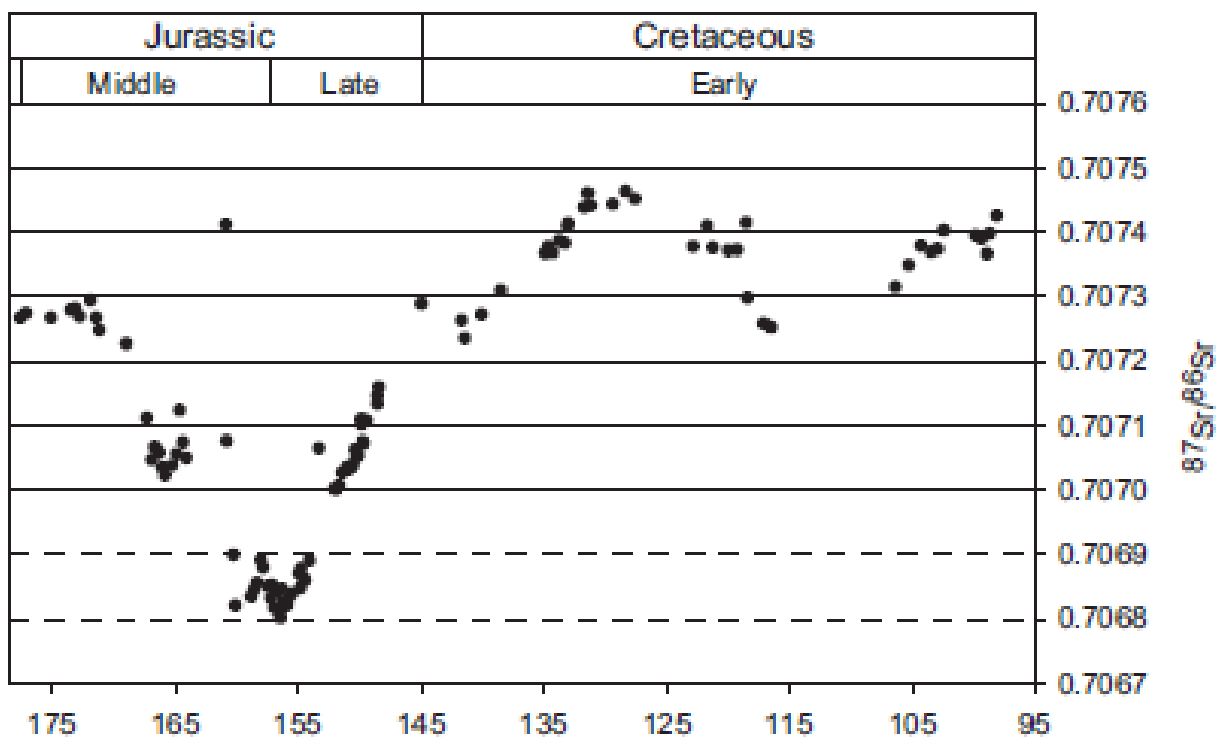


Рис.1. А. Sr-изотопная стратиграфия по белемнитам Юрских гор, Швейцария (северная часть Тетиса) [Rais, 2007; Weissert et al., 2008].

Другие хемотратиграфические инструменты

Изменения химии океанов в течение геологического времени, обусловленные изменениями скоростей выветривания, изменениями вулканической и гидротермальной активности, седиментационными и тектоническими процессами, также могут быть «записаны» в изотопном составе серы древних морских вод.

Изотопный состав морской воды, выраженный в виде $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ обусловлен изменениями в источниках SO_4 (реки, гидротермы, вулканы) и разделением серы между окислительными и восстановительными седиментационными резервуарами. В работе [Paytan et al., 1998; 2004] использован барит морского происхождения для построения меловой и кайнозойской кривых изотопного отношения серы (рис.2) и выявления стратиграфических маркеров на них.

Также разрабатываются новые подходы, включающие изотопы гафния или осмия. Изотопы осмия успешно использовались для конденсированных осадков в стратиграфических целях [Klemm et al., 2005]. Неодим, в основном, перспективен для палеоэкологических целей [Frank et al., 2006].

Прочие хемотратиграфические инструменты включают исследования распределения химических элементов в осадочных породах. Стратиграфия по вариациям содержаний элементов может помочь при изучении разрезов, бедных карбонатами [Aldahan et al., 2000], а также в сочетании с изотопной стратиграфией, как например, при исследовании мезозойских и кайнозойских пелагических карбонатов в [Renard, 1986]. Здесь изменения в значениях отношений Sr/Mg и Mg/Ca отражают глобальные палеоокеанографические изменения.

Резкое увеличение содержания иридия на границе мел/палеоген впервые зафиксировано в [Alvarez et al., 1980] в местечке Gubbio в Италии. Исследователи относят этот пик к падению метеорита и характеризуют его как важный стратиграфический маркер на глобальной шкале [Ellwood et al., 2003].

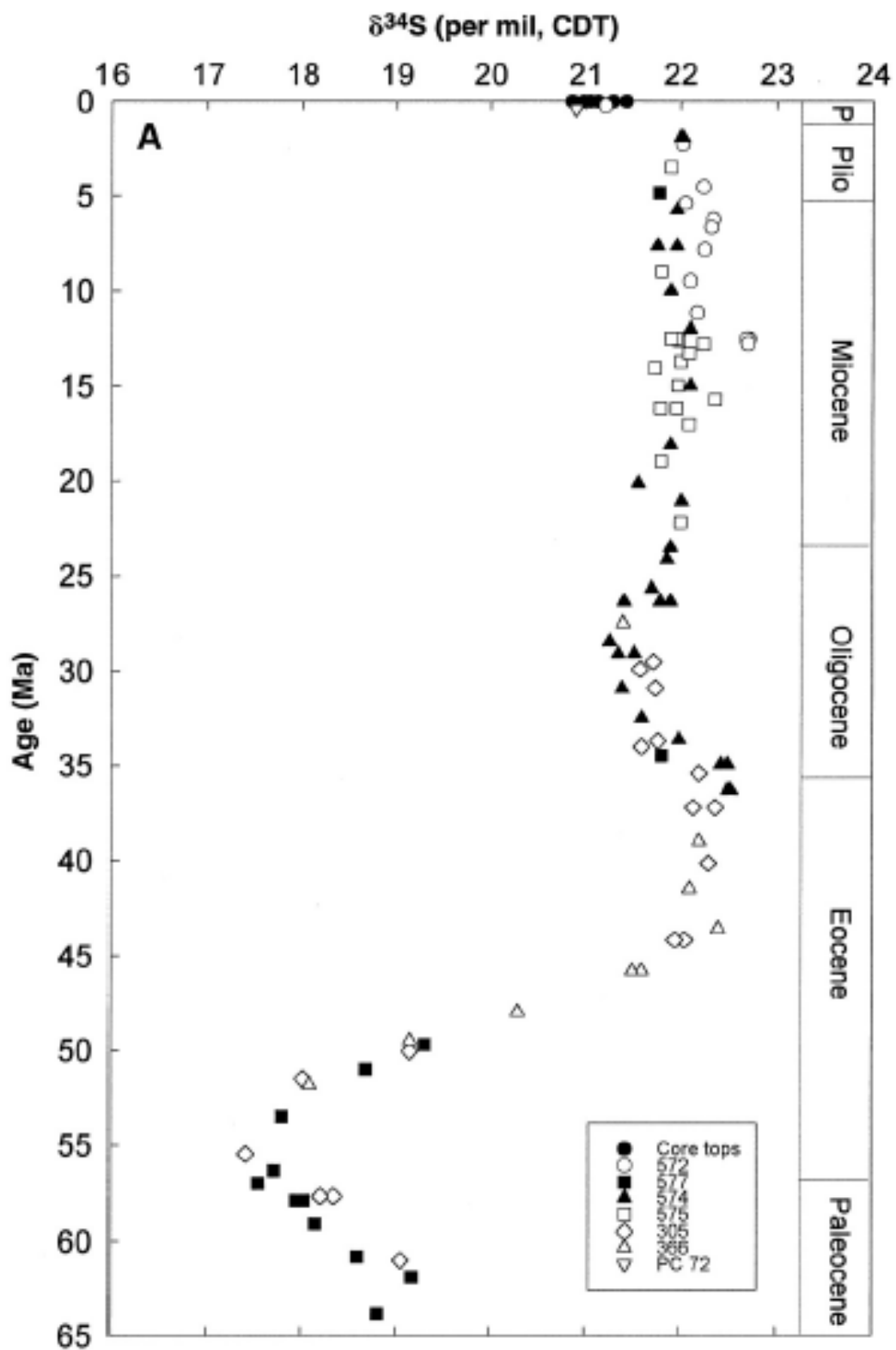


Рис.2. Кайнозойская кривая изотопного отношения серы для интервала 65 млн. лет, полученная по образцам морского барита [Paytan et al., Weissert et al., 2008]

Пример использования О-изотопных данных в стратиграфических исследованиях

Поздний неоген, в частности, плиоцен, обозначается в истории Земли фазой быстрого перехода между гляциацией и интергляциацией, начавшегося ~3.2-2.6 млн. лет.

Николас Шаклетон (Nicholas Shackleton) сделал наибольший вклад в создание четвертичной и неогеновой $\delta^{18}\text{O}$ - стратиграфии в последние 30-40 лет. Более 30 лет назад им была получена первая $\delta^{18}\text{O}$ -запись позднего плиоцена из разреза 552А в зоне рифта Гардар (юго-запад Гренландии) (рис.3).

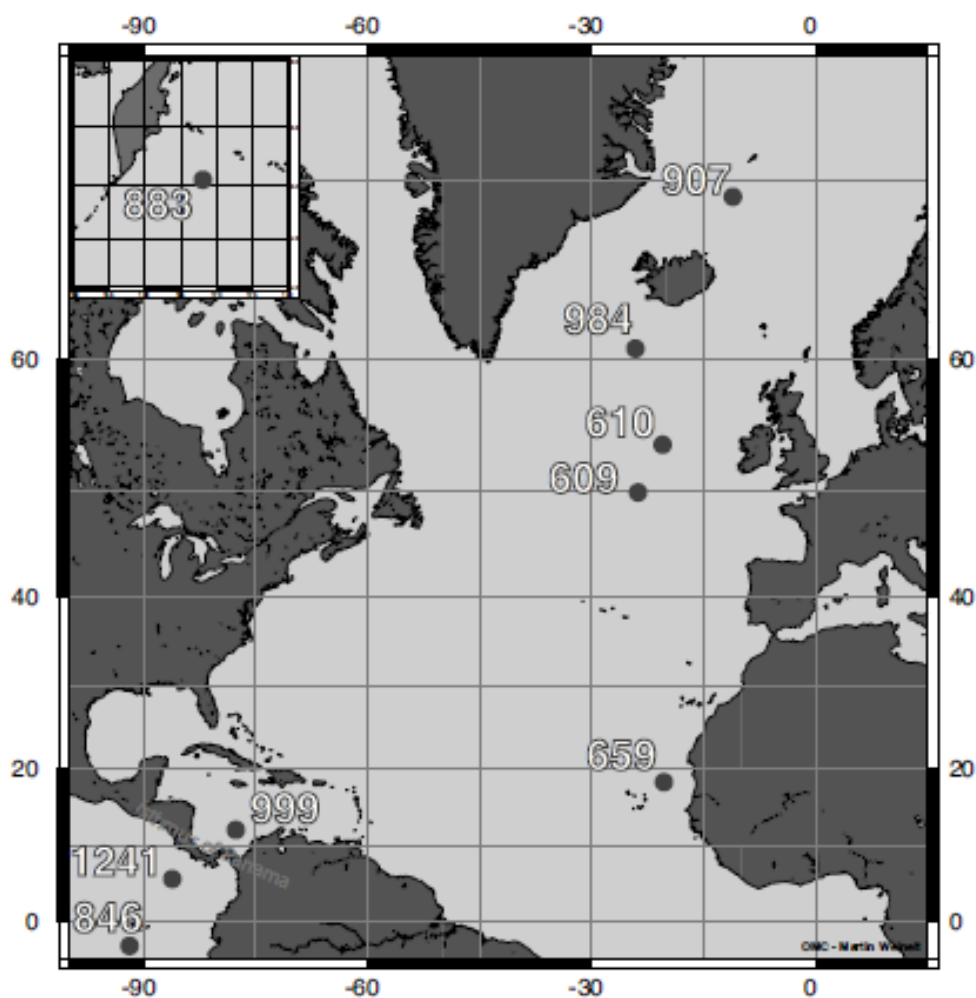


Рис.3. Положение точек отбора образцов DSDP/ODP [Weissert et al., 2008]

Образцы были отобраны с интервалом, позволившим достичь размерности орбитальных циклов (± 5000 лет). На этой основе было получено первое свидетельство об отложении гляциального детрита (ice-rafted debris (IRD)) в северной Атлантике на уровне близком к границе Гаусс-Матуяма (начало плейстоцена), датируемой сегодня 2.6 млн. лет.

В работе [Tiedemann et al., 1994] был достигнут значительный прогресс в $\delta^{18}\text{O}$ – стратиграфии путем генерации и сравнения двух записей по бентосным фораминиферам с северо-восточного атлантического разреза 659 и экваториального восточно-тихоокеанского разреза 846 (детали в [Shackleton et al., 1995], рис.3) с плотностью отбора образцов 1000-3000 лет и магнитостратиграфическим и биостратиграфическим сопровождением. Указанные записи послужили для идентификации MIS. Ниже MIS 104 было предложено нумеровать MIS отдельно для каждой геомагнитной хроны (например, G1-G20 для верхнего Гаусса). Был проанализирован интервал от 2.5 млн. лет до 5 млн. лет (рис.4).

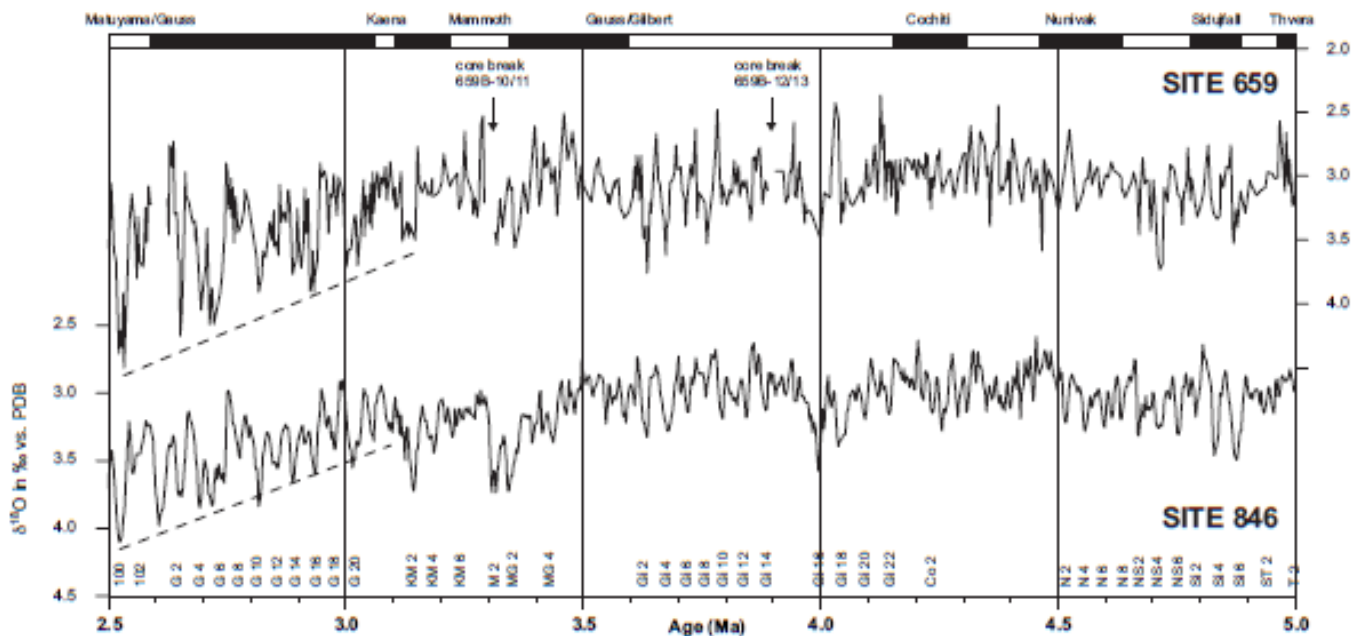


Рис.4. Сравнение записей $\delta^{18}\text{O}$ с атлантической точки 659 и тихоокеанской точки 846 [Tiedemann et al., 1994; Weissert et al., 2008].

Значимое событие зафиксировано на 3.3-3.15 млн. лет, затем наблюдается рост значений $\delta^{18}\text{O}$ (увеличение объема континентального льда) в интервале ~ 3.0 -2.65 млн. лет. В последние годы было получено большое число данных по $\delta^{18}\text{O}$ -стратиграфии на материале планктонных и бентосных фораминифер (например, [Mix et al., 1995; Kleiven et al., 2002]). На основе 57 изотопных кривых по бентосным фораминиферам составлена так называемая запись “LR04” последовательности в 5.5 млн. лет по имени авторов работы [Lisiecki&Raymo, 2005] (рис.5). Эта запись является хроностратиграфическим остовом плейстоцена-плейстоценового интервала.

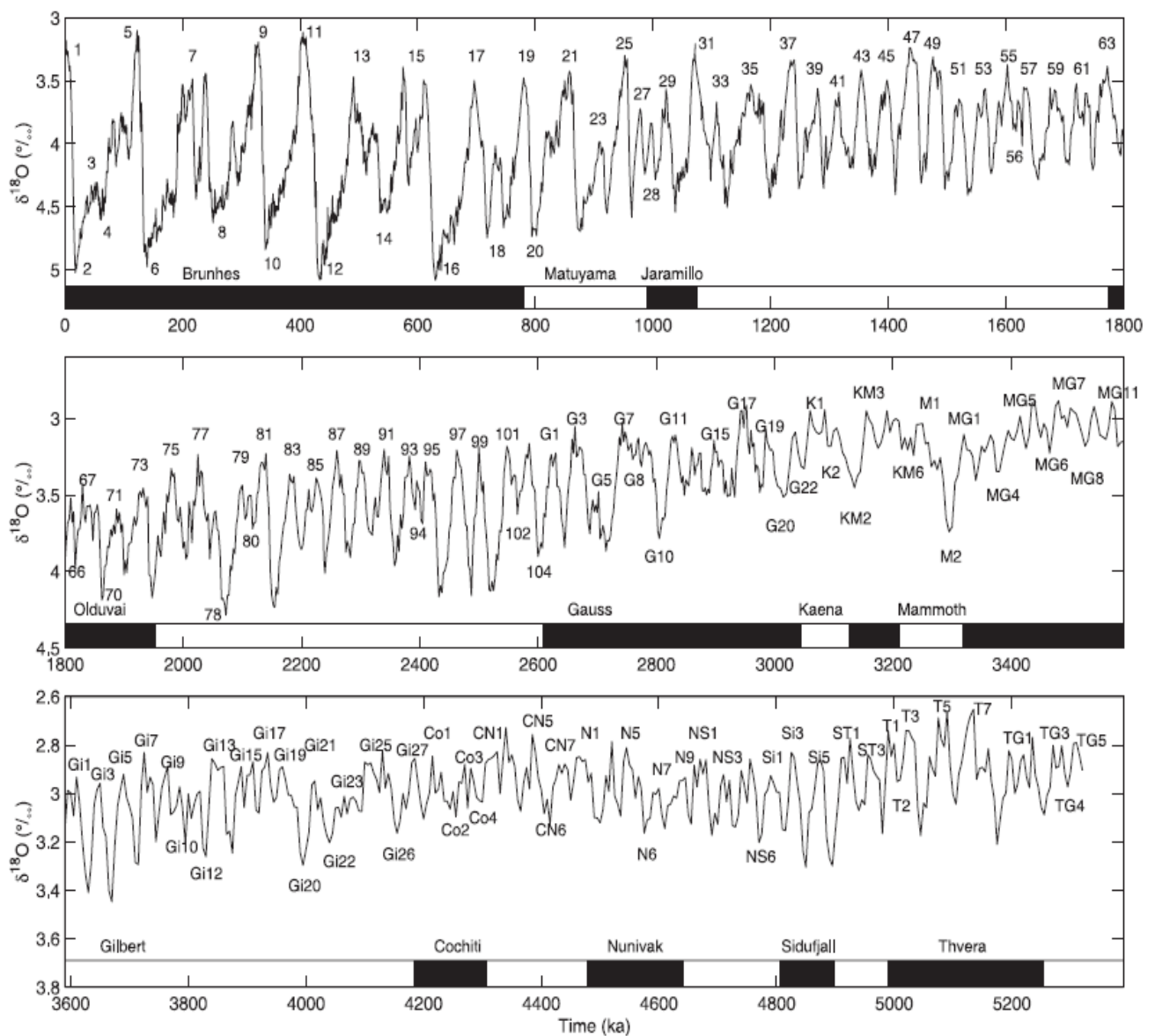


Рис.5. LR04 запись [Lisiecki&Raymo, 2005].

Пример использования С-изотопных данных в стратиграфических исследованиях

В данном разделе рассматривается С-изотопная стратиграфия раннего мела, так называемый валанжин-готеривский С-изотопный экскурс.

Пелагические известняки раннемелового возраста формации Майолика обнажаются в Южных Альпах (Северная Италия). Для изучения было выбрано пять разрезов пелагических карбонатных последовательностей. Четыре разреза (Бреггиа, Пусиано, Каприоло, Полавено) расположены в бассейне Ломбарди, и один разрез (Валле дель Мис) находится в бассейне Беллуно. Формация состоит из белых и серых известняков, сложенных нанофоссилиями. Замечательный слой обнаруживается в валанжинских отложениях. Он представлен тонкослоистым известняком с мергелистыми прослойками и сантиметровыми прослойками из черных сланцев [Weissert et al., 1985]. Отложения формировались вдоль южной континентальной окраины Тетиса на глубинах 1000 м и более [Bernoulli&Jenkyns, 1974].

Образцы известняков анализировались на предмет изотопного состава кислорода и углерода. Все углеродные изотопные анализы проводились на образцах с содержанием карбонатов от 85% до 97% и с содержанием общего органического углерода ТОС между 0.1% и 0.5%. Разрезы были датированы с помощью биостратиграфических и магнитостратиграфических методов [Channell et al., 1993]. Результаты комплексирования био-, магнито- и изотопной стратиграфии представлены на рис.6 [Channell et al., 1993]. Данные четко показывают выдающийся положительный экскурс в позднем валанжине в значениях $\delta^{13}\text{C}$ в записи $\delta^{13}\text{C}$ карбонатной компоненты. Низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ около 1.3-1.5 ‰ отмечаются для берриса и раннего валанжина (зона нанофоссилий *Cretarhabdus angustiforatus*). Эти значения сменяются высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ около 3 ‰ в позднем валанжине (зона нанофоссилий *Calcicalathina oblongata*). Указанный положительный экскурс заканчивается в

раннем готериве (зона нанофоссилий *Litharaphidites bolli*) со значениями $\delta^{13}\text{C}$ между 1.5 и 2 ‰.

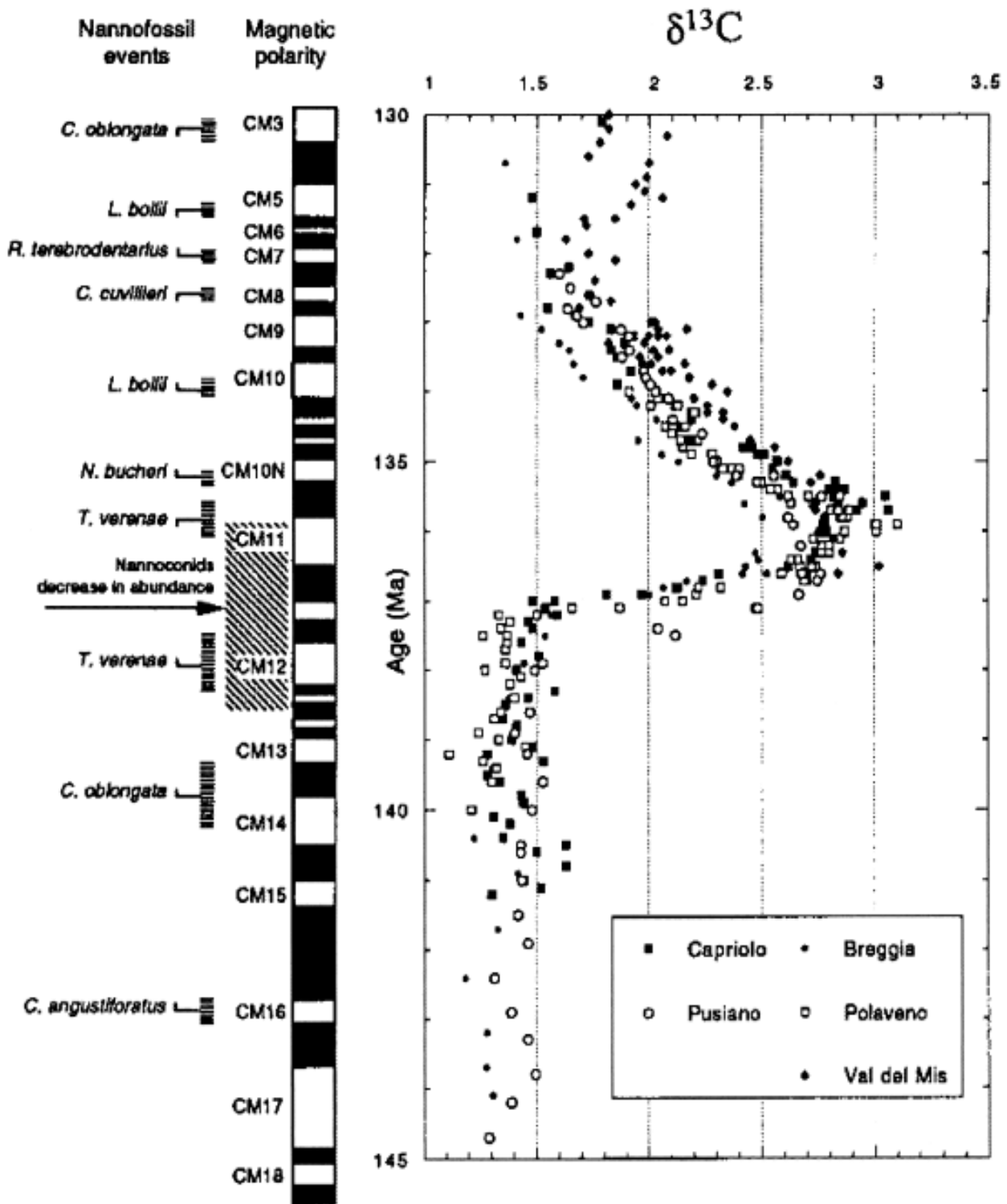


Рис.6. Сводная С-изотопная стратиграфия валанжина-готерива (Южные Альпы, Северная Италия) в комплексе с магнито- и биостратиграфией [Channell et al., 1993].

В магнитостратиграфическом отношении изотопный экскурс начинается в позднем CM12, достигает максимума в CM11, а в течение CM10N-CM8 данные по $\delta^{13}\text{C}$ возвращаются к пре-экскурсным значениям.

Интересным является сравнение полученных данных с C-изотопной кривой, полученной по разрезам, содержащим остатки аммонитов. Такие обнажения обнаруживаются в южной Франции. Разрез La Charce в домене Vercorian описан в [Bulot et al., 1993]. Ныне он известен как стратотип аммонитовой зональности для позднего валанжина- раннего готерива [Mutterlose, 1996]. В литологическом отношении разрез сложен гемипелагическими органогенными и органогенно-детритовыми мергелисто-известняковыми чередованиями. Нижневаланжинские и нижнеготеривские отложения в большей степени представлены известняками, чем верхневаланжинские отложения, в которых преобладают мергели. Разрез Pont de Sarajuan изучался предварительно различными авторами (например, [Atrops&Reboulet, 1995]). Он состоит из органогенных и органогенно-детритовых мелководных известняков и мергелей. На рис.7 представлены изотопные кривые по обоим разрезам. Эти данные сопоставлены с данными по разрезам Южных Альп. При этом отмечаются следующие особенности:

- 1) Минорный отрицательный $\delta^{13}\text{C}$ -сдвиг в пределах аммонитового горизонта *Campylotoxus* (Ct3) обозначает подошву валанжинского C-изотопного экскурса. Первый максимум отмечается в верхней части субзоны *Inostranzewi* (Ct4).
- 2) Интервал положительных значений $\delta^{13}\text{C}$ до 2.6 ‰ охватывает верхнюю часть зоны *Campylotoxus* и нижнюю-среднюю части зоны *Verrucosum*. Второй положительный пик (+2.5‰) приходится на горизонт *Verrucosum* (V1), а самый выдающийся пик – на подошву горизонта *Peregrinus* (V3).
- 3) Значения $\delta^{13}\text{C}$ быстро уменьшаются на 1‰ в пределах верхней части зоны *Verrucosum* и нижней части зоны *Trinodosum*. Затем значения

$\delta^{13}\text{C}$ уменьшаются медленнее, достигая в конце пре-экскурсных значений в зоне *Loryi*.

Корреляция $\delta^{13}\text{C}$ -стратиграфии Южной Франции и $\delta^{13}\text{C}$ -стратиграфии Южных Альп предлагает возможность увязывания аммонитовой стратиграфии с магнитостратиграфией с корректировкой границ.

Например, граница между зонами *Campylotoxus* и *Verrucosum* помещается в CM11. Подошва зоны *Radiatus* предлагается как ярусная граница между валанжином и готеривом. Эта граница соответствует магнитостратиграфической зоне CM10N.

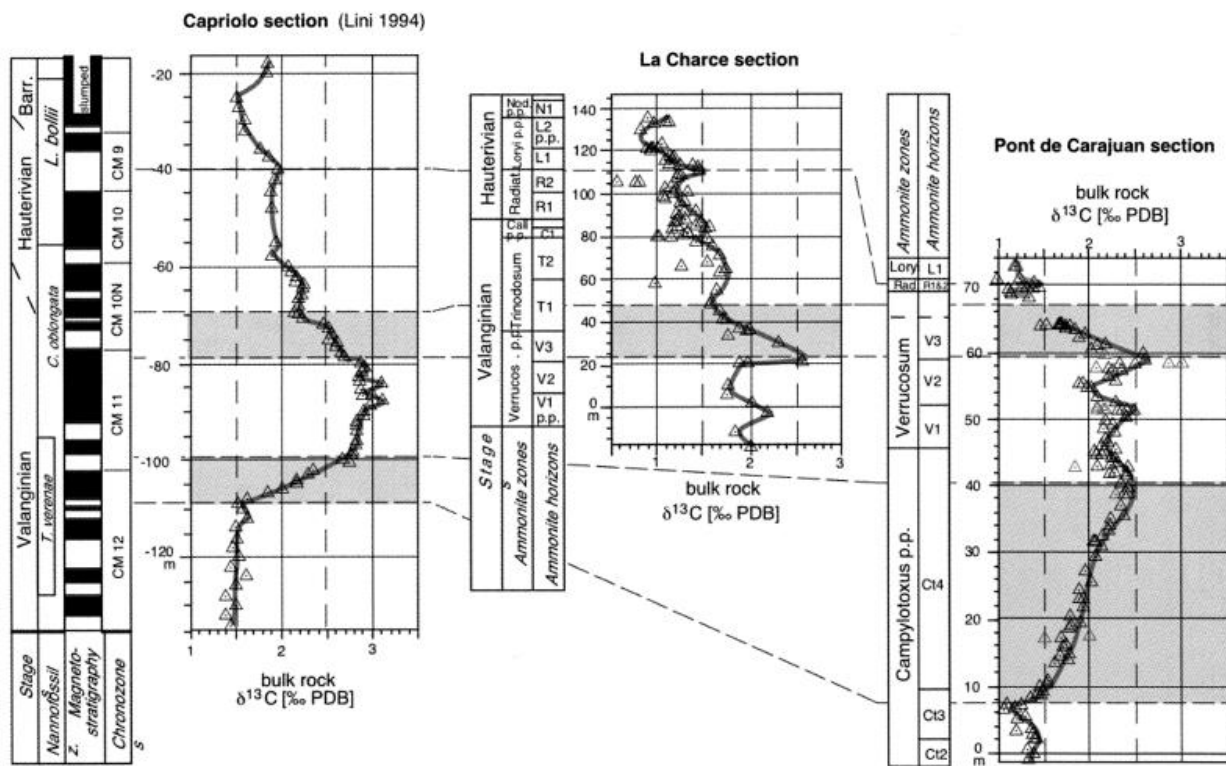


Рис.7. Валанжин-готеривская С-изотопная стратиграфия Южной Франции и Южных Альп как коррелятивный посредник между аммонитовой стратиграфией и магнитостратиграфией.

В работе [Henning, 2003] С-изотопный экскурс валанжина прослеживается по линии СЗ-ЮВ, пересекающей Тетис.

Сводная С-изотопно-стратиграфическая схема поздней юры-раннего мела (рис.8) показывает, что валанжинская изотопная аномалия маркирует конец

длительного периода низких значений $\delta^{13}\text{C}$, характеризующих титонский и берриасский века и тем самым служит стратиграфическим маркером в раннем мелу.

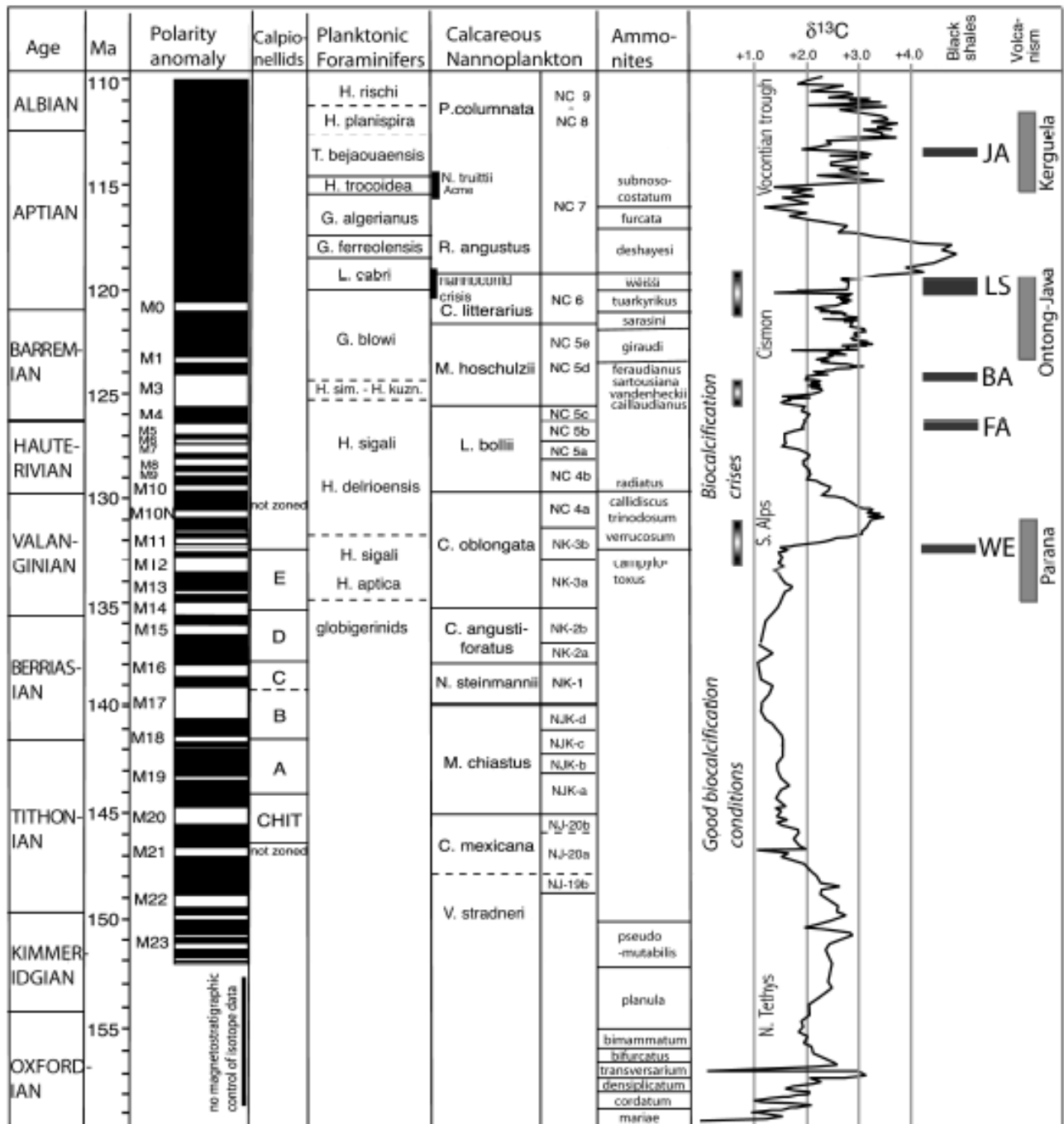


Рис.8. Сводная стратиграфия верхней юры- нижнего мела по карбонатам [Weissert&Erba, 2004; Wissler et al., 2003; Henning et al., 1999; Weissert et al., 2008].

С-изотопная стратиграфия палеозоя

Изотопные данные по углероду активно используются при изучении палеообстановок и хемотратиграфической корреляции в палеозойских отложениях. Постседиментационные процессы перекристаллизации изменяют изотопный состав в большей степени, чем в более молодых мезозойских и кайнозойских отложениях, что затрудняет применение изотопных данных в палеореконструктивных целях.

Наиболее надежными считаются данные, полученные по раковинам брахиопод (например, [Veizer et al., 1999; van Geldern et al., 2006]), состоящим из низкомагнезиального кальцита. В отличие от метастабильного арагонита и высокомагнезиального кальцита, низкомагнезиальный кальцит является стабильной минеральной фазой карбоната кальция, а значит, обладает высоким потенциалом для сохранения первичной геохимической сигнатуры. Однако следует заметить, что положение брахиопод в палеозойских отложениях является фациально-зависимым, что вносит изменения в изотопный состав углерода раковин брахиопод. Более высокое временное разрешение изотопной записи может быть достигнуто путем анализа карбонатных пород, предпочтительно микритовых карбонатов. Хотя карбонаты перекристаллизуются (растворение арагонита и высокомагнезиального кальцита и переосаждение низкомагнезиального кальцита) и цементируются во время постседиментационных стадий, первоначальные изотопные отношения углерода с большой вероятностью могут сохраниться до тех пор, пока система остается закрытой для поступления углерода. Изотопный состав углерода стабильных карбонатных минералов и цемента зависит от изотопного состава растворенного неорганического углерода (dissolved inorganic carbon (DIC)), который в случае закрытой системы определяется $\delta^{13}\text{C}$ предшествующего карбонатного вещества. В открытых диагенетических системах углерод, попадающий в карбонатную минерализацию из органических источников,

изменяет значения $\delta^{13}\text{C}$. Таким образом, анализы карбонатов богатых органическим углеродом или карбонатов, переслаивающихся со сланцами, богатыми органическим веществом, не могут служить надежными источниками изотопных данных для хемотратиграфических целей.

Конструирование изотопных кривых по углероду для геологических интервалов должно проводиться путем представления и сравнения изотопных данных по различным обстановкам осадконакопления и палеоконтинентам. Эпейрогенические моря и глубокие моря будут характеризоваться различным изотопным составом углерода из-за различия во влиянии континентальных водотоков, что важно учитывать при изучении палеозое, в котором мелководные эпейрогенические моря были широко распространены.

Для реконструкции могут быть использованы как $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, так и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, так как обе величины зависят от $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Амплитуды изменений этих величин отличаются в силу особенностей зависимости фракционирования изотопов углерода при фотосинтезе от концентрации растворенного углекислого газа.

Изотопная запись углерода по данным анализов образцов карбонатных пород, взятых из отложений кембрия-карбона, представлена в [Saltzman&Young, 2005] (рис.9). Позитивные экскурсы в значениях $\delta^{13}\text{C}$ с амплитудами 6‰ наблюдаются в верхнем кембрии, верхнем ордовике-силуре и верхнем девоне-нижнем карбоне. Измерения проводились в различных разрезах различных палеоконтинентов. Интересно, что экскурсы в палеозойских отложениях существенно больше по амплитуде, чем в мезозойских/кайнозойских отложениях, но меньше, чем +10‰ экскурсы в неопротерозое.

Далее рассмотрим пример изотопной записи по углероду для девона (рис.10). В ней несколько положительных экскурсов и они в большинстве случаев совпадают с изменениями уровня моря, черносланцевой седиментацией и в части случаев с био-событиями. Корреляция положительного экскурса с событием черносланцевой седиментации подтверждает обеднение органики

легким изотопом углерода из-за положительного сдвига в $\delta^{13}\text{C}$ DIC, что документируется в повышенных значениях $\delta^{13}\text{C}$ Скарб. Запись $\delta^{13}\text{C}$ по брахиоподам, которая составлена по меньшему числу анализов (n=403) в отличие от породной записи (n=2000), демонстрирует как сходную с породами закономерность в живецких-верхнедевонских отложениях, так и отличия в эмских и эйфельских отложениях. Это может быть объяснено разной плотностью отбора образцов, а также последствиями диагенеза. Например, арагонит имеет более тяжелый изотопный состав, чем низкомагнезиальный кальцит (на 1.6‰).

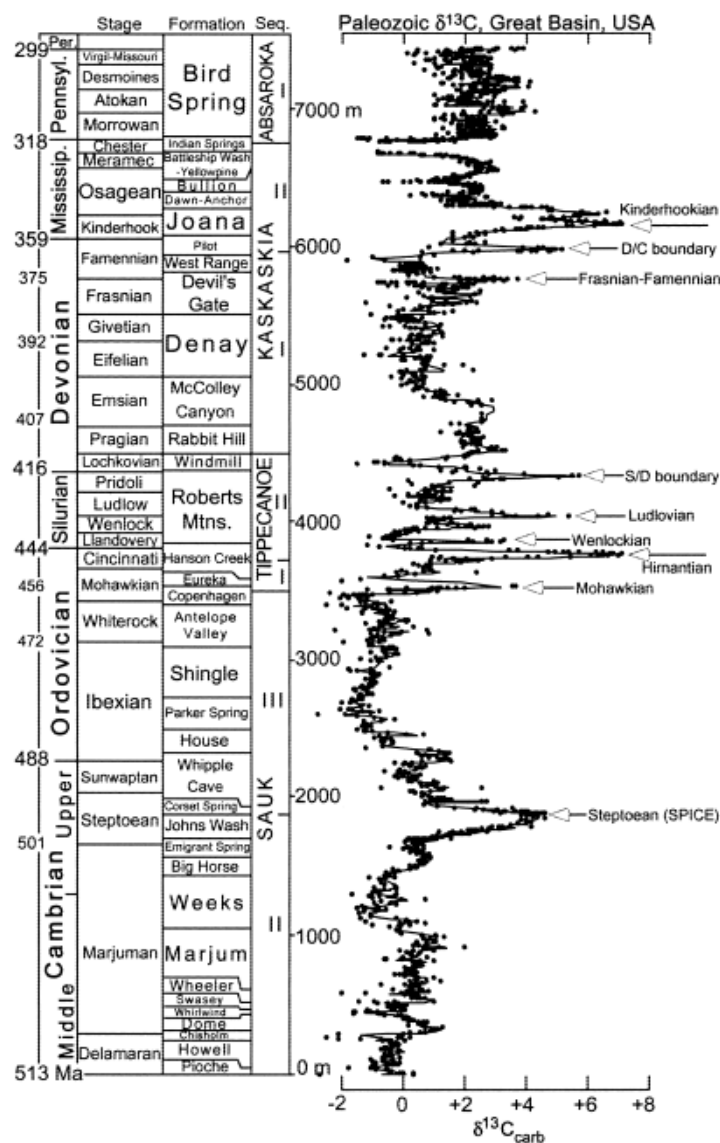


Рис.9. С-изотопная стратиграфия интервала 513-299 млн. лет [Saltzman&Young, 2005]

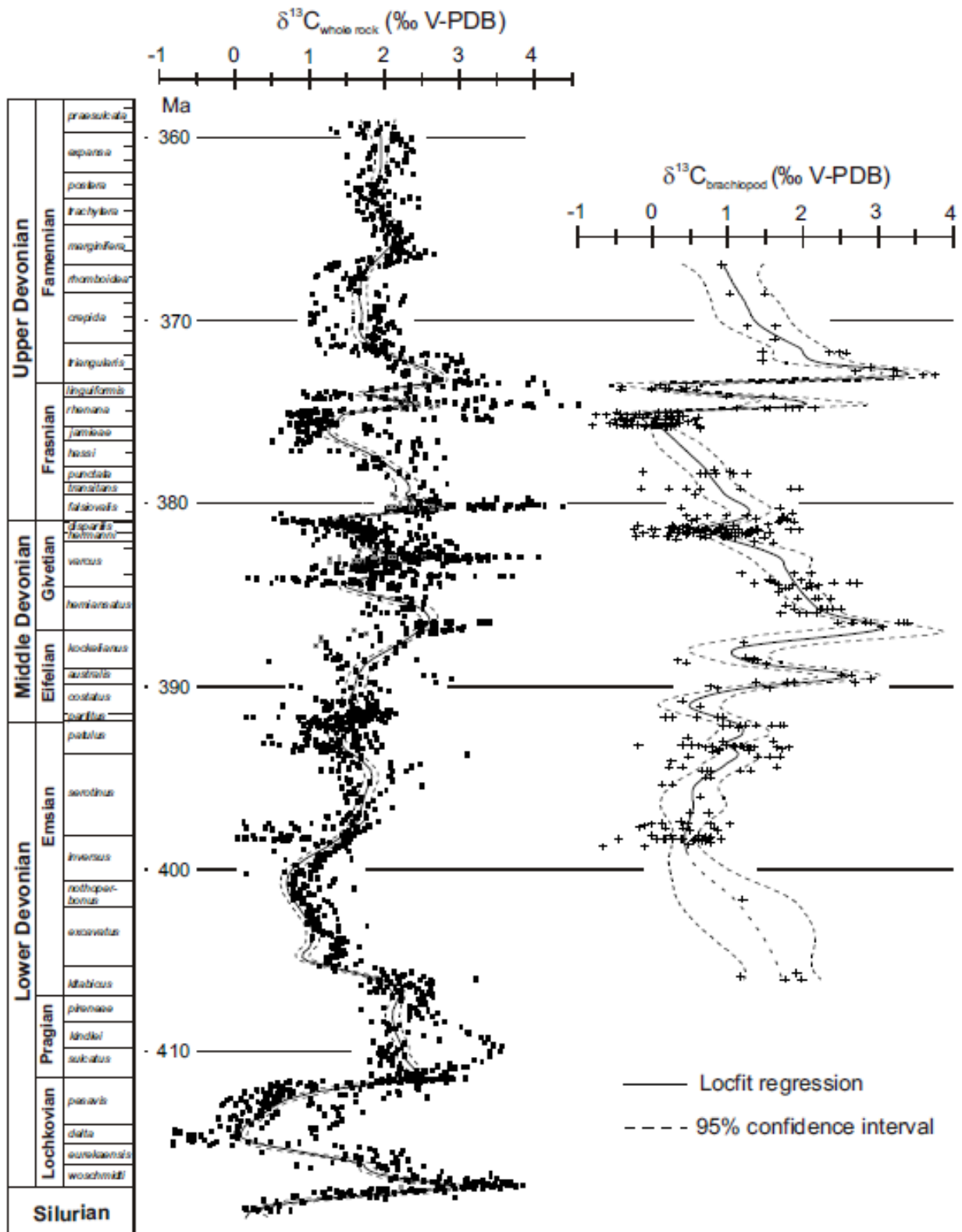


Рис.10. Изотопные кривые девона по породам и раковинам брахиопод [Buggish&Joachimski, 2006; van Geldern et al., 2006; Weissert et al., 2008].

Пример сравнения изотопных записей девона также показан на рис. 11. Первый положительный экскурс наблюдается в нижнем KW, представленным темными карбонатами и мергелями, богатыми органикой без признаков биотурбации и бентоса. Значения $\delta^{13}\text{C}$ уменьшаются, а затем резко увеличиваются в кровле франского яруса, подчеркивая верхний KW и франко-фаменскую границу. Заметное уменьшение значений $\delta^{13}\text{C}$ после стабильно высоких значений приходится на верхнюю зону *triangularis*. Рис.11 также демонстрирует сопоставимость данных по изотопному составу Скарб и Сорг в отложениях, богатых органическим углеродом.

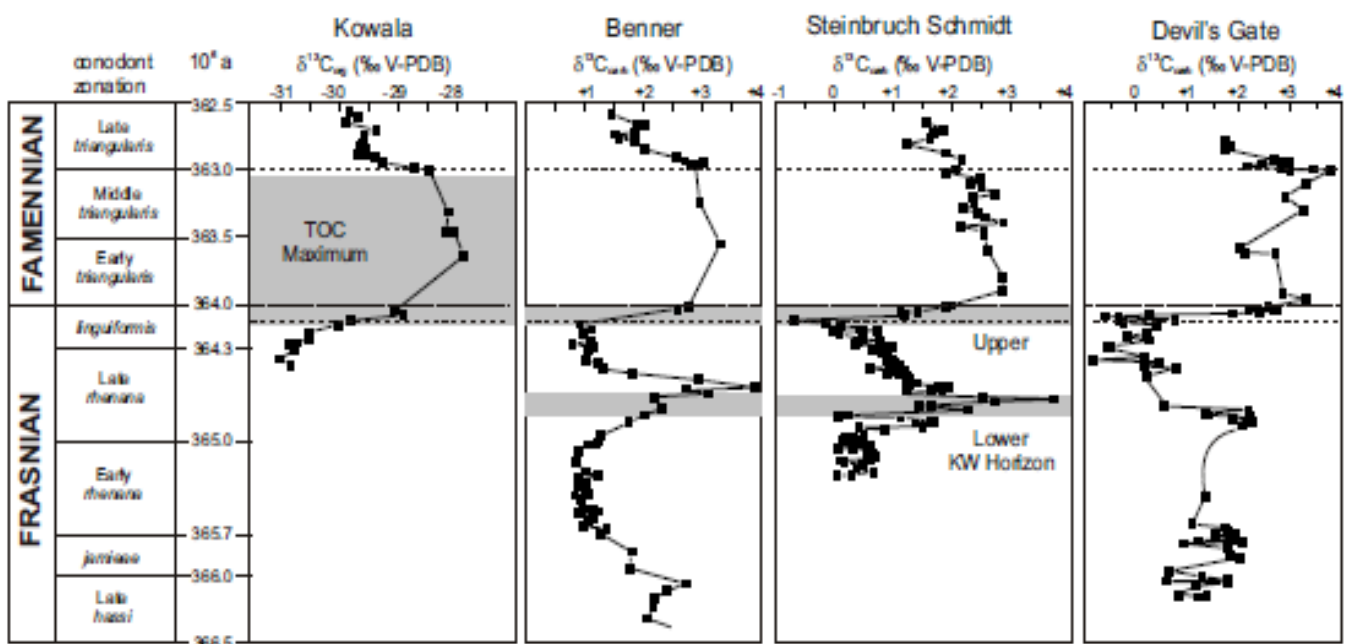


Рис.11. С-изотопная стратиграфия франско-фаменских отложений Польши (Kowala), Германии (Benner, Steinbruch Schmidt), США (Devils Gate) [Ziegler&Sandberg, 1996; Joahimski et al. 2002; Weissert et al., 2008].

Изотопная стратиграфия: проблемы и ограничения

Хемотратиграфия в большинстве случаев основана на сигнатурных совпадениях. О-изотопная стратиграфия базируется на допущении, что изотопный состав морской воды записывается в кальците, и этот изотопный

состав не меняется в результате диагенеза. Именно такие объекты считаются наиболее надежными носителями информации об изотопном составе среды осадконакопления. Применение О-изотопной стратиграфии ограничивается молодыми кайнозойскими пелагическими фораминиферовыми осадками глубокого моря. Кислородные изотопные данные для мезозойских и палеозойских отложений считаются не валидными для хеостратиграфических целей.

Изотопный состав углерода пелагических карбонатов признается пригодным для хеостратиграфических целей. Изотопные сигнатуры по углероду, полученные для пелагических карбонатов, воспроизводятся и в разрезах мелководно-морских и континентальных карбонатов, но отличаются по значениям и амплитудам изменения изотопного отношения из-за влияния диагенеза.

Следует отметить, что, если для изотопных записей по кислороду разработана MIS-система, то для изотопной стратиграфии по углероду такой системы еще не существует, хотя попытки создать ее известны для аптских отложений (12 сегментов C1-C12) [Menegatti et al., 1998], барремских отложений (сегменты B1-B5) [Wissler et al., 2003]. Будущая хеостратиграфическая группа должна решить вопрос номенклатуры по углеродной изотопной стратиграфии, связанной с проблемой хеостратотипов. Хеостратотипы мезозоя должны быть сложены пелагическими отложениями, изученными также методами магнито- и биостратиграфии. Более древние разрезы, претендующие на хеостратотипы, должны быть сложены чистыми разностями карбонатов, хорошо датированы и диагенетически не изменены.

Список рекомендуемой литературы

Aldahan A., Possnert G., Possnert R., Scherern N. Shi, Backman J., Bostrom K. Trace-element and major-element stratigraphy in quaternary sediments from the Arctic Ocean and implications for glacial termination. – *Journal of Sedimentary Research* – 2000. – 70. – P. 1095–1106.

Alvarez L.W., Alvarez W., Asaro F., et al. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction – experimental results and theoretical interpretation. – *Science* – 1980. - 208. – P. 1095–1108.

Atrops F., Reboulet S. Valanginian Lowermost-Hauterivian of the Vocontian Trough and Provencal Platform – Zonation And Correlations. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie Ii.* – 1995. - 320. – P. 985–992.

Berger W. H., Diester-Haass L., Killingley J. S. Upwelling off northwest Africa – Holocene decrease as seen in carbon isotopes and sedimentological indicators. – *Oceanologica Acta.* – 1978. – 1. – P. 3–7.

Berggren W. A., Hilgen F. J., Langereis C. G., Kent D. V., Obradovich J. D., Raffi I., Raymo M. E., Shackleton N. J. Late Neogene chronology – New perspectives in high resolution stratigraphy. – *Geological Society of America Bulletin.* – 1995. - 107. - P. 1272–1287.

Bernoulli D., Jenkyns H. C. Alpine, mediterranean, and central atlantic Mesozoic facies in relation to the early evolution of the Tethys. – *Soc. Econ. Paleont. and Mineral. Spec. Publ.* – 1974. - 19.- P. 129–160.

Bulot L. G., Blanc E., Thieuloy J.P., Remane J. The Berriasian-Valanginian boundary in south-eastern France – New biostratigraphic data. – *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie Ii,* 316.- 1993. - P. 1771–1778.

Channell J. E.T., Erba E., Lini A. Magnetostratigraphic calibration of the Late Valanginian carbon isotope event in pelagic limestones from Northern Italy and Switzerland. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*- 1993. - 118.- P. 145–166.

Craig H. The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1953. - 3.- P. 53–92.

Dickens G. R., Oneil J. R., Rea D. K., Owen R. M. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon-isotope excursion at the end of the Paleocene. – *Paleoceanography*. – 1995. - 10.- P. 965–971.

Duplessy J. C., Be A.W. H., Blanc P. L. Oxygen and carbon isotopic composition and biogeographic distribution of planktonic-foraminifera in the Indian-Ocean. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1981. - 33.- P. 9–46.

Dupuis C., Aubry M.P., Steurbaut E., Berggren W. A., Ouda K., Magioncalda R., Cramer B. S., Kent D.V., Speijer R.P., Heilmann-Clausen C. The Dababiya Quarry section: Lithostratigraphy, clay mineralogy, geochemistry and paleontology. – *Micropaleontology*. – 2003. - 49.- P. 41–59.

Ellwood B. B., MacDonald W. D., Wheeler C., Benoist S. L. The K-T boundary in Oman.- P. identified using magnetic susceptibility field measurements with geochemical confirmation. – *Earth and Planetary Science Letters*. – 2003. - 206.- P. 529–540.

Emiliani C. Pleistocene temperatures. – *Journal of Geology*. – 1955. - 63.- P. 538–578.

Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. – *Geological Society of America Bulletin*. – 1953. - 64.- P. 1315–1325.

Frank M., Whiteley N., van de Flierdt T., Reynolds B. C., O’Nions K. Nd and Pb isotope evolution of deep water masses in the eastern Indian Ocean during the past 33 Myr. – *Chemical Geology*. – 2006. - 226.- P. 264–279.

Gradstein F. M., Ogg J. G., Smith A. G. *Geologic Time Scale*. - 2004 – 640 p., Cambridge University Press.

Grocke D. R., Price G. D., Robinson S. A., Baraboshkin E.Y., Mutterlose J., Ruffel A. H. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope

event recorded in terrestrial plants. – *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. - 240.- P. 495–509.

Grocke D. R., Hesselbo S., Jenkyns H. C. Carbon-isotope composition of Lower Cretaceous fossil wood.- P. ocean-atmosphere chemistry and relation to sea-level change. – *Geology*. – 1999. - 27.- P. 155–158.

Hayes J. M., Strauss H., Kaufman A. J. The abundance of C-13 in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. – *Chemical Geology*. – 1999. - 161.- P. 103–125.

Hays J. D., Imbrie J., Shackleton N. J. Variations In Earths Orbit – Pacemaker Of Ice Ages. *Science*. – 1976. - 194.- P. 1121–1132.

Hennig S. Geochemical and sedimentological evidence for environmental changes in the Valanginian (Early Cretaceous) of the Tethys region, Dissertation Nr. 15106, ETH Zurich. – 2003. - 185 pp.

Hennig S., Weissert H., Bulot L. The Valanginian C-isotope excursion.- P. calibration with ammonite stratigraphy. – *Geologica Carpathica*. – 1999. - 50.- P. 91–96.

Hesselbo S.P., Robinson S. A., Surlyk F., Piasecki S. Terrestrial and marine extinction at the Triassic-Jurassic boundary synchronized with major carbon-cycle perturbation.- P. A link to initiation of massive volcanism? – *Geology*. – 2002. - 30.- P. 251–254.

Joachimski M. M. Subaerial exposure and deposition of shallowing upward sequences – Evidence from stable isotopes of Purbeckian peritidal carbonates (Basal Cretaceous), Swiss and French Jura Mountains. – *Sedimentology*. – 1994. - 41.- P. 805–824.

Joachimski M. M., Pancost R. D., Freeman K. H., Ostertag-Henning C., Buggisch W. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2002. - 181.- P. 91–109.

Joachimski M. M., van Geldern R., Breisig S., Day J., Buggisch W. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Upper Devonian. – *International Journal of Earth Sciences*. – 2004. - 93.- P. 542–553.

Jones C. E., Jenkyns H. C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. – *American Journal of Science*. – 2001. - 301.- P. 112–149.

Kleiven H.F., Jansen E., Fronval T., Smith T. M. Intensification of Northern Hemisphere glaciations in the circum Atlantic region (3.5–2.4 Ma) – ice-rafted detritus evidence. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2002. - 184.- P. 213–223.

Klemm V., Levasseur S., Frank M., Hein J. R., Halliday A. N. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust. – *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. - 238.- P. 42–48.

Knoll A. H. Learning to tell Neoproterozoic time. – *Precambrian Research*. – 2000. - 100.- P. 3–20.

Koch P. L., Clyde W. C., Hepple R.P., Fogel M. L., Wing S. L., Zachos J. C. Carbon and oxygen isotope records from paleosols spanning the Paleocene–Eocene boundary, Bighorn Basin, Wyoming. – In: *Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene* – *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*- 2003. - 369.- P. 49–64.

Kroopnick P. M. The Distribution of C-13 of Sigma-CO₂ in the world oceans. – *Deep-Sea Research Part A – Oceanographic Research Papers*. – 1985. - 32.- P. 57–84.

Lisiecki L. E., M. E. Raymo A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records. – *Paleoceanography*. – 2005. -20, PA1003. DOI.- P. 10.1029/2004PA001071.

Ling H.F., Feng H. Z., Pan J.Y., Jiang S.Y., Chen Y. Q., Chen X. Carbon isotope variation through the neoproterozoic Doushantuo and Dengying formations, South China.- P. Implications for chemostratigraphy and paleoenvironmental

change. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. - 254.- P. 158–174.

Louis-Schmid B., Rais P., Schaeffer P., Bernasconi S. M., Weissert H. Plate tectonic trigger of changes in pCO₂ and climate in the Oxfordian (Late Jurassic).- P. Carbon isotope and modeling evidence. – *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. - 258.- P. 44–60.

Lourens L. J. Revised tuning of Ocean Drilling Program Site 964 and KC01B (Mediterranean) and implications for the delta O-18, tephra, calcareous nannofossil, and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr. – *Paleoceanography*. – 2004. -19. PA3010, doi.- P. 10.1029/2003PA000997.

McArthur J. M., Howarth R. J. Sr-isotope stratigraphy.- P. the Phanerozoic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr curve and explanatory notes. – In: P. F. Gradstein, J. Ogg. & A. G. Smith (2004) (Eds.): *A Geological Timescale*.- P. 96–105.

Menegatti A.P., Weissert H., Brown R. S., Tyson R.V., Farrimond P., Strasser A., Caron M. High-resolution delta C-13 stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys. – *Paleoceanography*. – 1998. - 13.- P. 530–545.

Mix A. C., Pisias N. G., Rugh Wilson J., Morey A., Hagelberg T. K. Benthic foraminifer stable isotope record from Site 849 (0–5 Ma).- P. Local and global climate changes. – *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Res.*- 1995. - 138.- P. 371–412.

Mutterlose J. The Hauterivian stage. – *Bull. Inst. Roy. Sci. Nat. Belgique*. – 1996. - 66.- P. 19–24.

Paytan A., Kastner M., Campbell D., Thiemens M. H. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. – *Science*. – 1998. -282.- P. 1459–1462.

Paytan A., Kastner M., Campbell D., Thiemens M. H. Seawater sulfur isotope fluctuations in the Cretaceous. – *Science*. – 2004. - 304.- P. 1663–1665.

Rais P. Evidence for a major paleoceanographic reorganization during the Late Jurassic; insights from sedimentology and geochemistry. Diss. Naturwissenschaften, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zurich, Nr. 16932.-2007.-149 p. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/show?type=diss&nr=16932>.

Renard M. Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, O-18, C-13). – *Marine Micropaleontology*. – 1986. - 10.- P. 117–164.

Romanek C. S., Grossman E. L., Morse J.W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite – Effects of temperature and precipitation rate. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. - 56.- P. 419–430.

Saltzman M. R., Young S. A. Long-lived glaciation in the Late Ordovician? Isotopic and sequence-stratigraphic evidence from western Laurentia. – *Geology*. – 2005. - 33.- P. 109–112.

Scholle P. A., Arthur M. A. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous Pelagic limestones – Potential Stratigraphic and Petroleum-Exploration Tool. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists*. – 1980. - 64.- P. 67–87.

Schrag D.P., Adkins J.F., McInntyre K., Alexander J. L., Hodell D. A., Charles C. D., McManus J.F. The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. – *Quaternary Science Reviews*. – 2002. -21.- P. 331–342.

Shackleton N. J. Oxygen isotopes, ice volume and sea level. – *Quaternary Science Reviews*. – 1987. - 6.- P. 183–190.

Shackleton N. J., Crowhurst S., Hagelberg T., Pisias N. G., Schneider D. A. A new late Neogene time scale. Application to Leg 138 sites. – *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Res.*- 1995. - 138.- P. 73–101.

Shackleton N. J., Hall M. A., Pate D. Pliocene stable isotope stratigraphy of Site 846. – *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Res.* – 1995. - 138.- P. 337–353.

Shackleton N. J., Opdyke N. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28–238.- P. Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105 year and 106 year scale. – *Quaternary Research*. – 1973. - 3.- P. 39–55.

Shackleton N. J., N. D. Opdyke Oxygen isotope and paleomagnetic evidence for early northern hemisphere glaciation. – *Nature* – 1977 - 270.- P. 216–219.

Steuber T. Strontium isotope stratigraphy of Cretaceous hippuritid rudist bivalves.- P. rates of morphological change and heterochronic evolution. – Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology – 2003. - 200.- P. 221–243.

Tiedemann R., Sarnthein M., Shackleton N. J. Astronomic timescale for the Pliocene atlantic delta-O-18 and dust flux records of Ocean Drilling Program Site-659. – Paleoceanography- 1994. - 9.- P. 619–638.

Van Geldern R., Joachimski M. M., Day J., Jansen U., Alvarez F., Yolkin E. A., Ma X.P. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite. – Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2006. - 240.- P. 47–67.

Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G. A.F., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O. G., Strauss H. Sr-87/Sr-86, delta C-13 and delta O-18 evolution of Phanerozoic seawater. – Chemical Geology- 1999. -161.- P. 59–88.

Weissert H., McKenzie J., Hochuli P. Cyclic anoxic events in the Early Cretaceous Tethys Ocean. – Geology – 1979. - 7.- P. 147–151.

Weissert H., McKenzie J. A., Channell J. E.T. Natural variations in the carbon cycle during the Early Cretaceous. – In.- P. The carbon cycle and atmospheric CO₂.- P. Natural variations Archean to the present. – Geophysical Monograph – 1985. - 32.- P. 531–545.

Weissert H., Joachimski M., Sarnthein M. Chemostratigraphy. – Newsl.-2008.- 42(3). – P.145-179.

Wilson P. A., Norris R. D. Warm tropical ocean surface and global anoxia during the mid-Cretaceous period. – Nature – 2001. - 412.- P. 425–429.

Wissler L., Weissert H., Masse J.-P., Bulot L. Chemostratigraphic correlation of Barremian and lower Aptian ammonite zones and magnetic reversals. – Int. J. Earth Sci.- 2003. - 91.- P. 272– 279.

Zachos J. C., Rohl U., Schellenberg S. A., Sluijs A., Hodell D. A., Kelly D. C., Thomas E., Nicolo M., Raffi I., Lourens L. J., McCarren H., Kroon D. Rapid

acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum. – Science.
– 2005. - 308.- P. 1611–1615.