

Р.В.ТЕЙС, Д.П.НАЙДИН

ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ  
И ИЗОТОПНЫЙ  
СОСТАВ  
КИСЛОРОДА  
ОРГАНОГЕННЫХ  
КАРБОНАТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт геохимии  
и аналитической химии  
имени В. И. Вернадского

Р. В. ТЕЙС, Д. П. НАЙДИН

551.46

ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ  
И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ  
КИСЛОРОДА  
ОРГАНОГЕННЫХ  
КАРБОНАТОВ

582



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1973

**Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов.**

Изд-во «Наука», 1973.

В книге изложена методика проведения анализа изотопного состава кислорода природных вод и органических карбонатов. Освещены особенности накопления изотопа  $O^{18}$  в скелетных карбонатах морских беспозвоночных животных, а также возможности решения некоторых биологических задач (сезонные температуры роста, стадии развития, возраст отдельных особей и т. п.) по отношению  $O^{18}/O^{16}$  в скелетных карбонатах. Рассмотрены основные положения метода изотопной палеотермометрии — определения температуры морей прошлого по изотопному составу кислорода ископаемых органических карбонатов.

Работа представляет интерес для геологов, геохимиков, палеонтологов, биологов, океанологов.

Табл. 23, илл. 55, библи. 491 назв.

Ответственный редактор  
академик А. П. ВИНОГРАДОВ



При восстановлении физико-географических условий прошлого в распоряжении геолога до последнего времени были лишь качественные характеристики составляющих этих условий. Проведенное в актуалистическом плане изучение литологических и палеонтологических особенностей отложений позволяет получить весьма важные сведения об условиях накопления. Для морских отложений — это глубина бассейна, соленость, температура воды и т. д. Однако подавляющая часть этих сведений познается лишь сравнительно: «этот бассейн был, очевидно, мелководным, а вот тот был более глубоководным»; «в данный век, по-видимому, было холоднее, чем в предыдущий» или же «такой-то бассейн по температурным условиям, вероятно, соответствовал такому-то современному морю» и т. п.

Получение количественной оценки, абсолютных значений параметров физико-географической среды прошлого — давняя мечта геолога.

В начале пятидесятих годов Гарольд Юри и его коллеги практически осуществили идею «геологического термометра». На основе, во-первых, установленной зависимости равновесного распределения тяжелого изотопа кислорода  $O^{18}$  между кислородом воды и карбоната, образующегося в этой воде, от температуры образования и, во-вторых, возможности сохранения в ряде случаев первичного изотопного состава кислорода в ископаемых карбонатах, была предпринята попытка определения температур юрских и меловых морей Европы и Северной Америки.

В Советском Союзе изотопные палеотемпературные исследования, начиная с 1955 г., проводятся в лаборатории стабильных изотопов ГЕОХИ, руководимой акад. А. П. Виноградовым, в содружестве с Геологическим факультетом МГУ. Помимо СССР и США, в настоящее время метод изотопной палеотермометрии применяется в ФРГ, Италии, Австралии, Новой Зеландии и некоторых других странах.

Основные положения метода изотопной палеотермометрии и полученные результаты уже опубликованы нами (Тейс, 1955; Тейс и другие, 1957, 1960, 1964, 1965, 1968, 1969; Найдин, 1958; Найдин и другие, 1956, 1964, 1966, а также другие публикации). Предлагаемая работа представляет прежде всего обобщение как

наших, так и зарубежных материалов по изотопной палеотермометрии, накопленных к 1971 г.

После краткого изложения методики изотопного состава кислорода природных вод и органических карбонатов и освещения имеющихся данных об изотопном составе кислорода современных пресных и океанических вод (главы I и II) сообщаются сведения об особенностях накопления  $O^{18}$  скелетами ныне живущих организмов (глава III). Без знания закономерностей современного распределения изотопов кислорода невозможна надежная интерпретация ископаемого материала. В процессе проведения исследования оказалось, что изотопный состав кислорода скелетных карбонатов современных организмов и рассчитанные значения температур могут предоставить весьма полезную информацию и для биолога, позволяя выявить сезонные температуры нарастания скелетных образований, возраст и стадии развития организмов и т. п. Поэтому в работу включена глава IV, в которой охарактеризованы возможности изотопного метода при решении некоторых биологических задач.

Основное ядро работы — глава V, в которой рассмотрены принципиальные основы метода изотопной палеотермометрии: явление равновесного распределения  $O^{18}$  между кислородом воды и  $CaCO_3$ , возможность сохранения первичного (прижизненного) изотопного состава кислорода в ископаемых органических карбонатах. Большое внимание уделено рассмотрению тех затруднений и осложнений, которые возникают при проведении изотопного палеотемпературного анализа. Прежде всего разобраны ограничения метода, обусловленные первичными процессами: накоплением  $O^{18}$  скелетными карбонатами ряда организмов не в равновесии с кислородом воды осаждения и зависимостью концентраций  $O^{18}$  в скелетах не только от температуры, но и от изотопного состава воды обитания. В этой связи затронута проблема изотопного состава океанов в геологическом прошлом. Подробно охарактеризованы также ограничения приложения метода, возникающие в результате искажения первичного (прижизненного) изотопного состава кислорода органических карбонатов в ходе диагенеза.

Знание своих недостатков — первое и неперемное условие их устранения. Вполне реальны пути исключения неблагоприятного воздействия на получаемые результаты меняющегося в пространстве и во времени и не зависящего от температуры изотопного состава морей прошлого. Это может быть достигнуто либо после постижения всех закономерностей распределения изотопов кислорода в древних морях, либо после разработки метода параллельного определения палеотемператур по  $O^{18}$  не только  $CaCO_3$ , но и других сингенетических кислородсодержащих минералов. Эти пути охарактеризованы в V главе. Достаточно подробно рассмотрены также приемы, позволяющие отобрать для изотопного палеотемпературного анализа материал, изотопный состав кислорода которого не затронут вторичными изменениями.

Несмотря на ограничения, тем не менее метод изотопной палеотермометрии уже сейчас позволяет получить крайне интересные и важные данные о температурных условиях морей прошлых геологических эпох и периодов. В настоящее время цифры, реально отражающие палеотемпературы, могут быть получены по некоторым мезозойским и кайнозойским группам организмов, обитавшим в полносоленых бассейнах, содержание изотопов кислорода в воде которых было близко изотопному составу кислорода современных океанов. В главе VII приведены результаты определения изотопного состава кислорода в  $\text{CaCO}_3$  скелетных остатков некоторых ископаемых организмов мезозоя и кайнозоя (для мезозоя были исследованы главным образом ростры белемнитов), а также предложены принципы палеотемпературной интерпретации масс-спектрометрических значений концентраций  $\text{O}^{18}$ . Подчеркивается, что надежность палеотемпературных определений зависит от тщательности стратиграфической привязки исследуемого материала и качества его палеонтологической обработки, а также от степени достоверности палеобиологических и палеоэкологических заключений. Формулируются представления о сезонных и среднегодовых палеотемпературах, а также об изотопных палеотемпературах. Глава VIII представляет сводку имеющихся данных (как отечественных, так и зарубежных) о температурных условиях древних морей, которые получены методом изотопной палеотермометрии. Наиболее полное освещение в главе получили данные о температурах юрских и меловых морей Евразии и о кайнозойских температурах поверхностных и донных вод Атлантического и Тихого океанов.

В последние годы, помимо изотопной палеотермометрии, развиваются некоторые другие методы оценки температур морей прошлого. Небольшая VI глава представляет обзор химико-аналитических методов определения палеотемператур и методов их определения по структурным особенностям и минеральному составу скелетных карбонатов.

Абсолютные значения температур воды бассейнов прошлого прежде всего необходимы при воссоздании палеоклиматов, при палеогеографических реконструкциях. Это, так сказать, основная область применения получаемых значений палеотемператур. Но, кроме того, конкретные значения палеотемператур могут быть использованы при решении некоторых проблем истории древних бассейнов: в частности, проблемы происхождения глубоководной фауны и проблемы определения критической, или компенсационной глубины накопления карбонатов в древних бассейнах. Отношение палеотемператур к этим проблемам рассмотрено в последней, IX главе. Здесь же предпринято сопоставление данных палеотемпературных определений с материалами палеомагнитных исследований, с данными о дрейфе континентов, с представлениями о перемещении полюсов.

Главы I и II работы написаны Р. В. Тейс, главы IV и IX составлены Д. П. Найдиным, остальные главы написаны совместно обоими авторами.

При проведении палеотемпературного анализа приходится сталкиваться с самыми разнообразными по своей сути и масштабу проблемами: от темпа наращивания скелета беспозвоночных до солевого состава океанов в геологическом прошлом и от минеральной формы карбонатов до дрейфа континентов. Естественно, осветить все эти проблемы равномерно авторы не могли.

Масс-спектрометрические определения изотопного состава кислорода производились на масс-спектрометре МИ-1305 Н. А. Макеевым, при консультации И. К. Задорожного. Непосредственная длительная и кропотливая подготовка многочисленных образцов для масс-спектрометрического анализа осуществлялась С. Н. Кочетковой; в проведении некоторых разделов исследования принимала участие Т. С. Громова. Без их деятельного сотрудничества этот труд никогда не был бы завершен, и авторы приносят всем им сердечную признательность и благодарность.

Помимо материала, собранного одним из авторов (Д. П. Найдиным), были также исследованы как современные, так и ископаемые карбонатные формы, любезно предоставленные И. А. Садыховой, А. В. Жирмунским, В. А. Густомесовым, В. Н. Саксом, от которых были также получены ценные советы и указания. Непрерывный обмен мнениями и результатами, тесный рабочий контакт поддерживался с Т. С. Берлин и А. В. Хабаковым, разрабатывающими во ВСЕГЕИ метод определения палеотемператур по отношению Са/Mg. С помощью Т. С. Берлин в лабораториях ВСЕГЕИ были проведены некоторые химические и рентгеноскопические анализы. Всем упомянутым лицам авторы выражают глубокую благодарность.

# МЕТОДИКА АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА ПРИРОДНЫХ ВОД И ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ

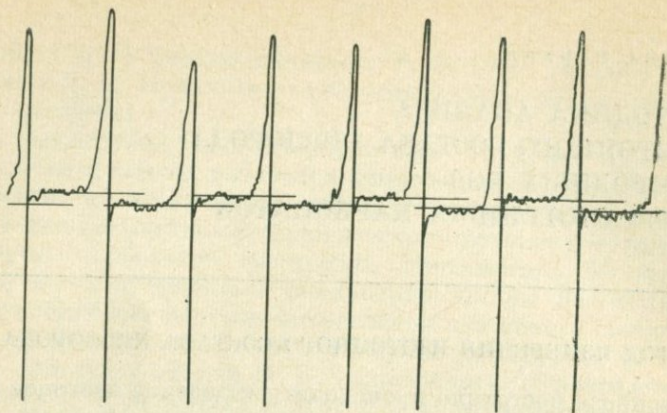
## МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА

В природе постоянно происходит разделение изотопов различных элементов. Это разделение, правда, очень невелико, так что изотопный состав элементов практически можно считать постоянным. Однако масштабы явлений, происходящих в природе, их продолжительность приводят к некоторому разделению изотопов, вполне поддающемуся измерению современными точными методами.

Из стабильных природных изотопов особый интерес представляют изотопы кислорода, который очень распространен на Земле и отличается высокой реакционной способностью. Известны три стабильных изотопа кислорода: наиболее распространенный с атомным весом 16 ( $O^{16}$ ), другой — с атомным весом 17 ( $O^{17}$ ) и, наконец, наиболее тяжелый — с атомным весом 18 ( $O^{18}$ ). Их концентрация в природе такова:  $O^{16}$  — 99,76;  $O^{17}$  — 0,04;  $O^{18}$  — 0,20 %.

При исследовании природных явлений более применимо отношение тяжелого изотопа  $O^{18}$  и обычного легкого изотопа  $O^{16}$ . Это отношение  $O^{18}/O^{16}$  может изменяться. Однако изменения эти настолько малы, что для их анализа необходимы приборы высокой точности. Современные масс-спектрометры дают возможность измерять колебания изотопных отношений до 0,01 % от его природной распространенности.

Обычно фабричные масс-спектрометры не рассчитаны на ту высокую точность, которая требуется для исследования вариаций изотопного состава в природных процессах. Мак-Кини, Мак-Кри, Эпштейн, Аллен и Юри (McKinney et al., 1950) предложили внести в прибор некоторые изменения, повышающие точность определения до  $\pm 0,2\text{‰}$ , а впоследствии даже выше (до  $\pm 0,1\text{‰}$ ). Эти изменения касались улучшения схемы компенсации, вследствие чего повысилась стабильность работы прибора, а также введения новой напускной системы, позволяющей попеременно вводить в масс-спектрометр то стандарт, то образец. Подробности этих изменений, помимо работы Мак-Кини и др., описаны в ряде работ советских ученых, внесших подобные улучшения в отечественные приборы. Список этих работ и описание советских масс-спектрометров приведены в книге В. И. Устинова и В. А. Гриненко (1965). Измерение разности образца и стандарта производится в течение одной записи многократно.



Ф и г 1. Образец записи измерения изотопного состава кислорода карбоната (разница стандарта и образца равна  $0,4\text{‰}$ ) По Р. В. Тейс и др. (1964, рис. 3)

В современных масс-спектрометрах с компенсационной схемой на самописце непосредственно дается разность изотопного состава образца и стандарта. Образец записи с разницей стандарта и образца  $0,4\text{‰}$  приведен на фиг. 1. Спустя несколько дней запись повторяется и берется среднее значение.

### Анализ природных вод

Изотопный состав кислорода карбонатов в первую очередь зависит от изотопного состава кислорода воды, из которой они отложились. Поэтому при анализе карбонатов необходимо иметь представление об изотопном составе кислорода воды, который определяется масс-спектральным методом. Вода для введения в масс-спектрометр должна быть превращена в кислород или какое-либо газообразное соединение, например углекислоту.

Для определения изотопного состава кислорода воды за последнее время наиболее часто употреблялись два метода:

- 1) метод изотопного обмена кислорода воды с кислородом углекислоты до наступления равновесия и измерение (массы 44 и 46) изотопного состава последнего в масс-спектрометре (Mills, Urey, 1939, 1940; Epstein, Mayeda, 1953; Ингерсон, Уесчай, 1965);
- 2) метод разложения воды персульфатом и либо измерение в масс-спектрометре кислорода (массы 32 и 34), либо превращение кислорода с  $\text{CO}_2$  и измерение масс 44 и 46 (Бродский и др., 1962).

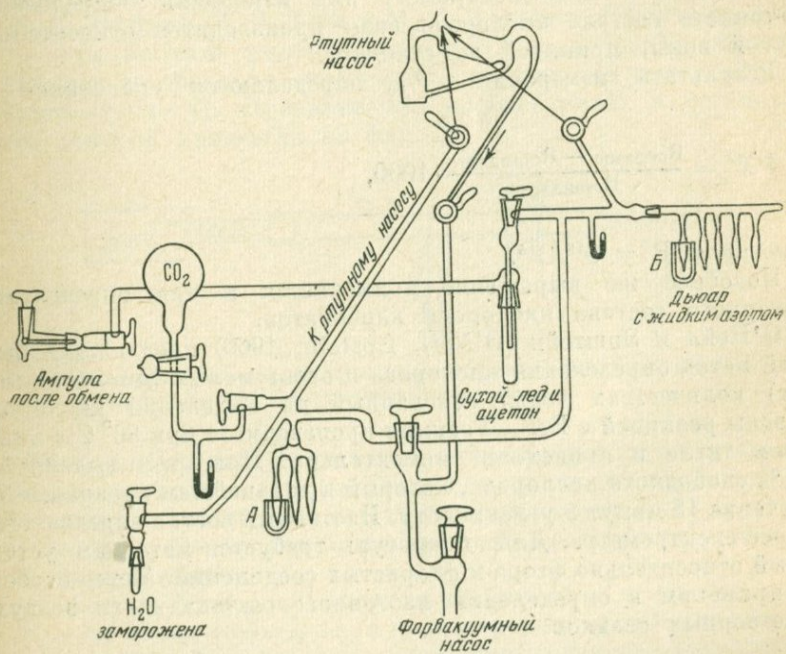
Выделение кислорода по второму методу происходит по реакции:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ .

При значительном преобладании воды выделяющийся кислород соответствует кислороду воды.

В тех случаях, когда целью работы является исследование природных карбонатов, первый метод оказывается удобнее, так как и в работе с водой и в работе с карбонатами измерение произ-

водится с одним и тем же газом — углекислотой. Этот метод заключается в обмене изотопов кислорода углекислоты и воды по следующему уравнению:  $H_2O^{18} + CO_2^{16} = H_2O^{16} + CO_2^{18}$ . Константы равновесия этой реакции были вычислены Юри и Грейфом (Urey, Greiff, 1935) по методу статистической механики.

Конечное состояние равновесия реакций обмена обусловлено энергетическим состоянием молекул и может быть рассчитано из спектральных данных. Константы равновесия выражаются через сумму состояний входящих в реакцию молекул, которые, в свою очередь, вычисляются на основании данных о колебательной энергии этих молекул. Эти константы равновесия зависят от температуры уравнивания и вычислены Юри (Urey, 1947) для разных температур от  $279,1^\circ$  до  $600^\circ$  К. Достижение равновесия наступает тем быстрее, чем выше температура и чем ниже рН воды. Однако при определении изотопного состава кислорода воды, которая связана с обитающей в ней фауной, уравнивание приходится вести при температуре, обычной для морских вод, например при  $25^\circ$  С. К тому же рН этих вод обычно  $> 7$ . Определенная Юри для этих условий константа равновесия = 1,047, т. е. равновесное распределение тяжелого изотопа происходит так, что кислород углекислоты обогащается обогаченным  $O^{18}$ . Практически обмен изотопов кислорода производится в установке, изображенной на фиг. 2. В ампулу А забирается углекислота из



Ф и г. 2. Вакуумная установка для обмена кислорода воды и углекислоты

баллона и туда же перегоняется исследуемая вода. Ампула после отпаивания вносится в термостат для обмена. Затем она раздавливается, вода задерживается смесью сухого льда с ацетоном. Обменившаяся углекислота собирается в ампулу Б и после отпаивания вносится в масс-спектрометр.

При уравнивании берутся такие отношения углекислоты и воды, при которых количество кислорода последней значительно превышает кислород углекислоты. Обычно отношение того и другого кислорода  $\rho = \frac{O_{H_2O}}{O_{CO_2}}$  колеблется от 80 до 90 (Craig, 1957).

Перед уравниванием вода перегоняется в вакууме для очистки.

По Миллсу и Юри (Mills, Urey, 1939, 1940), уравнивание  $CO_2$  и  $H_2O$  происходит довольно быстро при  $30^\circ$  (в течение 7 минут), однако более поздние данные (Ингерсон, Уесхау, 1965) и наш опыт показывают, что при  $25^\circ$  С для точных анализов на это требуется около недели. По прошествии этого времени в той же вакуумной установке, где производилась перегонка воды, углекислота отделяется от воды прохождением через ловушку, охлаждаемую сухим льдом с ацетоном, и собирается при помощи жидкого азота в ампулу, которая вносится в масс-спектрометр. В напускной системе масс-спектрометра ампула после вакуирования раздавливается специальным приспособлением и углекислота вводится в масс-спектрометр для измерения. Определение изотопного состава кислорода воды производится относительно другой воды, принятой за стандарт.

Результаты измерения в ‰ определяются уравнением

$$\delta O^{18} = \frac{R_{образца} - R_{стандарта}}{R_{стандарта}} \cdot 1000,$$

в котором  $R = O^{18}/O^{16}$ .

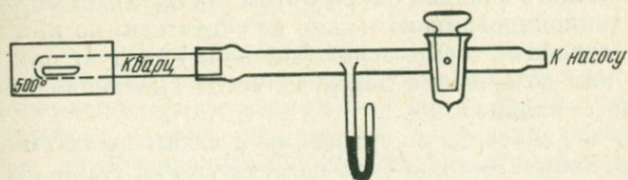
Подобное же выражение применяется и при определении изотопного состава кислорода карбонатов.

О'Нейл и Эпштейн (O'Neil, Epstein, 1966) предложили быстрый метод определения кислорода в очень малых (миллиграммовых) количествах воды, основанный на выделении кислорода из воды реакцией с  $BrF_5$ . Реакция производится при  $80^\circ$  С в никелевом тигле и происходит моментально. При этом выделяется 100% свободного кислорода, который в дальнейшем превращается в течение 15 минут в углекислоту. Изотопный состав определяется в масс-спектрометре. Для аппаратуры требуется материал, устойчивый относительно фтора и фтористых соединений. Метод особенно применим к определению изотопного состава влаги воздуха и метеорных осадков.

## Анализ органогенных карбонатов

Обычно карбонаты органогенного происхождения представляют собой в основном карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Метод анализа заключается в выделении из карбоната кальция углекислоты и определении ее кислорода в масс-спектрометре. Для разложения карбоната берутся малолетучие кислоты, обычно ортофосфорная кислота. Как самые карбонаты, так и фосфорная кислота перед выделением углекислоты должны пройти специальную обработку. Природные карбонаты, особенно биогенного происхождения, очень часто содержат загрязнения органического характера. Эти загрязнения при выделении  $\text{CO}_2$  из карбоната могут добавлять углекислоту иного изотопного состава и приводить к неверной оценке состава самого минерала. Эпштейн, Бухсбаум, Лоуенштам и Юри (Epstein et al., 1951) для освобождения от этих загрязнений предложили применять прокалывание этих образцов в течение 30 минут при  $475\text{--}500^\circ\text{C}$  в токе гелия, предварительно проходящего для очистки над нагретой окисью меди. В дальнейшем (1953 г.) эти авторы несколько изменили метод, так как некоторое количество кислорода, выделяющегося из окиси меди, окисляло органическое вещество и образовывало углекислоту, которая являлась источником ошибок. Поэтому были введены поглотители для очистки гелия от всевозможных примесей и окись меди была заменена металлической медью.

Д. П. Найдин, Р. В. Тейс и М. С. Чупахин (1956) параллельно с этим методом испробовали метод прокалывания образцов в вакууме и сравнили результаты, полученные тем и другим методом (табл. 1). Прокалывание производилось в установке, схема которой приведена на фиг. 3.



Ф и г. 3. Установка для прокалывания органогенных карбонатов в вакууме перед масс-спектрометрическим анализом

Ввиду совпадения результатов после обработки тем и другим методом, советскими авторами был принят способ прокалывания в вакууме. Эмилиани (Emiliani, 1966a) также предпринял проверку этих методов, причем дал благоприятную оценку методу вакуумного прокалывания.

Обработка фосфорной кислоты заключается в освобождении ее от воды с тем, чтобы довести концентрацию кислоты приблизительно до 100%. Для этого она насыщается фосфорным ангидридом. Затем для очистки смеси прибавляется окись хрома до получения

Таблица 1

Сравнение результатов определения  $\delta O^{18}$  при обработке образцов в вакууме и в токе гелия

Образцы (ростры белемнитов)	$\delta O^{18}$ при прокаливании в токе гелия (‰)	$\delta O^{18}$ при прокаливании в вакууме (‰)
<i>Mesohibclites</i> cf. <i>elegans</i> (аптские глины Крыма)	-0,4	-0,4
<i>Belemnella arkhangeliskii</i> (глауконитовые песчаники верхнего маастрихта Крыма)	0,0	0,0
<i>Actinocamax verus</i> (сантонские мергели Крыма)	-0,8	-0,8
<i>Belemnitella americana</i> (формация Пи-Ди, нижний маастрихт Южной Каролины, США)	0,0	0,0

слабой, но устойчивой окраски. Избыток окиси хрома восстанавливается перекисью водорода, которая удаляется кипячением.

При разложении  $CaCO_3$  кислотой выделяется не весь кислород карбоната, а только  $\frac{2}{3}$  его (в виде  $CO_2$ ). Клейтон (Clayton, 1959, 1961) показал, что при этом происходит фракционирование.

Коэффициент фракционирования  $\alpha = \frac{O^{18}/O^{16}CO_2}{O^{18}/O^{16}(\text{карбоната})} > 1$ , т. е.

остаточный кислород менее обогащен  $O^{18}$  по сравнению с выделившимся в виде  $CO_2$ . Степень этого фракционирования неодинакова для различных карбонатов (например, кальцита, доломита, родохрита, сидерита и пр.). Величины этого фракционирования были определены Шарма и Клейтоном (Sharma, Clayton, 1965). В случае обычного анализа  $CaCO_3$  с этим так называемым «аналитическим фракционированием» можно не считаться, но при попытке применить «двойные термометры» (см. ниже) следует или вводить поправку, или совершенно изменять метод выделения кислорода из карбоната кальция.

Полученное значение по сравнению с любым рабочим стандартом в конце концов должно быть пересчитано на стандарт, обычно принятый в изотопной литературе. Таких стандартов в интересующей нас области может быть два: стандарт PDB<sub>1</sub> и стандарт SMOW (см. ниже). Сравнение различных применявшихся стандартов, а также возможные ошибки измерения были подробно рассмотрены Крэгом (Craig, 1957).

Источником ошибок могут быть: а) «инструментальный эффект», зависящий от разрешающей степени масс-спектрометра и проявляющийся в наложении «хвоста» более распространенного изотопа на пики соседних мало распространенных и б) отсутствие учета изотопного состава углекислоты, с которой производится уравновешивание определяемой воды. Некоторые авторы, например Эрштейн и Маяда (Erstein, Mayeda, 1953), пользовались для урав-

новешивания углекислотой баллона. Учитывая это значение, а также соотношение  $\alpha$ -атомов кислорода воды к  $\alpha$ -атомам кислорода углекислоты и обозначая это отношение  $\rho$ , Крэг получил выражение для соотношения  $\delta$  истинной и  $\delta'$  измеренной

$$\delta = \delta' \frac{\rho + \alpha}{\rho} - \frac{\alpha}{\rho} (\delta O^{18}),$$

где  $\alpha$  — коэффициент фракционирования между  $CO_2$  и  $H_2O$ . В наших работах уравнивание воды производилось с углекислотой, выделенной из стандарта, вследствие чего второй член этого выражения был близок к нулю и им можно было пренебречь. Обработывая «сырые» цифры Эпштейна и Маяда введением этих поправок, Крэг получил следующее значение  $\delta_{ист.}$ :

$$\delta_{ист.} = 1,025\delta (EM) - 0,09\text{‰},$$

где  $\delta(EM)$  — цифры, опубликованные Эпштейном и Маяда. Крэг отмечает, что для большинства цифр океанических вод с небольшим значением  $\delta$  поправка исчезающе мала, но что все значения должны быть на  $0,1\text{‰}$  меньше и, таким образом, значение  $\delta$  для средней океанической воды относительно Чикагского стандарта PDB должно быть равно не нулю, а  $-0,1\text{‰}$ . Крэг дает следующую формулу пересчета анализов образцов (x), полученных относительно рабочего стандарта (B) на значение относительно стандарта PDB:

$$\delta_{(x - PDB)} = \delta_{(x - B)} + \delta_{(B - PDB)} + 10^{-3} \delta_{(x - B)} \delta_{(B - PDB)}.$$

### СТАНДАРТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА КАРБОНАТОВ И ПРИРОДНЫХ ВОД

Вопрос о стандарте является крайне важным при определении изотопного состава кислорода как карбонатов, так и воды. Изотопный состав кислорода природных карбонатов обычно определяется по отношению к какому-либо другому карбонату, условно принятому за стандарт (рабочий стандарт). Однако для сравнения данных различных авторов эти измерения или должны быть пересчитаны относительно другого стандарта, который принят большинством авторов, или должно быть указано отношение изотопного состава того и другого стандарта. Обычно изотопный состав кислорода воды измеряется относительно среднеокеанической воды (стандарт SMOW), состав же кислорода карбонатов относительно стандарта PDB<sub>1</sub>. При определении крайне важно, чтобы подготовительная обработка измеряемых образцов велась совершенно аналогично с обработкой стандарта. В дальнейшем дается оценка разных стандартов и их взаимоотношения.

Большая часть определений, осуществленных до настоящего времени, проводилась по отношению к так называемому стандарту

PDB<sub>1</sub>, так как значение его  $\delta$  очень близко к  $\delta$  средней океанической воды, уравновешенной с углекислотой.

Этот стандарт условно обозначается PDB<sub>1</sub> или часто называется «чикагским стандартом», так как впервые он был применен в лаборатории Юри (1954) в Чикагском университете. Стандарт представляет CO<sub>2</sub>, полученную обработкой при 25,2° 100%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> карбоната роста *Belemnitella americana* (Mort.) из формации Пи-Ди (нижний маастрихт) в Южной Каролине (США). Определения, приведенные по отношению к другим стандартам, должны быть увязаны с этим стандартом. Принятый в дальнейшем изложении московский стандарт — углекислота, выделяемая из кальцита роста белемнита *Pachyteuthis* (из оксфордских глин Подмосковья). Было проведено сравнение этого стандарта с карбонатными стандартами разных авторов и, в частности, со стандартом PDB<sub>1</sub>. Он заметно отличается от ряда карбонатных стандартов, но довольно близко по своему значению к стандарту PDB<sub>1</sub>. В табл. 2 приводится сравнение московского стандарта с другими.

Таблица 2

Сравнительные значения изотопного состава кислорода различных стандартов

Стандарты	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно нашего стандарта	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно PDB <sub>1</sub>	Литературные ссылки
Гренвильский мрамор	$-4,46 \pm 0,6$	$-4,60$	Вебер, частное сообщение
Стандарт Викмана (BaCO <sub>3</sub> )	$-14,71 \pm 0,6$	$-15,38$	Крэг, (Craig, 1957)
Кальцит CGS	$-11,82 \pm 0,5$	$-12,47$	Вебер, частное сообщение
Соленхофенский известняк	$-4,61 \pm 0,7$	$-4,14$	Крэг, (Craig, 1957)

Из приведенных цифр не представляется возможным точно пересчитать значение рабочего московского стандарта относительно PDB<sub>1</sub>, так как ошибка определений ( $\pm 0,6\text{‰}$ ) вследствие большой разности значений этих карбонатов слишком высока. Для палеотермометрических определений требуется более высокая точность.

В следующей табл. 3 приводятся значения  $\delta O^{18}$  карбоната ростров *Belemnitella americana* из нижнего маастрихта США относительно принятого здесь стандарта. В данном случае точность определений на порядок выше.

Несмотря на достаточно высокую точность определений ( $\pm 0,05 - 0,06\text{‰}$  при доверительной вероятности  $> 0,95$ ), увязать стандарт с PDB<sub>1</sub> не представлялось возможным из-за отсутствия у нас стандарта PDB под № 1. Поэтому были использованы

Таблица 3

Определение изотопного состава кислорода кальцита *Belemnitella americana* (Mort.) относительно нашего стандарта

№№ обр.	Местонахождение	Возраст	$\delta O^{18}$ относительно рабочего стандарта (‰)
2	Формации Пи-Ди, Южная Каролина	Маастрихт	$-0,03 \pm 0,06$
3	То же	»	$-0,06 \pm 0,05$
4	» »	»	$-0,08 \pm 0,04$
5	» »	»	$-0,16 \pm 0,06$
1	Формация Навесипк, Нью-Джерси	»	$+0,22 \pm 0,06$
5003	Мидлтаун, Делавар	»	$+0,32 \pm 0,08$

цифры определений изотопного состава кислорода образцов верхнемеловых белемнитов с территории СССР, опубликованные Лоуенштамом и Эпштейном (Lowenstam, Epstein, 1959). Р. В. Тейс и другие (1964) определили значения  $\delta O^{18}$  относительно своего стандарта для образцов из тех же мест, того же возраста и, по возможности, того же вида. Эти данные сведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение изотопного состава кислорода нашего стандарта со стандартом PDB<sub>1</sub>

Название белемнита	Местонахождение	Возраст	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно PDB <sub>1</sub>	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно московского стандарта	$\delta O^{18}$ , ‰ PDB <sub>1</sub> по сравнению с нашим стандартом
<i>Belemnitella junior</i>	Львов	Нижняя часть верхнего маастрихта	0,00	-0,40	-0,40
<i>Belemnitella langei</i>	Подъярков (Львовская обл.)	Верхняя часть верхнего кампана	+0,17	-0,25	-0,42
<i>Belemnella sumensis</i>	Бариловка (Сумская обл.)	Нижний маастрихт	+0,72	+0,28	-0,44
<i>Belemnella licharewi</i>	Радичев (Черниговская обл.)*	Основание нижнего маастрихта	+0,20	+0,55	-0,35
<i>Belemnitella praecursor</i> **	Маяки (Донецкая обл.)	Нижняя часть нижнего кампана	-0,87	-0,52	-0,35
			Среднее $\delta = -0,39$		

\* В работе Лоуенштама и Эпштейна для этого района был взят образец *Belemnella lanceolata* cf. *gracilis*.

\*\* У Лоуенштама и Эпштейна *Goniotelthis quadrata*.

Для сравнения московского стандарта со стандартами других авторов материал не подвергался никакой обработке, кроме измельчения. Для сравнения его с американскими образцами он, как и образцы *Belemnitella americana*, подвергался, как обычно при палеотермометрических определениях, прокаливанию в вакууме. Следует заметить, что значения  $\delta$  московского стандарта без прокаливания и с прокаливанием различались лишь в пределах ошибки опыта, но всегда в одну и ту же сторону. Именно, наш непрокаленный стандарт оказывается немного более обогащенным по отношению к прокаленному ( $\delta = +0,05\text{‰}$ ).

В качестве стандарта для анализа вод Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) предложили использовать воду открытых океанов, взятую на глубинах от 500 до 1000 м, в местах, удаленных от материков и от ледяных полей. По их данным изотопный состав кислорода этого слоя океанической воды в трех океанах (Атлантическом, Тихом и Индийском) оказывается достаточно постоянным.

Эта вода является стандартом при определении природных вод, которым пользуется большинство лабораторий мира. Это — так называемый стандарт SMOW (сокращенное обозначение слов Mean Ocean Water Standard — стандарт среднеокеанической воды).

Крэг (Craig, 1961a), рассматривая вопрос о стандартах, отмечает, что в сущности изотопный состав кислорода среднеокеанической воды не является вполне постоянным. Он приводит отклонения средних значений  $\delta$  трех океанов от общего среднего (SMOW), что видно из данных табл. 5.

Таблица 5

Отклонение изотопного состава кислорода вод различных океанов от среднего значения  
По Крэгу (Craig, 1961a)

Океан	Число образцов	$\delta \text{O}^{18}, \text{‰}$
Атлантический	6	-0,7
Тихий	11	+0,9
Индийский	2	+0,4

Тем не менее стандарт SMOW является признанным международным стандартом для определения изотопного состава кислорода воды. Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) сравнили этот стандарт со значением чикагского стандарта PDB<sub>1</sub>. Оказалось, что среднее значение  $\delta \text{O}^{18}$  для этой воды, уравновешенной с углекислотой относительно PDB<sub>1</sub>, равно  $-0,04 \pm 0,1\text{‰}$ . Для удобства среднее  $\delta \text{O}^{18}$  океанической воды было принято за 0,00

со средним отклонением  $\pm 0,1^{\circ}/_{00}$ . Советские авторы для уравнивания с океанической водой брали углекислоту, выделенную из московского стандарта, и получили значение  $\delta O^{18} = -0,07 \pm \pm 0,12^{\circ}/_{00}$ . Таково отношение двух стандартов в случае уравнивания воды с углекислотой. Таким образом, исследование вод может проводиться со стандартом SMOW при уравнивании образца и стандарта с одной и той же углекислотой.

Кислород минералов значительно обогащен по сравнению с водой. В тех случаях, когда из исследуемого минерала выделяется весь кислород, многие авторы предпочитают давать значения относительно SMOW, не уравниваемого с углекислотой.

Например, в работе Лонжинелли (Longinelli, 1966) при выделении всего кислорода фосфатов  $\delta O^{18}$  определяется относительно кислорода океанической воды и, хотя параллельно приводится пересчет относительно PDB<sub>1</sub>, но на большинстве рисунков в статье названного автора показаны в основном значения относительно SMOW.

Клейтон и Эпштейн (Clayton, Epstein, 1958) установили разницу между изотопным составом среднеокеанической воды не уравниваемой с углекислотой и PDB<sub>1</sub>. Для этого они использовали потсдамский песчаник, кислород которого был сравнен Силверменом с кислородом воды, взятой близ Гавайских островов, с одной стороны, и с кислородом PDB<sub>1</sub> — с другой. Гавайская вода оказалась «легче» кислорода песчаника на  $-15,5^{\circ}/_{00}$ , а  $\delta$  кислорода PDB<sub>1</sub> превышала  $\delta$  кислорода песчаника на  $23,8^{\circ}/_{00}$ . Отсюда авторы вывели следующие отношения значений кислорода минералов, выраженных относительно стандарта SMOW и PDB<sub>1</sub>:  $\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1,0399 + 39,9$ , а для карбонатов, при анализе которых выделяется лишь  $\frac{2}{3}$  всего кислорода:  $\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1,0295 + 29,5$ , где 1,0399 и 1,0295 представляют собой коэффициенты фракционирования.

В 1970 г. в СССР состоялся III симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии. На этом симпозиуме была доложена программа приготовления изотопных стандартов, разработанная комиссией по изотопным стандартам для геохимических исследований АН СССР на основе решения II симпозиума. Цель приготовления стандартов — унифицирование результатов различных авторов в СССР и увязка этих стандартов с принятыми в других странах. При проведении геохимических исследований предложено применять три общесоюзных стандарта для кислорода: № 1 — верхнеюрский белемнит — кальцит (северо-восток СССР); № 2 — кальцит (Слюдянка, Забайкалье); № 3 — интрузивный карбонатит (Уганда).

Значение  $\delta O^{18}$  кальцита № 2 является средним относительно двух других стандартов. Различие его по величине  $\delta$  приблизительно равно  $10^{\circ}/_{00}$  с минусом относительно стандарта № 1 и с плюсом относительно стандарта № 3.

Наиболее подходящим для измерения изотопного состава морских органогенных карбонатов является стандарт № 1. Его значение относительно PDB около  $-0,45\text{‰}$ . Для пресноводных образцов подходит стандарт № 2. Из приведенных выше (табл. 2) стандартов он ближе всего к стандарту CGS ( $+0,26\text{‰}$ ).

При анализе природных вод нужно иметь один и тот же стандарт для измерения изотопного состава кислорода и водорода. Для этого было приготовлено несколько (4) синтетических стандартов, по изотопному составу близких к составу природных вод: морских, пресных и ледовых. При анализе природных вод методом уравнивания с углекислотой могут быть использованы описанные выше три твердых стандарта. Морские воды могут анализироваться со стандартом № 1; пресные с кальцитом № 2 (близким к американскому стандарту NBS-1); воды ледяных полей с карбонатом № 3 ( $\delta\text{O}^{18}$  относительно NBS-1A).

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СОВРЕМЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Разделение изотопов кислорода воды происходит под влиянием температуры и давления. Степень воздействия этих природных факторов можно наблюдать, например, на изменениях изотопного состава природных вод, которые происходят в результате смены агрегатных состояний воды. В основе этой смены лежит различие упругости пара двух изотопных разновидностей воды  $H_2O^{16}$  и  $H_2O^{18}$ . Хотя эта разница и незначительна, тем не менее при испарении природных вод, содержащих небольшую концентрацию  $H_2O^{18}$ , особенно при испарении с больших поверхностей морей и океанов, в пар переходит несколько больше «легкой» воды  $H_2O^{16}$ . Поэтому пар, находящийся над поверхностью океанов, и облака, формирующиеся из этого пара, содержат меньше тяжелого изотопа, чем океанические воды. По этой же причине, пресные воды, основой которых служат воды метеорных осадков, содержат также меньше тяжелого изотопа, чем морские и океанические воды. С другой стороны, в процессе испарения воды океанов и морей, теряя преимущественно «легкую» воду, сами обогащаются тяжелой водой. Таким образом, изотопный состав океанических и морских вод заметно отличается по содержанию тяжелого изотопа кислорода от воды рек и озер.

### ПРЕСНЫЕ ВОДЫ

Изотопный состав речных вод определяется в основном следующими факторами: а) изотопным составом выпадающих в данной местности осадков; б) наличием более или менее сильного испарения; в) связью с водой тающих льдов (например, горные реки); г) наличием горных цепей, которые могут задерживать часть влаги, вызывая, таким образом, при частичном осаждении фракционирование изотопов в облаке.

Дансгаард (Dansgaard, 1954) подробно исследовал вопросы об изменениях изотопного состава кислорода водяного пара в зависимости от условий его образования и преципитации, а отсюда и воды рек различных районов земного шара в зависимости от климатических условий. Зависимость от климата объясняется общим ходом циркуляции вод.

Содержание  $O^{18}$  в атмосферном водяном паре зависит от многих условий.

Прежде всего оно зависит от температуры испарения. С увеличением температуры содержание  $O^{18}$  в паре немного растет: при изменении температуры от  $0^\circ$  до  $25^\circ C$  оно вырастает приблизительно на  $0,175\%$ .

Концентрация  $O^{18}$  в паре зависит от источника пара: возможностью привноса пара океанической воды господствующими в данной местности ветрами или отсутствием такой связи с океаном (внутри материка).

Третьим условием, определяющим содержание  $O^{18}$  в атмосферном паре, является преципитация, вызванная охлаждением. При этом процессе преимущественно осаждаются  $H_2O^{18}$ , имеющая меньшую упругость пара. Содержание  $O^{18}$  в оставшемся паре уменьшается. Эту зависимость можно написать в таком виде:  $c O^{18}$  оставшегося пара  $< c O^{18}$  начального пара  $< c O^{18}$  конденсированного пара, где  $c O^{18}$  — концентрация тяжелого изотопа.

С частичной конденсацией связано также замеченное некоторыми авторами изменение концентрации  $O^{18}$  в начальных и конечных порциях воды одного и того же дождя. Горные хребты могут задерживать часть влаги и способствовать фракционированию изотопов аналогично дистилляционной колонке. С этим же обстоятельством связаны географические различия в концентрации тяжелого изотопа в осадках.

Все эти разнообразные условия, осложненные еще возможностью вторичного испарения в атмосфере в течение выпадения осадка, обуславливают значительно большие колебания в пресных водах по сравнению с океаническими. Отношение  $O^{18}/O^{16}$  атмосферных вод в общей форме определяется значением этого отношения в поверхностных водах тропических поясов океанов. При движении от этих поясов к высоким широтам водяные пары атмосферы постепенно обедняются тяжелым изотопом кислорода. Для областей с морским климатом среднее годовое значение отношения  $O^{18}/O^{16}$  дождя изменяется линейно, как и среднегодовые температуры земной поверхности: изменению  $T$  на  $1^\circ C$  вдоль атлантического побережья Северной Америки соответствует изменение  $\delta$  на  $0,69\text{‰}$  (по Дансгаарду; Stuiver, 1970). Понижение  $T$  соответствует уменьшению концентрации  $O^{18}$ .

По Стьюверу (Stuiver, 1970), содержание  $O^{18}$  в поверхностных водах озер США, лежащих между  $41$  и  $47^\circ$  с. ш., является функцией географического положения: при перемещении с юга на север  $\delta$  уменьшается на  $1,3\text{‰}$  (если учесть, что на каждые  $100$  км в данном регионе среднегодовая  $T$  изменяется примерно на  $1^\circ C$ ).

Вода озер в целом несколько более обогащена тяжелым изотопом кислорода по сравнению с речной водой. Особенно обеднены тяжелым изотопом реки с ледниковым питанием.

Таблица 6

## Колебания изотопного состава кислорода пресных вод

Тип воды, место взятия пробы	$\delta O^{18}$ , ‰	Литературный источник
Снег, Чикаго	-17,02	Epstein, Mayeda, 1953
Дождь, Чикаго	- 7,12	То же
Дождь, Бермудские о-ва	- 6,35	»
Р. Колумбия (Трейл)	-17,45	»
Р. Миссисипи (Сент-Луис)	- 8,89	»
Р. Миссисипи (Батон-Руж)	- 4,89	»
Оз. Мичиган	- 6,13	»
Большое Соленое озеро	- 7,44	»
Ледяной покров Гренландии	от -30 до -35	Gonfiantini, Picciotto, 1959
Ледяной покров Антарктиды у Южного полюса	-50	То же

Колебания изотопного состава пресных вод можно видеть из примеров, приведенных в табл. 6.

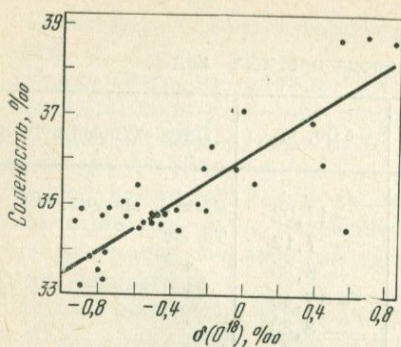
## ОКЕАНИЧЕСКИЕ ВОДЫ

Указанные выше колебания изотопного состава пресных вод определенным образом сказываются и на изотопном составе океанических вод: близ устьев больших рек океанические воды опреснены и содержание тяжелого кислорода у них понижено. Еще заметнее сказывается близость ледяных полей, откуда может проникать талая вода, чрезвычайно обедненная  $O^{18}$ .

Но и сами океанические воды не везде имеют одинаковый изотопный состав: испарение происходит, главным образом, с поверхности океана. Поэтому вода верхних слоев содержит тяжелого изотопа больше, чем вода более глубоких слоев океана. Этот процесс обогащения морских вод изотопом  $O^{18}$  идет параллельно с другим явлением, зависящим от испарения — увеличением солености воды.

Эпштейн и другие (Epstein et al., 1951) установили, что относительное содержание  $O^{18}$  в океанической воде в общем возрастает с ростом солености, так как обе эти переменные зависят от одних и тех же условий и, прежде всего, от процессов испарения и конденсации. Параллельность между ходом изменения солености воды и ее изотопным составом можно видеть на фиг. 4.

Эпштейн и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) определяли отношение  $O^{18}/O^{16}$  с точностью до  $\pm 0,1\text{‰}$  для поверхностных вод соленостью от 29 до  $40\text{‰}$ . Оказалось, что содержание  $O^{18}$  может



Ф и г. 4. Соотношение солености и концентрации  $O^{18}$  в поверхностной воде океанов. По Эпштейну и др. (Epstein et al., 1951).

отклоняться примерно на  $6\text{‰}$  от среднего значения для изотопного состава кислорода океанической воды, соленость которой равна  $34,7\text{‰}$ . Пробы воды отбирались в отдельных пунктах с различных глубин: от 10 до 4000—5000 и 7500 м. Был исследован изотопный состав кислорода вод Атлантического, Тихого и Индийского океанов от  $120^\circ$  восточной до  $149^\circ$  западной долготы и от 0 до  $53^\circ$  северной широты. Некоторые результаты, полученные Эпштейном и Маяда, приведены в табл. 7.

Таким образом, океанические воды полярных и приполярных районов, находящиеся под воздействием талых вод, обеднены  $O^{18}$ .

Т а б л и ц а 7

Изотопный состав кислорода океанических вод.  
По Эпштейну и Маяда (Epstein, Mayeda, 1953)

Место взятия пробы	Соленость, ‰	Глубина, м	Средний изотопный состав, ‰
1. Океанические воды			
Атлантический океан; с. ш. $30^\circ 47'$ , з. д. $25^\circ 25'$	37,4	10	-0,90
Атлантический океан; с. ш. $30^\circ 43'$ , з. д. $25^\circ 25'$	35,4	1000	-0,05
Тихий океан; ю. ш. $02^\circ 51'$ , з. д. $88^\circ 20'$	34,4	20	-0,09
То же	34,6	1000	-0,34
» ю. ш. $13^\circ 25'$ , з. д. $149^\circ 30'$	35,8	0	-0,34
»	34,6	1000	-0,20
»	34,7	4000	-0,48
2. Океанические воды из участков, затронутых течениями с талыми водами			
Тихий океан; с. ш. $48^\circ 53'$ , з. д. $135^\circ 00'$	32,6	0	-1,22
То же, с. ш. $57^\circ 00'$ , з. д. $150^\circ 00'$	32,9	0	-0,95
Берег Гренландии	16,2	0	-11,07
Восточный берег Гренландии	29,3	0	-3,35

Относительно пониженное содержание  $O^{18}$  отмечается также и в океанических водах низких широт, затронутых мощными течениями из высоких широт. Отношение  $O^{18}/O^{16}$  в зонах влияния холодных течений, по Эпштейну и Маяда, на  $0,5-1\text{‰}$  ниже, чем в воде среднего состава. Несколько изменяется изотопный состав также с глубиной.

Эпштейн и Маяда пришли к важному выводу, что вода открытых океанов в местах достаточно удаленных как от ледяных полей, так и от материков, на глубине от 500 до 1000 м мало изменяется в смысле изотопного состава кислорода. Изотопный состав такой воды может быть с известными ограничениями принят постоянным и являться некоторым стандартом — так называемым SMOW (см. главу I). Эпштейн и Маяда исследовали пробы воды с глубин 0, 10, 25 м и затем 500, 2000, 2500, а в отдельных случаях 4500 м. К более постоянному слою (от 500 до 1000 м) относятся 25 определений изотопного состава кислорода.

Боттинга и Крэг (Bottinga, Craig, 1969) установили незначительное обеднение изотопного состава поверхностных вод Тихого океана в полосе, расположенной несколько южнее экватора (минусовые значения  $\delta$ ), а примерно на  $20^\circ$  с. ш. и  $25^\circ$  ю. ш., по их данным, наблюдаются плюсовые значения  $\delta$ .

В 1968 г. нами (Тейс, Найдин) был произведен анализ вод открытых частей Индийского и Тихого океанов с глубин от 200 до 1500 м. Колебания полученных цифр, как видно из табл. 8, не выходят за пределы точности определения изотопного состава кислорода воды ( $\pm 0,2\text{‰}$ ).

Таблица 8

Изотопный состав кислорода вод Индийского и Тихого океанов

№№ проб	Глубина, м	Океан	$\delta O^{18}$ , ‰
352	200	Тихий	-0,23
354	200	»	-0,17
364	500	»	-0,26
665	500	»	+0,07
694	400	Индийский	-0,03
A730	400	»	-0,12
5336	500	»	0,00
5327	500	»	0,00
6/№	1000—1500	Тихий	0,00
6/№	500	»	-0,01

Среднее значение  $\delta = -0,07 \pm 0,11\text{‰}$ .

Эти результаты показывают, что изотопный состав кислорода воды океанов оказывается более или менее постоянным в пределах глубин от 2000 до 1500 м. По Крэгу и Гордону (Craig, Gordon, 1965), колебания изотопного состава кислорода воды собственно океанов также весьма невелики, не более 0,3‰.

Представление о среднем изотопном составе природных вод различных типов может быть получено из опубликованных Галеви и Пейном (Halevy, Payne, 1967) результатов многократных определений, сделанных в разных лабораториях мира. В табл. 9 приводятся полученные средние значения трех основных типов вод (с добавлением цифр, полученных для тех же вод в двух лабораториях СССР). Значения даны относительно SMOW.

Т а б л и ц а 9

Средние значения  $\delta O^{18}$  вод различного типа

Вода	Место отбора	Среднее $\delta O^{18}$
Пресная	Почвенная вода	- 9,11
Морская	Смесь поверхностных вод Каттегата и Балтийского моря	+ 0,19
Ледниковая	Гренландия	-29,39

Под выражением «среднеокеаническая вода» имеется в виду в основном вода открытых океанов. В практике нередко приходится иметь дело с гипсо- и гиперсолеными водами. Учитывая указанную выше параллельность изменений солености и изотопного состава, ясно, что изотопный состав таких вод (опресненных за счет близости к устьям рек или к ледяным полям), или вод с повышенной соленостью (вследствие сильного испарения), отличается от среднеокеанической воды. Разница изотопного состава этих вод от среднеокеанической воды обычно обозначается буквой А. Это — так называемая «водная поправка». Эта разница может иметь отрицательное или положительное значение в зависимости от направления отклонения солености. При различных расчетах, в частности при палеотемпературных определениях, приходится вносить поправку, чтобы получить исправленное значение  $\delta$ :  $\delta_{\text{исправл}} = \delta_{\text{измер}} - A$ .

## ВЫВОДЫ

Природные воды, особенно воды океанические, являются как бы «фоном», на котором происходит образование органических карбонатов. Изотопный состав кислорода карбонатов в первую очередь определяется изотопным составом кислорода воды, из которой они образовались. Значительная разница изотопного состава океанических, пресных и морских опресненных вод обуславливает и большое различие изотопного состава образовавшихся из них карбонатов. Этот факт имеет важнейшее значение при отборе материала для анализа и должен учитываться при выводе заключений как об изотопном составе карбонатов, так и о температурных условиях, при которых они образовались. Воды открытых участков океанов на глубине от 200 до 1500 м имеют постоянный изотопный состав в пределах значений  $\delta = \pm 0,2\text{‰}$ .

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СКЕЛЕТНЫХ КАРБОНАТОВ СОВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЗМОВ

---

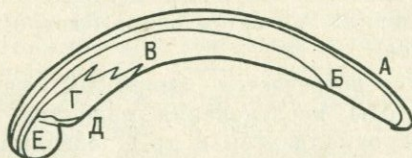
### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Все три изотопа кислорода находятся не только в воде, но и в кислородсодержащих минералах. Известны они также и в органических карбонатах. Наиболее распространенными кислородсодержащими органическими соединениями, образующимися в морских бассейнах, являются карбонаты кальция. Как и в воде, содержание  $O^{18}$  в органических карбонатах подвержено значительным колебаниям. В настоящей главе кратко рассмотрены основные факторы, определяющие распределение изотопов кислорода в органических карбонатах современных организмов. Без знания воздействия этих факторов на изотопный состав кислорода  $CaCO_3$  скелетов немыслима интерпретация ископаемого материала. Минеральная форма карбонатов и содержащиеся в них рассеянные элементы, по-видимому, не оказывают существенного влияния на содержание изотопов кислорода. Однако, как будет показано в дальнейшем, по минеральному составу, а также по содержанию магния и стронция в карбонатах можно проводить изучение тех же параметров физико-географических условий прошлых бассейнов (их температуру и соленость), которые исследуются и с помощью изотопного метода. Таким образом намечается возможность проводить параллельные определения палеогеографических параметров различными методами, что, несомненно, повышает достоверность получаемых результатов. Кроме того, по изменению концентраций магния и стронция в ископаемых карбонатах, по изменению минеральной субстанции этих карбонатов в процессе диагенеза можно подойти к оценке степени сохранности в них первичного изотопного состава кислорода. По указанным причинам в главу введен небольшой раздел о минеральном составе и о содержании магния и стронция в современных органических карбонатах.

### НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНОМ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ СКЕЛЕТНЫХ КАРБОНАТОВ

Скелеты беспозвоночных не представляют собой гомогенные образования: даже стенки раковинок фораминифер построены достаточно сложно. Раковина моллюсков состоит из нескольких

слоев. Помимо конхиолинового слоя-пленки — периостракума различаются эктостракум (внешний или призматический слой), образуемый краем мантии, эндостракум (внутренний слой, называемый также перламутровым, фарфоровидным или пластинчатым слоем), формируемый всей внешней поверхностью мантии; в местах прикрепления мускулов-замыкателей образуется еще один тонкий слой — миоостракум. Наиболее полно обычно развиты эктостракум и эндостракум. Могут появляться и дополнительные слои; отдельные слои замещаются другими или даже



Ф и г. 5. Сечение створки *Mytilus californianus*. По Додду (Dodd, 1966a, фиг. 2)

А — периостракум; Б — внешний призматический слой (кальцит); В — перламутровый слой (арAGONит); Г — внутренний призматический слой (кальцит); Д — участок, сложенный арагонитом; Е — макушечная часть (арAGONит). Слой Г хорошо развит у особей, живущих в относительно холодной воде, и сокращается вплоть до полного исчезновения у особей, обитающих в теплой воде

исчезают вовсе у особей одного и того же вида в зависимости от возраста, условий обитания и т. п. (фиг. 5). Все слои раковины, кроме необызвествленного периостракума, сложены карбонатами кальция.

### Минеральная форма скелетных карбонатов

Скелетные остатки большинства беспозвоночных животных сложены карбонатом кальция со следами фосфорнокислого кальция. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в них достигает 96—99,9% (Waszkowiak, 1962). Весьма важной, хотя и ничтожной по процентному содержанию (0,4—4%), составной частью скелетов является белковое вещество — конхиолин.

Карбонат кальция представлен в основном двумя полиморфными разновидностями, отличающимися друг от друга кристаллической структурой: арагонитом ромбической сингонии и кальцитом тригональной сингонии. Скелетный карбонат (например, раковин моллюсков) может быть представлен либо только арагонитом или кальцитом, либо может быть смешанного состава. Арагонит является малоустойчивой разновидностью  $\text{CaCO}_2$ , быстро (даже иногда еще до стадий диагенеза) переходящей в стабильный кальцит. Но при определенных условиях арагонит может сохраняться длительно. Известны, например, раковины ордовикских наутилоидей, в которых сохранился арагонит (Grandjean et al., 1964).

Кальцит обычно содержит значительные количества Mg: до 20 мол. % и более  $MgCO_3$ . Различают низкомагнезиальные (в которых не более 4 мол. %  $MgCO_3$ ) и высокомагнезиальные (с содержанием  $MgCO_3$  более 4%) кальциты (Chave, 1954, 1964). В арагоните содержание  $MgCO_3$  не превышает 1 мол. %.

В скелетных образованиях взрослых стадий развития некоторых организмов изредка встречаются шарообразные агрегаты гексагональной полиморфной разновидности  $CaCO_3$  — минерала фатерита. По-видимому, на ранних стадиях развития ряда беспозвоночных в их скелетах карбонат кальция образуется именно в виде этого минерала, но затем очень быстро переходит в иные формы (см. далее).

Крайне редко встречается аморфный карбонат кальция. Современные методы исследования вещества (дифрактометрия, электронный микроанализатор и др.) позволили открыть в скелетах некоторых организмов и некоторые другие кислородсодержащие минералы: брусит  $Mg(OH)_2$  — в скелетных остатках красных водорослей (Dodd, 1967), протодолomit ( $Ca_{0,57}Mg_{0,43}CO_3$ ) в аристотелевом фонаре морских ежей (Schroeder et al., 1969); барит ( $BaSO_4$ ), витерит ( $BaCO_3$ ), целестин ( $SrSO_4$ ) и стронцианит ( $SrCO_3$ ) в призматическом слое раковин мидий (Travis, 1968).

Скелетный карбонат кальция двустворок может быть почти чисто кальцитовым. Например,  $CaCO_3$  устриц используется при рентгеноскопических исследованиях в качестве эталона чистого кальцита. Однако даже в створках устриц имеются небольшие участки, а также непременно связка, которые сложены арагонитом (Stenzel, 1963). Связка у всех двустворок, очевидно, арагонитовая. Распространены формы, в раковинах которых присутствуют одновременно кальцит (обычно эктостракум, реже эндостракум) и арагонит (обычно эндостракум). Достаточно обычны чисто арагонитовые раковины. Представители одного и того же рода и даже вида, обитающие в различных условиях, могут иметь раковину различного состава. Например, у *Spondylus* Бермудских островов раковина арагонитовая, а у *Spondylus* о-вов Палау в Тихом океане — раковина кальцитовая (Chave, 1954). Кеннеди и его коллеги (Kennedy et al., 1969) подчеркивают, что минералогический состав раковин двустворок прежде всего подлежит генетическому контролю; контроль среды в целом имеет лишь второстепенное значение.

Среди гастропод большим распространением пользуются арагонитовые раковины, но раковины комбинированного арагонит-кальцитового состава нередки. Однако у этого класса моллюсков никогда не бывают чисто кальцитовые раковины.

Скелетные карбонаты современных головоногих моллюсков — раковины кораблика и спинулы, сепиона каракатиц — сложены арагонитом. Лишь раковина, образуемая самкой *Argonauta* для

вынашивания яиц, сложена кальцитом (Prenant, 1927; Chave, 1954). Скелетные остатки ископаемых головоногих — в основном арагонитовые, но у ряда представителей класса некоторые части скелета были сложены кальцитом. По данным Стели (Stehli, 1956), у верхнепалеозойских наутилоидей с арагонитовой раковиной камерные отложения некоторых родов были кальцитовыми. У мезозойских наутилоидей раковина арагонитовая, а ринхолиты кальцитовые, у аммоноидей — раковина арагонитовая, а аптихи кальцитовые, у белемнитов — роstr у большинства форм кальцитовый, а фрагмокон и проостракум — арагонитовые (Prenant, 1927; Hall, Kennedy, 1967). Скелетные образования мшанок могут быть кальцитовыми, арагонитовыми или смешанного состава (Schopf, Manheim, 1967, 1968). Скелеты кишечнополостных либо арагонитовые, либо кальцитовые; раковины планктонных фораминифер — кальцитовые, а бентосных — сложены высокомагнезиальным кальцитом или арагонитом, арагонит совершенно отсутствует в раковинах брахиопод, а также в скелетных образованиях иглокожих и губок (Chave, 1954). Однако дальнейшие исследования, вероятно, позволят установить (как это уже случилось, например, с устрицами) более сложную картину скелетной минералогии и этих групп. Так, появились сведения о наличии первично арагонитового скелета у палеозойских брахиопод (Jaanusson, 1966).

Сведения о минеральном сложении скелетов различных типов и классов беспозвоночных содержатся в работах Бергилда (Böggild, 1930); Чейва (Chave, 1954), Лоуэнштама (Lowenstam, 1960 и др.), Васковиака (Waskowiak, 1962), Додда (Dodd, 1967), Кеннеди и его коллег (Kennedy et al., 1969) и ряда других авторов.

### Отношение арагонит/кальцит

Изложенные в предыдущем разделе данные позволяют сделать вывод о том, что скелетная форма карбоната является показателем систематического положения организмов. Так, у иглокожих скелет только кальцитовый, а у головоногих моллюсков — только арагонитовый (за исключением кальцитовой раковины *Argonauta*). На этом общем фоне распределения основных полиморфных разностей  $\text{CaCO}_3$  действуют другие факторы, существенно меняющие отношение арагонит/кальцит даже у представителей одного вида.

Литература, посвященная проблеме отношения арагонит/кальцит, достаточно обширна (Chave, 1954, 1964; Lowenstam, 1954 а, б, в, 1960; Turekian, Armstrong, 1960, 1961; Stehli, Hower, 1961; Siegel, 1960; Hallam, Price, 1966; Kennedy, Hall, 1967; Hall, Kennedy, 1967; Waskowiak, 1962; Dodd, 1963, 1964, 1965, 1966<sub>а</sub>, 1967; Leutwein, Waskowiak, 1962; Деренс, 1967; Султанов, Исаев, 1968 и многие другие работы).

Исследованиями Лоуенштама (Lowenstam, 1954 а,б,в) и Додда (Dodd, 1963, 1964, 1965, 1966<sub>а</sub>) было показано, что одним из основных факторов, определяющим величину отношения арагонит/кальцит в раковинах мидий, является температура: при более высокой температуре это отношение больше, чем при более низкой. Результаты этих исследований более подробно рассмотрены в главе VI.

Васковиак (Waskowiak, 1962) обнаружил, что у мидий, обитающих в теплых водах, хорошо развит арагонитовый перламутровый слой, а кальцитовый призматический слой редуцирован.

Позитивная корреляция отношения арагонит/кальцит и температуры характерна и для многих других организмов.

Отмечается определенная связь этого отношения со стадиями развития организмов. Так, у устриц личиночные раковинки — арагонитовые, а взрослые раковины — кальцитовые (Stenzel, 1964). У молодых мидий минералогический состав раковин не коррелируется с температурными условиями, но после достижения определенной стадии развития подобная связь устанавливается (Dodd, 1965).

Отношение арагонит/кальцит, помимо температуры, зависит и от других факторов. В частности, содержание арагонита в раковинах мидий зависит от солености (Eisma, 1966). Исследованиями ряда авторов (Wilbur, 1964; Watabe, Wilbur, 1960; Hare, 1963; Kitano, Hood, 1965 и др.) установлено благоприятное влияние определенного набора составляющих органической матрицы образованию той или иной полиморфной разновидности  $\text{CaCO}_3$ .

### Содержание магния и стронция

Особенности распределения магния и стронция в скелетных карбонатах представляют большой интерес. Концентрации этих элементов зависят от ряда факторов: минеральной формы карбоната, уровня филогенетического развития организма и особенностей его физиологии, условий внешней среды (температуры, солености воды и т. п.).

Магний и стронций в скелетных карбонатах могут присутствовать в следующих формах: а) в качестве ионов-заместителей кальция кристаллической решетки арагонита и кальцита; б) адсорбироваться на поверхности кристаллов карбонатов; в) участвовать в образовании отдельных минералов; г) входить в состав органического вещества скелетов. Последние три формы нахождения этих элементов еще плохо изучены. Однако уже очевидно, что участие Mg и Sr в сложении органической матрицы и в образовании дополнительных минералов не сказывается существенно на их концентрациях в органогенных карбонатах. Несколько более существенные колебания содержания обоих элементов, по-видимому, происходят при процессах адсорбции. Наиболее

же значительные изменения концентрации Mg и Sr обусловлены их связью с минералогией скелетного вещества.

Выше уже приводились данные Чейва о низкомагнезиальных и высокомагнезиальных кальцитах с содержанием  $MgCO_3$  соответственно ниже 4 мол. % и от 4 до 20 мол. % (и даже выше у некоторых организмов); в аргоните содержание  $MgCO_3$  не превышает 1 мол. %. В арагоните содержание  $SrCO_3$  может достигать 1,3 мол. %, а в кальците оно обычно не превышает 0,4 мол. % (Bowen, 1966). Лоуенштам (Lowenstam, 1964 в) изучал распределение  $MgCO_3$  и  $SrCO_3$  в скелетах сосуществующих организмов (были исследованы двустворки, мшанки, Hydrozoa, Octocorallia, Polychaeta, Cirripedia). Оказалось что в подавляющем числе случаев арагонитовые скелетные остатки обогащены стронцием, а кальцитовые — магнием. Лоуенштам подтвердил данные предшествующих исследователей о том, что распределение этих двух элементов в первую очередь обусловлено кристаллохимией минералов скелета и в меньшей степени связано с другими причинами: температурой, физиологическими особенностями организмов и т. д., и т. п.

Различия в концентрациях магния и стронция объясняются тем, что относительно небольшой ион ( $0,6 \text{ \AA}$ )  $Mg^{++}$  более свободно замещает  $Ca^{++}$  ( $0,99 \text{ \AA}$ ) в кальцитовой решетке, которая изоструктурна с решеткой магнезита ( $MgCO_3$ ), чем в арагонитовой решетке. Более крупный ион ( $1,12 \text{ \AA}$ )  $Sr^{++}$ , наоборот, обычен, хотя и не постояен в арагонитовой решетке, которая изоструктурна со стронцианитом ( $SrCO_3$ ).

**Магний.** Возрастание содержания магния в современных органогенных карбонатах при движении из умеренного пояса к экватору было замечено Кларком и Веллером (Clarke, Wheeler, 1922), затем подтверждено А. П. Виноградовым (1937 и др.) и Чейвом (Chave, 1954; Chave, Schmalz, 1966). Согласно Чейву, содержание Mg в скелетных карбонатах определяется тремя основными факторами, которые здесь перечислены в порядке убывания их значимости: 1) минералогической формой карбоната (Mg связывается главным образом с кальцитом, но не с арагонитом), 2) температурой воды обитания (с повышением температуры возрастает концентрация Mg в карбонате) и 3) уровня филогенетического развития (чем выше организованы формы, тем меньше Mg в их скелете). Кроме того, концентрация магния зависит и от солености бассейна, стадии развития организма и т. п. Эти представления Чейва разделяются многими современными авторами (Bathurst, 1964<sub>a</sub> и др.). Возрастание концентрации магния с ростом температуры установлено у ряда современных форм, главным образом у моллюсков Лоуенштамом (Lowenstam, 1964 б, 1959, 1960, 1961 и др.). Его данные подтверждают представления Чейва о понижении содержания Mg с повышением степени филогенетического развития организмов (например, у водорослей и фораминифер магния больше, чем у членистоногих и иглокожих)

и о повышении концентрации Mg с повышением солености воды.

Позитивная связь между температурой и содержанием Mg отмечена для некоторых мшанок (Schopf, Manheim, 1967), современных и плейстоценовых моллюсков Японии (Nagasawa, 1966), современных, четвертичных и неогеновых моллюсков Азербайджана (Султанов, Халифа-Заде, 1969; Султанов и др., 1969б) и многих других групп организмов.

Менее определенные данные о позитивной связи температуры и содержания магния получены Лерманом (Lerman, 1965 а,б), который нашел, что в кальцевой раковине *Crassostrea virginica* концентрация магния нерегулярно связана с температурой, но тем не менее существуют «географические расы» этого вида. Додд (Dodd, 1965) нашел, что концентрация магния в кальцевом внешнем призматическом слое мидий растет с уменьшением солености и не проявляет заметной корреляции с температурой. По данным Пилкея и Говера (Pilkey, Hower, 1960), у морского ежа *Dendraster excentricus* («песчаный доллар») тихоокеанского побережья США содержание магния находится в прямой зависимости не только от температуры, но и от солености; различные виды иглокожих при одной и той же температуре могут откладывать существенно различные количества магния. По Веберу (Weber, 1969), генетический контроль накопления Mg скелетами иглокожих является ведущим, но условия среды обитания также существенны (и прежде всего температура воды обитания). Как и Пилкей и Говер, так и многие другие авторы (Султанов, Исаев, 1967; Waskowiak, 1962) связывают концентрации магния в скелетах с соленостью воды. По мнению Васковиака, зависимость концентрации магния от температуры в раковинах моллюсков требует дальнейшего изучения. Он нашел не очень ясную положительную зависимость между температурой и содержанием этого элемента лишь у некоторых устриц. По Васковиаку, значительно более велика роль в распределении Mg в органогенных карбонатах, с одной стороны, систематического контроля (по содержанию элемента различные таксономические группы резко отличаются друг от друга), а с другой — минеральной формы карбоната кальция. Так, в одном и том же экземпляре раковины некоторых митилид арагонитовый перламутровый слой может содержать в 10—30 раз больше магния по сравнению с кальциевым призматическим слоем.

Турекиан и Армстронг (Turekian, Armstrong, 1960) утверждают, что главным фактором, определяющим содержание магния в скелетах, является филогенетическое положение организмов; концентрация элемента в скелетах зависит также от его содержания в воде и в некоторой степени — от температуры воды обитания и минеральной формы скелетных карбонатов.

Электронный микроанализатор позволил Моберли (Moberly, 1968) установить, что в эктостракуме створок атлантического

гребешка *Pecten irradians*, сложенном низкомагнезиальным кальцитом, содержание магния понижается перед нерестом, когда темп роста раковины несколько снижается. Это происходит поздним летом и ранней осенью, т. е. в самое теплое время года. Содержание Mg вновь возрастает сразу же, как только восстанавливается быстрый темп роста раковины. Моберли полагает, что температура играет значительно меньшую роль в обогащении кальцита магнием по сравнению с темпом роста раковины, который определяется совместным воздействием температуры, освещенности, солености, поступления пищи, чередования репродукционных циклов. По Виземану (Wiseman, 1965), содержание магния в раковинах планктонных фораминифер Индийского океана определяется не только температурой, но и темпом их роста.

Несколько более подробно влияние темпа наращивания органических карбонатов на концентрации магния и стронция рассмотрено в конце подраздела «Стронций».

Стронций. Картина распределения стронция в скелетных карбонатах достаточно сложна. Основная роль в распределении стронция, как отмечалось выше, принадлежит кристаллохимии скелетных образований. Воздействие остальных факторов изменчиво. Так, если повышение температуры может привести к возрастанию содержания магния в скелетах, то концентрации стронция при этом могут как увеличиваться, так и уменьшаться. По Лерману (Lerman, 1965b), в кальците раковины *Crassostrea* атлантического берега Северной Америки концентрация стронция растет с повышением температуры, а также с увеличением отношения Sr/Ca воды обитания. У кальцитовых замковых брахиопод также отмечается позитивная корреляция стронция с температурой (Lowenstam, 1959, 1960, 1961). В арагонитовой раковине *Cardium* берегов Великобритании с повышением температуры содержание Sr, наоборот, уменьшается и не проявляет устойчивой корреляции с соленостью (Hallam, Price, 1968). Точно так же и в кальците скелета *Dendraster* содержание стронция уменьшается с повышением температуры (Pilkey, Hower, 1960). Концентрация этого элемента с ростом температуры возрастает в кальцитовом внешнем призматическом слое и одновременно уменьшается в арагонитовом перламутровом слое раковин тихоокеанских мидий берегов США (Dodd, 1965, 1966a).

Одум (Odum, 1951, 1957) полагает, что температура не играет существенной роли в формировании стронциевой составляющей органических карбонатов — значительно более важную роль в этом процессе играет отношение Sr/Ca воды обитания. По Турекяну (Turekian, 1955), концентрация Sr определяется в значительной мере соленостью. У каспийских моллюсков содержание стронция не зависит от изменения солености (Султанов, Исаев, 1967). По Васковиаку (Waskowiak, 1962), количество стронция не меняется с изменением температуры, но отмечается обогаще-

ние элементом арагонитового перламутрового слоя *Pinna* и *Mytilus* по сравнению с кальцитовой частью раковины. Данные Васковиака о влиянии температуры на содержание стронция подтверждают выводы Одума (Odum, 1951), Кальпа и его сотрудников (Kulp et al., 1952).

По-видимому, достаточно велико воздействие таксономического и физиологического контроля на процесс формирования концентрации стронция. Было установлено, что в арагонитовых скелетах организмов, принадлежащих различным группам, содержание стронция различно. Причем оказывается, что у организмов более высокоорганизованных стронция меньше по сравнению с организмами менее высокоорганизованными (Thompson, Chow, 1955; Odum, 1951, 1957; Turekian, Armstrong, 1960; Lowenstam, 1963, 1964 б). Одум это явление объясняет более эффективной деятельностью циркуляционной системы у высокоорганизованных организмов и изоляцией у них поверхности кальцификации от контакта с водой. По Лоуенштаму, отношение Sr/Ca в арагоните двустворчатых, брюхоногих и головоногих моллюсков ниже, чем в арагоните примитивных моллюсков *Polysiphonophora* и других низкоорганизованных форм. Это он связывает с физиологическими особенностями организмов.

Одним из возможных процессов физиологического контроля концентраций магния и стронция, по-видимому, является темп наращивания скелетных карбонатов. Выше приводились данные Моберли о зависимости концентраций магния от темпа роста карбонатов. Подобные же данные имеются и по стронцию. Шван (Swan, 1956) полагает, что чем быстрее темп роста, тем ниже содержание стронция: у медленно растущих форм, следовательно, обладающих более толстыми скелетными образованиями, содержание Sr выше, чем у быстрорастущих организмов. Ряд авторов (Nelson, 1963; Pilkey, Goodell, 1963) подтверждает эти заключения. По Додду (Dodd, 1967), быстрая скорость наращивания скелетных карбонатов должна приводить к появлению высокой пропорции Sr/Ca у форм, неблагоприятно относящихся к стронцию, и наоборот — к низкой пропорции Sr/Ca у тех организмов, которые благоприятно относятся к стронцию. Так как все организмы более благоприятно относятся к кальцию по сравнению с магнием, то быстрый темп их роста должен привести к возрастанию отношения Mg/Ca в их скелетах. Моберли, как было сказано выше, также связывает более высокие концентрации магния с периодами быстрого роста раковин.

Пилкей и Говер (Pilkey, Hower, 1960) установили различия в составе Mg и Sr игл и панциря, а также различных участков панциря морского ежа *Dendraster excentricus*. По их данным, содержание  $MgCO_3$  возрастает примерно на 0,5% при повышении температуры на  $10^\circ$ , а отношение Sr/Ca уменьшается. Так как иглокожие растут быстрее в теплой воде, а их скелеты толще и тяжелее в холодной воде, то, применяя тезис Швана, следует

предположить, что в теплой воде накапливается меньше стронция, чем в холодной. Как полагает Моберли, результаты Пилкея и Говера по магнию скорее следует связывать с локальными вариациями темпа роста различных участков скелета, а не с действием температуры.

Галлам и Прайс (Hallam, Price, 1968) не подтверждают вывод Швана, Пилкея и Гуделла о связи концентрации стронция с темпом роста. В раковинах кардиумов содержание стронция не зависит от скорости наращивания скелетного  $\text{CaCO}_3$ . Уменьшение содержания Sr с повышением температуры во внешнем слое кардиумов (см. выше), возможно, связано с возрастанием скорости метаболических процессов, что приводит к более интенсивному выносу из организма рассеянных элементов. Это предположение согласуется с концепцией Лоуенштама (Lowenstam, 1963, 1964 б) о возможности образования относительно чисто кальцитовых скелетов при интенсификации биохимических процессов.

Как видно, зависимость содержания стронция и магния от темпа роста органогенных карбонатов еще плохо изучена, а имеющиеся сведения достаточно противоречивы, но существенное воздействие, которое может оказывать этот фактор на накопление рассеянных элементов, несомненно. Можно согласиться с Доддом (Dodd, 1966а, 1967) о сложности выяснения закономерностей воздействия темпа роста на концентрацию элементов, ибо сам этот темп зависит от многих факторов.

В ряде случаев пока вообще не удастся выявить основной фактор, обуславливающий особенности распределения стронция в органогенных карбонатах. Так, например, установлено, что содержание Sr в скелетах некоторых мшанок обычно выше, чем это следовало бы из условий равновесного осаждения из воды обитания; это явление предположительно связано с влиянием аминокислот и других органических веществ скелета мшанок (Schopf, Mannheim, 1967).

Прайс и Галлам (Price, Hallam, 1967) установили, что в раковине кораблика и в сепионе каракатицы, сложенных целиком из арагонита, концентрация стронция различна в различных слоях скелета одной и той же особи. В раковине кораблика наблюдается определенная цикличность в накоплении стронция, однако, не связанная с сезонными изменениями температуры. Отсутствие связи между минеральным составом скелета и концентрацией стронция была установлена теми же авторами (Hallam, Price, 1968) еще на одном объекте. По их наблюдениям, содержание Sr внутреннего слоя особей *Cardium edule*, обитающих у берегов Великобритании, значительно выше, чем внешнего. Нет определенной зависимости между соленостью и концентрацией Sr, намечается негативная связь между температурой и содержанием Sr (чем выше температура, тем меньше Sr) и отсутствует минералогический контроль, так как оба слоя раковины кардиумов сложены арагонитом. По-видимому, подобное распределение стронция на

фоне одинакового минерального состава, открытое Галламом и Прайсом у головоногих и у кардиумов, связано с какими-то особенностями жизнедеятельности организмов.

Отношение арагонит/кальцит, а также распределение магния и стронция в органических карбонатах находятся под совместным контролем многих одновременно действующих причин. И часто выделить ведущую причину не так-то просто. Можно согласиться с Доддом (Dodd, 19666), который противоречивые результаты, опубликованные в литературе о минеральной форме  $\text{CaCO}_3$  раковин моллюсков и о концентрациях рассеянных элементов, связывает с тем, что различные моллюски различно реагируют на изменения температуры и солености. Биохимическая сторона проблемы минерального и химического состава скелетных карбонатов все еще изучена недостаточно.

### **ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ**

Отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  карбоната кальция скелетных образований зависит от совместного действия ряда причин: температуры среды обитания, изотопного состава кислорода воды обитания, биологических особенностей организмов.

#### **Температура воды**

Распределение  $\text{O}^{18}$  между водой и карбонатом зависит от температуры. В воде, когда карбонат находится в форме кислого углекислого кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , происходит изотопный обмен его кислорода с кислородом воды. При потере углекислоты образуется малорастворимый карбонат  $\text{CaCO}_3$ , который выделяется из раствора в виде минералов арагонита или кальцита. Кислород этих минералов в крайне незначительной степени обменивается с кислородом воды. Иными словами, они сохраняют приобретенный изотопный состав, зависящий от температуры воды, из которой происходило осаждение.

Изотопный состав кислорода минералов уравнивается с изотопным составом воды, из которой эти минералы были изъяты организмами. Чем выше температура, тем больше обмен между кислородом того и другого компонента и тем менее обогащенным оказывается кислород карбоната относительно кислорода воды. Юри (Urey, 1947) теоретически рассчитал константы равновесия обмена изотопов карбонатов с водой для нескольких температур (см. табл. 12).

В природе превращение  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в нерастворимый карбонат  $\text{CaCO}_3$  может происходить как неорганическим путем, вследствие потери углекислоты, так и чаще под влиянием биохимических

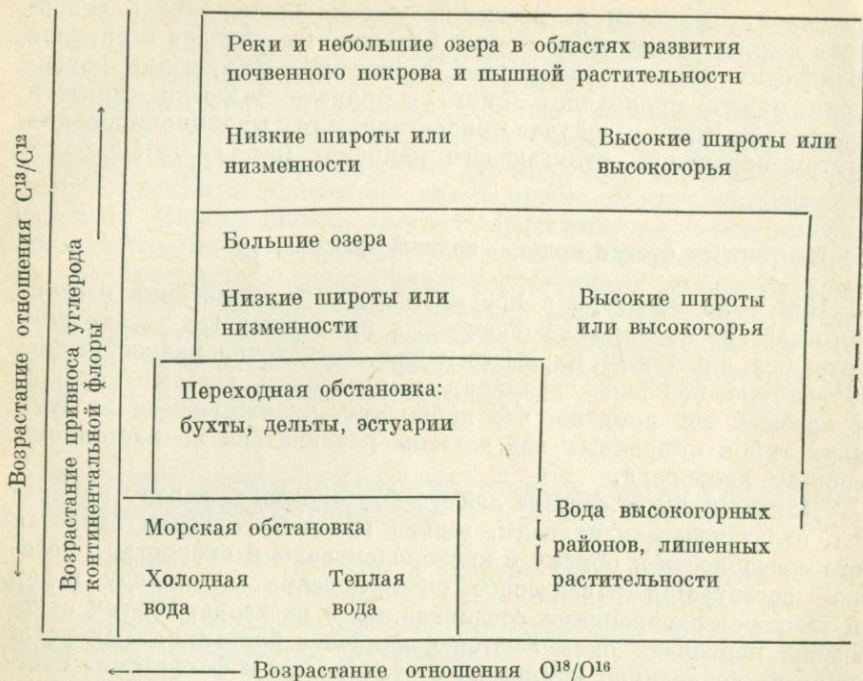
процессов. При этом не всегда отложение происходит в равновесии с кислородом воды, хотя в большинстве случаев в природе происходит именно равновесное осаждение. Нарушение равновесия может происходить или в случае большой скорости осаждения, или в случае биологического фракционирования внутри организма, отлагающего карбонат (см. далее).

### Изотопный состав воды — водный фон

Как было показано в предыдущей главе, колебания изотопного состава кислорода современных природных вод весьма значительны, а причины, их вызывающие, достаточно разнообразны. Вследствие большого различия в изотопном составе морских и пресных вод понятно, что карбонаты, отложившиеся из этих двух типов природных вод, должны различаться по изотопному составу кислорода.

Для изотопного состава любого кислородсодержащего минерала, отлагающегося из воды, весьма важным условием является его способность к обмену с кислородом воды и скорость, с которой достигается равновесное распределение  $O^{18}$  между водой и кислородсодержащими соединениями в растворе. В этом отношении карбонаты оказываются в наиболее благоприятных условиях по сравнению, например, с сульфатами и фосфатами. Растворимые карбонатные соединения, и, в частности,  $Ca(HCO_3)_2$ , способны довольно быстро обмениваться с кислородом воды. Весьма существенным условием при осаждении минерала является равновесность, которая определяется, с одной стороны, быстротой установления равновесия в растворе, а, с другой, медленностью перехода соединения в нерастворимое состояние. При этих условиях сохраняется равновесное соотношение с кислородом воды. Таким образом, кислород воды, который значительно преобладает над количеством кислорода минерала, является как бы «фоном», определяющим изотопный состав выделившегося твердого соединения, в интересующем нас случае карбоната.

«Водный фон» — состав изотопов кислорода воды, обусловленный воздействием всех факторов, — помимо температуры, определяет концентрацию  $O^{18}$  в органических карбонатах. Поэтому при одной и той же температуре, но в воде различного состава — значение  $\delta O^{18}$  в органических карбонатах будет различным. Наиболее отчетливо влияние водного фона на изотопный состав кислорода скелетных карбонатов морских организмов сказывается в прибрежных зонах, в которых резко на соседних участках изменяется изотопный состав воды как вследствие испарения, так и в результате притока речных вод. Ллойд (Lloyd, 1960, 1964) на примере современных моллюсков Флоридского залива показал, что изотопный состав воды отдельных участков залива и соот-



Ф и г. 6. Схема, показывающая зависимость отношений  $O^{18}/O^{16}$  и  $C^{13}/C^{12}$  в раковинах моллюсков от условий обитания. По Кейту, Андерсону и Эйхлеру (Keith, Anderson, Eichler, 1964, фиг. 7)

ветственно обитающих там моллюсков зависит от 1) смешения вод залива с водами океана, 2) испарения воды, 3) внесения пресных вод. Был обнаружен резкий контраст в отношении  $O^{18}/O^{16}$  у моллюсков внутренних и внешних участков залива при отсутствии температурных различий.

Установлены некоторые изменения  $\delta O^{18}$  и очень резкие колебания значения  $\delta C^{13}$  в различных органических карбонатах рифовых зон (Weber, 19676; Weber, Woodhead, 1969). По Кейту и Паркеру (Keith, Parker, 1965), влияние температуры на концентрацию  $O^{18}$  в раковинах моллюсков прибрежий маскируется воздействием более энергичного фактора: колебаниями водного фона, обусловленными процессами испарения и опреснения.

Резкое различие изотопного состава морских и пресных вод (см. главу II), естественно, обуславливает и столь же резкие различия в значениях  $\delta O^{18}$  скелетных карбонатов морских и континентальных организмов. Моллюски, обитающие в озерах и реках, характеризуются резко выраженным дефицитом  $O^{18}$  в  $CaCO_3$  их раковин (фиг. 6). Как установили Кейт и другие

(Keith et al., 1964), обеднение  $O^{18}$  в дождевых и поверхностных водах при переходе из умеренных в высокие широты (см. ранее) отражается и на отношении  $O^{18}/O^{16}$  пресноводных гастропод и пелеципод.

Специальные исследования характера накопления  $O^{18}$  в раковинах пресноводных моллюсков отсутствуют. Есть основания полагать, что может быть достигнуто изотопное уравнивание с водой обитания (Stuiver, 1970). Так, например, в раковине *Elliptio* (одно из озер штата Коннектикут)  $\delta = -6,7\text{‰}$  по отношению к PDB, среднее значение  $\delta$  воды  $-7,5\text{‰}$  по отношению к SMOW; средняя  $T$   $14^\circ C$ , рассчитанная по полученным цифрам, близка к реальным значениям. Раковины различных брюхоногих и двустворок, росших в одном месте, проявляют лишь небольшие колебания в содержании  $O^{18}$ . Отношение  $O^{18}/O^{16}$  в  $CaCO_3$  раковин *Amnicola limosa*, *Valvata fricarinata*, *Gyraulus parvus*, *Pisidium*, *Stagnicola emarginate*, *Physa*, собранных в июле 1968 г. в оз. Гурон, изменялось лишь в пределах  $0,7\text{‰}$ . Колебания концентраций  $C^{13}$  для тех же раковин  $4\text{‰}$ , что связано с воздействием реакции фотосинтеза. Вообще содержание  $C^{13}$ , по Стьюверу, подвержено воздействию факторов, не связанных с температурой, в значительно более широких пределах, чем содержание  $O^{18}$ . Поэтому содержание  $C^{13}$  в пресноводных карбонатах, по его мнению, менее пригодно в качестве палеоклиматического индикатора по сравнению с  $O^{18}$ .

### Биологические особенности организмов

Отношение изотопов кислорода скелетных карбонатов различных организмов, принадлежащих одному биоценозу, — следовательно, обитающих при одной и той же температуре и в воде одного и того же изотопного состава, — может быть различным. Мало того, у одной и той же особи некоторых организмов значение  $\delta O^{18}$  может быть различным в различных частях скелета. Почти все моллюски, брахиоподы, серпулиды, многие фораминиферы накапливают  $O^{18}/O^{16}$  в равновесии с окружающей водой. Подобное же отношение регистрируется и синхронно осаждаемым хомогенным  $CaCO_3$ . Это проверено экспериментально. По значениям  $\delta O^{18}$ , получаемым по  $CaCO_3$  скелетов многих моллюсков и других упомянутых групп, рассчитанные значения температур, как правило, соответствуют действительно наблюдаемым. Однако при определенных условиях изотопное равновесие может быть нарушено даже моллюсками (см. далее). Отмечаются случаи неравновесного накопления  $O^{18}$  фораминиферами. Так, по Дюплесси и другим (Duplessy, Lalou, Vinot, 1970a), раковины различных видов донных фораминифер одного и того же пункта Северной Атлантики характеризуются разным изотопным составом кислорода: у *Uvigerina mediterranea*  $\delta = +4,16\text{‰}$ , у *Cibicides pseudo-*

*ungerianus* + 3,40‰, у *Quinqueloculina* sp. и *Pyrgo* sp. + 3,24‰. Рассчитанные значения «температур» по различным видам изменяются от 4,4 до 6,6° С, тогда как действительные донные Т места сбора 2,8—3,2° С. Накопление  $O^{18}$  карбонатами раковин фораминифер не в равновесии с изотопным составом кислорода водой упомянутые исследователи объясняют различным темпом фракционирования изотопов кислорода в процессе метаболизма различными видами фораминифер.

В  $CaCO_3$  скелетов кораллов и водорослей изотопное равновесие обычно вообще не устанавливается (Keith, Weber, 1965). У некоторых кораллов изотопное равновесие не достигается вследствие их симбиоза с одноклеточными организмами *Zooxanthellae*, выделяющими  $O_2$  (Emiliani, 1955a).

Кальцит иглокожих резко отличается от карбонатов многих других организмов обеднением тяжелыми изотопами углерода и кислорода. Различные участки скелета иглокожих (например, иглы и панцирь морских ежей) характеризуются различными концентрациями  $O^{18}$  и  $C^{13}$  (см. главу IV). Происходит фракционирование изотопов в результате каких-то особенностей биологии организмов, или, как пишут зарубежные авторы, вследствие действия «vital effect'a». Поэтому рассчитанные значения температур по  $\delta O^{18}$  иглокожих, как правило, не отвечают реальным температурам. Однако в некоторых случаях и иглокожие формируют изотопный состав кислорода в равновесии с водой обитания. Например, Лонжинелла и Тольятти (Longinelli, Togliatti, 1962) определили по некоторым морским ежам побережья Ньюфаундленда такие же значения температур, как и по живущим совместно с морскими ежами моллюскам.

Очевидно, характер отношения  $O^{18}/O^{16}$  (равновесное или неравновесное с водой) скелегных карбонатов определяется самыми ранними стадиями процесса кальцификации — образования скелета.

Н. М. Страхов (1951, стр. 66), ссылаясь на сводную работу Пиа (Pia, 1933), отмечает, что до сих пор еще неясен ход физиологических процессов, приводящих к образованию органических карбонатов. И ныне, хотя за последние десятилетия сделано очень многое, до конца этот процесс не расшифрован.

У моллюсков раковина образуется клетками эпителия мантии (Bevelander, Benzer, 1948, Bevelander, 1953; Waskowiak, 1962; Wilbur, 1964; Чельцова, 1969, и др.). По Майеру (Mayer, 1930) и Робертсону (Robertson, 1941) в результате секреторной деятельности мантии возникают коллоиды, из которых кристаллизуется в виде глобул фатерит. Фатерит крайне быстро переходит в арагонит. Поэтому фатерит обычно отсутствует в раковинах взрослых моллюсков. По Бевеландеру и Бензеру (1948), мантия образует волокнистую конхиолиновую пленку, в которой возникают мелкие гранулы, состоящие из фосфата кальция. Затем эти гранулы растут и превращаются в призмочки кальцита, окруженные

тонкой органической пленкой. Как протекает переход фосфата кальция в карбонат кальция—неясно. По мнению Бевеландера и Бензера, в этом процессе, по-видимому, решающая роль принадлежит ферментам. В более поздней работе Бевеландер (1953) говорит о возникновении многочисленных кристаллов карбоната кальция, но не фосфата кальция внутри мантии. Леутвейн и Васковиак (Leutwein, Waskowiak, 1962) на основе того факта, что концентрации Mg, Sr и ряда других элементов резко различны в арагонитовом перламутровом слое и кальцитовом призматическом слое раковины мидии, отрицают возможность образования на ранних стадиях формирования раковины фактерита или аморфного геля. Как у мидии, так и у других морских моллюсков, по Леутвейну и Васковиаку, арагонит и кальцит раковин образуются сразу в кристаллической форме, без какой-либо промежуточной стадии.

Полиморфная форма карбоната кальция скелета, как установлено исследованиями многих авторов (Watabe, Wilbur, 1960; Wilbur, 1964; Glimcher, 1960; Hare, 1963; Kitano, Hood, 1965; Matheja, Degens, 1968 и др.), определяется характером органической матрицы.

Крайне важен вопрос об источниках тех веществ, из которых формируются карбонаты скелетов. Последние могут образовываться из растворенных в воде как неорганических, так и органических веществ; предполагается, что углекислота, выделяющаяся при метаболических процессах, происходящих в организме, играет существенную роль в образовании карбонатов (Johnson et al., 1964).

Равновесное накопление  $O^{18}$  устанавливается на ранней стадии аккумуляции карбонатов. На этой стадии формирующиеся призмы и волокна карбонатов не так плотно «запакованы» в органическую матрицу, как на последующих стадиях. Все это обеспечивает установление обмена кислорода образующегося карбоната и окружающей воды. Содержание  $O^{18}$  карбонатов, очевидно, будет различным у форм, у которых экстрапаллиальная жидкость (жидкость, заполняющая пространство между мантией и внутренней поверхностью раковины) прямо обменивается с окружающей водой и у тех, у которых подобного обмена нет. Различные условия обмена устанавливаются в пределах одной раковины дупликации для карбонатов, формируемых всей поверхностью мантии, и для карбонатов, которые образуются краем мантии. Последние накапливаются в условиях, отвечающих равновесным.

В главе IV приведены данные о сезонных изменениях значения  $\delta O^{18}$  в кальците эктостракума гребешка Свифта. Кальцит эндостракума характеризуется несколько иным изотопным составом. Если в кальците эктостракума  $\delta$  изменяется от +1,98 до -2,00‰ (что соответствует изменениям рассчитанных значений температуры от 5,8 до 23,3°), то в  $CaCO_3$  эндостракума того же экземпляра (см. табл. 11; фиг. 12) колебания  $\delta$  более сглажены —

от +1,02 до -0,16‰. Подобные различия можно объяснить тем, что кальцит эктостракума, выделяемый складками края мантии, непрерывно и непосредственно контактирует с окружающей водой, что обеспечивает установление равновесного изотопного обмена. Что касается CaCO<sub>3</sub> эндостракума, образуемого всей поверхностью мантии в глубине раковины, то в этом случае, при отсутствии прямого обмена с водой, изотопное равновесие не устанавливается.

Кейт, Андерсон и Эйхлер (Keith, Anderson and Eichler, 1964) также раздельно определяли  $\delta$  внутреннего и внешнего слоев некоторых двустворок побережий Мексики и США (лишь один экземпляр мидии происходит из Гудзона залива). Если пробы из внутреннего и внешнего слоев отбирались в соответствии со стадиями нарастания, то полученные ими данные свидетельствуют о том, что у *Spondylus*, *Chama*, *Tivela*, *Ostrea* эктостракум обеднен O<sup>18</sup> по сравнению с эндостракумом. Следовательно, рассчитанные температуры по нему будут выше, чем по внутреннему слою. Внешний слой створок *Atrina* и *Mytilus*, по их данным, наоборот, содержит больше O<sup>18</sup> по сравнению с внутренним. В этом случае рассчитанные температуры по внутреннему слою будут выше, чем по внешнему, т. е. внутри тела моллюска температура выше температуры окружающей среды. Фракционирование изотопов кислорода различными слоями раковины зарегистрировано и у ископаемых двустворок (Tourtelot, Rye, 1969). Несомненно, значительная роль в появлении различий  $\delta$  внутреннего и внешнего слоев раковин двустворок принадлежит различной степени изотопного равновесия, достигаемой CaCO<sub>3</sub> внутреннего и внешнего слоев со средой обитания. Изотопный состав кислорода внутреннего слоя не накапливается в равновесии с изотопным составом воды. Поэтому и арагонит связки гребешка обогащен O<sup>18</sup> (см. табл. 11, фиг. 12). По данным Кейта и его коллег (1964), связки раковин *Ostrea*, *Mytilus* и *Tivela* также обогащены O<sup>18</sup> по сравнению с остальной раковиной. Как мы полагаем, изотопный состав кислорода эктостракума значительно полнее (по сравнению с эндостракумом) отражает изотопный состав кислорода окружающей воды (Найдин и др., 1970; Садыхова и др., 1971).

Установление изотопного равновесия контролируется характером метаболических процессов:  $\delta$ O<sup>18</sup> внешнего слоя раковины гребешка в определенные моменты перестает зависеть от изотопного состава кислорода окружающей воды. Эти моменты регистрируются значительным обеднением эктостракума тяжелым изотопом кислорода, что приводит к получению недостоверно высоких рассчитанных значений температуры (пробы 9, 15, 20; см. табл. 11, фиг. 12). Это свидетельствует о нарушении изотопного равновесия. Кальцификация (это ведь тоже метаболический процесс) зависит от температуры, т. е. повышение T увеличивает скорость ионного обмена. У некоторых мидий обызвествление

Таблица 10

Данные определения сезонных колебаний  $\delta O^{18}$  и T в раковине *Crenomytilus grayanus* (Dunker).  
Экз. № 103, Японское море, залив Петра Великого

№ пробы (см. фиг. 9)	$\delta$ , ‰	T°, C	Примечания	
1	+0,5 <sub>3</sub>	12,3	Четные №№ — пробы, отобранные из узких колец, нечетные — из широких колец нарастания	
2	+0,3 <sub>3</sub>	12,9		
3	+0,2 <sub>5</sub>	13,5		
4	+0,2 <sub>4</sub>	13,6		
5	+1,3 <sub>3</sub>	8,8		
6	+1,6 <sub>2</sub>	7,5		
7	+0,3 <sub>1</sub>	13,2		
8	+2,6 <sub>9</sub>	2,8		
9	+0,3 <sub>5</sub>	13,1		
10	+1,8 <sub>0</sub>	6,7		№ 11 — среднее из двух определений
11	+0,6 <sub>7</sub>	11,7		
12	+1,6 <sub>7</sub>	7,1		
13	+0,4 <sub>8</sub>	12,5		
14	+2,3 <sub>9</sub>	4,1		
15	+0,3 <sub>8</sub>	12,9		
16	+1,7 <sub>6</sub>	6,9		
17	+0,1 <sub>4</sub>	14,0		
18	+1,4 <sub>2</sub>	8,4		
19	-0,0 <sub>3</sub>	14,7		
20	+1,9 <sub>3</sub>	6,2		
21	+0,5 <sub>0</sub>	12,0		
22	+1,1 <sub>7</sub>	9,5		
23	0,0 <sub>0</sub>	14,6		
24	+0,6 <sub>7</sub>	11,7		
25	-0,4 <sub>8</sub>	16,7		
26	-1,1 <sub>8</sub>	19,8	№ 26 — кольцо повреждено, нормальный рост был нарушен	
27	-0,0 <sub>8</sub>	14,9	Кольца № 27 и № 29, вероятно, образовались в разные сезоны (два лета)	
28	-0,0 <sub>6</sub>	14,9	Кольцо № 28 очень узкое (возможна ошибка при отборе пробы)	
29	0,0 <sub>0</sub>	14,6		

раковин происходит при температурах почти предельных для жизнедеятельности моллюска (Malone, Dodd, 1967). От темпа наращивания  $CaCO_3$  раковины, вероятно, зависит величина отношения  $O^{18}/O^{16}$  (см. сведения о росте раковины гребешка Свифта в главе IV). Надо полагать, что при достижении определенного температурного рубежа у моллюсков течение обменных процессов и прежде всего процессы дыхания и выделения протекают с нарушением изотопного равновесия, сложившегося при более низких температурах.

Таблица 11

Данные определения сезонных колебаний  $\delta O^{18}$  и T в раковине *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi).

Экз № 69, Японское море, залив Петра Великого

Внешний слой створки			Внутренний слой створки		
№ пробы (см. фиг. 12)	$\delta$ , ‰	T, °C	№ пробы *	$\delta$ , ‰	T, °C
1	-1,0 <sub>4</sub>	19,4	0	+1,1 <sub>2</sub>	9,6
2		15,0			
3	-1,7 <sub>0</sub>	21,9	3'	+0,2 <sub>6</sub>	13,4
4	0,0 <sub>0</sub>	14,5			
5	+0,1 <sub>0</sub>	14,1			
6	+0,3 <sub>9</sub>	12,8	6'	+0,9 <sub>7</sub>	10,3
7	+0,9 <sub>0</sub>	10,6			
8	-0,8 <sub>0</sub>	18,0	8'	+0,7 <sub>2</sub>	11,3
9	-2,0 <sub>0</sub>	23,3	9'	+0,2 <sub>8</sub>	13,3
10	-0,9 <sub>1</sub>	18,5			
11	+0,5 <sub>4</sub>	12,1			
12	+0,4 <sub>9</sub>	12,4			
13	+1,8 <sub>0</sub>	6,6	13'	0,0 <sub>0</sub>	14,5
14	-0,7 <sub>3</sub>	17,7	14'—15'	+0,0 <sub>8</sub>	14,2
15	-2,4 <sub>0</sub>	25,0			
16	+0,6 <sub>1</sub>	11,8	16'	+1,0 <sub>2</sub>	10,0
17	+1,4 <sub>9</sub>	8,0	17'	-0,1 <sub>6</sub>	15,2
18	+0,8 <sub>6</sub>	10,7	18'	+0,8 <sub>0</sub>	11,0
19	-1,0 <sub>8</sub>	19,2	19'	+0,7 <sub>0</sub>	11,5
20	-2,0 <sub>0</sub>	23,3			
21	+0,2 <sub>6</sub>	13,3	21'	+0,9 <sub>2</sub>	10,6
22	+1,7 <sub>5</sub>	6,8			
23	+1,9 <sub>3</sub>	5,8	23'	+0,2 <sub>9</sub>	13,3
24	+0,3 <sub>3</sub>	13,1	24'—25'	+0,8 <sub>1</sub>	10,9
25	+0,9 <sub>5</sub>	10,3			
26	+1,5 <sub>7</sub>	7,6	26'	+0,0 <sub>3</sub>	14,3

\* Проба № 0 — связка; места отбора проб №№ 3'—26' лишь топографически отвечают участкам отбора проб из внешнего слоя.

Изотопное равновесие нарушается также при повреждениях раковины. Так, по карбонату кальция, накопленному экстраскустивному или естественного) раковины, получены резкие скачки в значениях  $\delta O^{18}$  (см. табл. 10). Это явление, вероятно, в известной мере может быть объяснено тем, что на «залечивание» повреждения поступает  $CaCO_3$  не только из внешней среды, но частично также мобилизуется накопленный ранее раковинной карбонат кальция.

Вообще говоря, роль упомянутых двух процессов весьма велика в установлении изотопного обмена. Выделяемая организмами углекислота обеднена изотопами  $O^{18}$  и  $C^{13}$  (Weber, 1967a, 1968). У организмов с хорошо развитой дыхательной системой (моллюски и др.) быстро достигается изотопное равновесие. У иглокожих, обладающих примитивной дыхательной системой, легкие изотопы  $C^{12}$  и  $O^{16}$  задерживаются. Этим Вебер объясняет значительное обеднение тяжелыми изотопами углерода и кислорода скелетов иглокожих. Поэтому-то у морских ежей иглы — далекие от процессов дыхания — накапливают кислород в количествах, близких к изотопному составу окружающей воды.

Особенности жизнедеятельности организмов, как видно, могут существенно изменять изотопные концентрации в органогенных карбонатах. Физиология дыхания и других обменных процессов у организмов различного систематического положения различны. Следовательно, различия изотопного состава органических карбонатов находятся и под генетическим контролем. Однако необходимо иметь в виду, что даже у одного и того же вида — эврифациального по своему характеру — физиологические отправления протекают различно в зависимости от условий обитания, и это отражается на изотопном составе кислорода скелета. Так, значения  $\delta O^{18}$ , получаемые по мидиям, обитающим в приливной зоне, резко отличны от  $\delta$  мидий, не подвергающимся осушке. Это и понятно, так как наращивание их раковин осуществляется различно. Контакт с воздухом у особей, обитающих на осушке, резко изменяет состав изотопов их карбонатов (атмосферный кислород богат изотопом  $O^{18}$  примерно на 2%) и т. д.

Иногда трудно установить, с чем же связаны различия изотопного состава кислорода различных групп организмов. Так, известно, что гастроподы несколько обогащены  $O^{18}$  по сравнению с сосуществующими пелециподами (Keith et al., 1964; Devereux, 1967a). Вот данные Кейта и его коллег об изотопном составе трех сообществ ( $\delta_{\text{ср}}^0/_{\text{оо}}$ ):

	Гастроподы	Пелециподы
1 сообщество	-2,16	-2,71
2 сообщество	-1,95	-2,40
3 сообщество	-0,72	-1,04

Подобные различия можно объяснить различными сезонными интервалами наращивания раковины представителей этих двух классов (Epstein, Lowenstam, 1953). Но, может быть, причина в особенностях жизнедеятельности тех и других. Может быть и еще одно (правда, мало вероятное) объяснение: концентрация  $O^{18}$  различна в арагонитовых и кальцитовых скелетах. Первые, как известно, преимущественно характерны для гастропод, а кальцитовые скелеты и скелеты смешанного состава в основном характерны для пелеципод.

Характер накопления  $O^{18}$  современными организмами, обладающими внутренним скелетом (в частности, внутренне раковиными головоногими моллюсками), еще плохо известен. По имеющимся данным, в раковине сепии отношение  $O^{18}/O^{16}$  формируется в равновесии с изотопным составом кислорода воды (Lowenstam, Epstein, 1954).

### Минеральный и химический состав карбонатов. Органическое вещество карбонатов

Юри и его коллеги (Urey et al., 1951) не исключают возможное влияние на содержание  $O^{18}$  в органогенных карбонатах их минеральной формы. По их мнению, дело не столько в том, что может различаться изотопный состав кислорода синхронных кальцита и арагонита (как они полагают, подобные различия не могут быть значительными), а в том, что при подготовке пробы для анализа арагонит может превращаться в кальцит и при этом может изменяться эффект фракционирования при выделении  $CO_2$  фосфорной кислотой\*.

Различия изотопного состава кислорода кальцита и арагонита сосуществующих организмов вероятны, но, если они и есть, то очень невелики. Выше было высказано предположение о том, что некоторое обогащение тяжелым изотопом кислорода гастропод, по сравнению с двустворками, связано с различиями минерального состава раковин этих моллюсков. Однако это предположение требует проверки.

Точно так же кальцитовые и арагонитовые слои одной и той же раковины (например, двустворки) вряд ли существенно отличаются своим изотопным составом. Кейт и его соавторы (Keith et al., 1964) не нашли какой-либо зависимости между минеральной формой (арагонит и кальцит) слоев раковины двустворок и характерным для них составом изотопов  $O$  и  $C$ . Лишь в арагонитовой связке  $\delta O^{18}$  в среднем на  $0,5\text{‰}$ , а  $\delta C^{13}$  на  $1,0\text{‰}$  выше соответствующих значений  $\delta$  кальцитового и арагонитового слоев. Едва уловимые различия значений  $\delta O^{18}$  для перламутрового (арагонитового) и призматического (кальцитового) слоя раковины *Haliotis*, выращиваемых в термостатных ваннах, были обнаружены Эпштейном и др. (Epstein et al., 1953). По нескольким экземплярам этого моллюска были получены следующие значения  $\delta$  в  $\text{‰}$  (первая цифра — осредненные значения нескольких определений для арагонитового слоя, вторая цифра — то же для кальцитового слоя; данные взяты из табл. 7 названных авторов): экз. № 9 —  $1,50$  и  $-1,49$ ; экз. № 10 —  $1,60$  и  $-1,34$ ; экз. № 11 —  $1,58$  и  $-1,12$ ; экз. № 13 —  $1,74$  и  $-1,46$ . Таким образом,  $\delta$  арагонитового слоя несколько меньше  $\delta$  кальцитового слоя, т. е. в арагоните  $\delta O^{18}$  незначительно меньше, чем в кальците.

\* Более подробно об этом см. подраздел «Критерии пригодности материала для палеотемпературных определений» главы V.

Исходя из теоретических расчетов, основывающихся на том, что внутренняя частота колебаний иона  $\text{CO}_3$  в решетках арагонита и кальцита различна, можно ожидать очень незначительного (на несколько десятых ‰) обогащения арагонита тяжелым изотопом кислорода по сравнению с кальцитом (Tarutani et al., 1969; Rubinson, Clayton, 1969). Действительно, Тарутани и другие в процессе лабораторного осаждения арагонита и кальцита из раствора бикарбоната кальция при  $25^\circ\text{C}$  установили, что первый содержит на  $0,6\text{‰}$   $\text{O}^{18}$  больше, чем второй. Следовательно, соотношение концентраций  $\text{O}^{18}$  в неорганической паре арагонит — кальцит обратна концентрациям  $\text{O}^{18}$  в этих же минералах, накопленных организмами.

Тарутани и другие подчеркивают наличие фракционирования  $\text{O}^{18}$  неорганической парой арагонит — кальцит (что совпадает с теоретическими представлениями) и практически полное отсутствие подобного фракционирования органической парой арагонит — кальцит. По их мнению, причины этого различия неясны, но возможны либо воздействия «vital effect'a» на фракционирование при накоплении органического арагонита, либо различное поведение кальцита и арагонита в процессе подготовки проб для анализа.

Наши исследования подтверждают данные Кейта и его коллег о некотором обогащении тяжелым изотопом кислорода арагонитовой связки двустворок.

Исследования изотопного состава кислорода раковин *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi) и *Crenomytilus grayanus* (Dunker) выявили заметные различия между  $\delta$  внутреннего и  $\delta$  внешнего слоя. Данные о гребешке Свифта уже приводились на стр. 43 (см. также главу IV). По внутреннему слою раковины этой формы получены значительно более узкие колебания  $\delta$  по сравнению с  $\delta$  внешнего слоя. Как эндостракум, так и эктостракум гребешка образованы кальцитом. Мы полагаем, что изотопный состав кислорода внутреннего слоя не накапливается в равновесии с изотопным составом кислорода воды и, следовательно, не является «температурной записью».

У мидии Грайана, наоборот, по внутреннему слою получены более значительные колебания изотопного состава (от  $-0,31\text{‰}$  до  $-2,99\text{‰}$ ), чем по внешнему собою (от  $-0,58$  до  $+0,82\text{‰}$ ). Но у этой формы внешний слой раковины кальцитовый, а внутренний — арагонитовый.

Кейт, Андерсон и Эйхлер (Keith et al., 1964, табл. 2, стр. 1775—76) опубликовали данные определения  $\delta\text{O}^{18}$  внешнего и внутреннего слоев раковин *Ostrea* (вся раковина кальцитовая), *Tivela* (вся раковина арагонитовая), *Chama*, *Spondylus*, *Atrina* и *Mytilus* (раковины смешанного состава). Оказалось, что у *Atrina* и *Mytilus* внешний кальцитовый слой содержит больше  $\text{O}^{18}$ , чем внутренний арагонитовый. У остальных четырех родов внешний слой (кальцитовый у *Spondylus*, *Chama*, *Ostrea*, араго-

нитовый у *Tivela*) обеднен тяжелым изотопом кислорода по сравнению с внутренним слоем (кальцитовым у *Ostrea* и арагонитовым у остальных).

Таким образом, принципиально возможны два случая распределения изотопов кислорода между внешним и внутренним слоями раковин двустворок: 1) внешний слой обогащен  $O^{18}$  по сравнению с внутренним и 2) внешний слой обеднен  $O^{18}$  по сравнению с внутренним слоем. При этом, если и существует какая-либо зависимость концентрации  $O^{18}$  от минеральной формы карбоната слоев, то она маскируется значительно более энергичным воздействием биологического фактора, приводящего к тому, что практически  $O^{18}$  не связывается преимущественно с той или иной полиморфной разностью  $CaCO_3$ . Равновесно с изотопным составом воды накапливается, очевидно, лишь  $O^{18}$  внешнего слоя раковины двустворок.

Рабинзон и Клейтон (Rubinson, Clayton, 1969) при экспериментальном осаждении арагонита и кальцита при  $T\ 25^\circ C$  открыли, что  $\delta C^{13}$  арагонита на  $1,8^0/00$  выше  $\delta C^{13}$  кальцита. По их мнению, обогащение как  $O^{18}$  (на  $0,6^0/00$ ), так и  $C^{13}$  (на  $1,8^0/00$ ) в неорганическом арагоните по сравнению с неорганическим кальцитом подобно тому, которое было описано Кейтом и его коллегами для арагонита связки двусторок по сравнению с карбонатами кальция остальной раковины (на  $0,5^0/00$  для  $O^{18}$  и на  $1,0^0/00$  для  $C^{13}$ ), что позволяет предполагать доминирующую роль в обоих процессах факторов равновесия.

Вебер и Вудхэд (Weber, Woodhead, 1969) на одном из участков Большого барьерного рифа Австралии установили существование четкой зависимости между минералогией и изотопным составом углерода: чем больше арагонита, тем выше значение  $\delta C^{13}$ . На Бермудских островах лагунные осадки (в значительной мере сложенные остатками водорослей) богаче арагонитом по сравнению с рифами и соответственно обогащены  $C^{13}$  и  $O^{18}$  по сравнению с рифовыми карбонатами; это может быть приписано как различиям отношения арагонит/кальцит, так и различиям изотопного состава рифовых и лагунных карбонатов (Weber, 1967б). Как видно, в приведенных примерах колебания изотопного состава обусловлены не собственно минералогией карбонатов, а различиями в условиях накопления карбонатов и различиями биологических особенностей организмов.

Связь изотопного состава кислорода органических карбонатов с концентрациями магния и стронция еще плохо изучена. Известно, что направленность изменения отношения  $O^{18}/O^{16}$  и содержание магния (а по некоторым данным и стронция) одинакова с изменениями температуры. По наблюдениям Кейта и Вебера (Keith, Weber, 1965), в скелетах кораллов и водорослей содержание стронция и магния контролируется главным образом скелетной минералогией и не проявляется корреляция с изотопным составом  $O$  и  $C$ .

В упоминавшейся выше интересной статье Тарутани и других (Tarutani et al., 1969) сообщаются результаты определения концентрации  $O^{18}$  в кальцитах различной степени магнезиальности. Оказалось, что концентрация тяжелого изотопа кислорода возрастает с увеличением содержания магнезия: на каждый мол. %  $MgCO_3$  в кальците концентрация  $O^{18}$  увеличивается на  $0,06^0/_{00}$ .

Пока еще не выяснена зависимость изотопного состава кислорода от органической основы скелетных карбонатов. Органическая матрица определяет накопление той или иной полиморфной разности скелетного  $CaCO_3$ . Если в дальнейшем будет обнаружено существенное фракционирование изотопов кислорода этими разностями, то тем самым будет доказано, так сказать, первичное воздействие органической матрицы на накопление  $O^{18}$ . Очевидно, органическая основа, кроме того, может следующим образом воздействовать на отношение  $O^{18}/O^{16}$ : 1) органическая пленка на призмах и волокнах карбонатов препятствует их контакту с окружающей водой, следовательно, от характера этой пленки, времени ее появления зависит течение изотопного обмена кислорода воды и карбоната; 2) органическое вещество действует ферментативно; 3) органическое вещество препятствует растворению уже образовавшихся карбонатов.

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА ФОСФАТОВ СКЕЛЕТОВ СОВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЗМОВ

Из других органогенных кислородсодержащих соединений помимо карбонатов, равновесное изотопное отношение кислорода может накапливаться фосфатами скелетов современных морских беспозвоночных.

Фосфаты обладают малой способностью обменивать свой кислород с водой (Бродский и Сулима, 1953; Тейс и др., 1958). Однако обширными исследованиями биохимиков, особенно Коон (Cohn, 1953, 1958, 1964), было показано, что обмен может происходить при ферментативном воздействии. Лонжинелли (Longinelli, 1965, 1966) установил, что кислород фосфатов многих современных организмов (иглокожих, моллюсков, брахиопод и др.) накапливается в равновесии с кислородом воды и  $\delta O^{18}$  фосфатов зависит от  $T$ . Этот вывод сделан им на основании сравнения изотопного состава кислорода фосфатов с составом кислорода карбонатов, включающих эти фосфаты. Нанося значения  $\delta O^{18}$  ( $CO_3^{2-}$ ) на ординату, а  $\delta O^{18}$  ( $PO_4^{3-}$ ) на абсциссу, Лонжинелли получил прямолинейную зависимость между этими значениями. Вместе с тем Лонжинелли и Сорди (Longinelli, Sordi, 1966) нашли, что не все органогенные фосфаты откладывают свой кислород в равновесии с кислородом воды. К таким исключениям относятся фосфаты скелетов Crustacea.

## ВЫВОДЫ

1. Для каждой филогенетической группы организмов характерна определенная форма скелетных карбонатов: либо арагонит, либо кальцит, либо их сочетание. На общем фоне действия филогенетического контроля в распределении основных полиморфных разновидностей  $\text{CaCO}_3$  проявляется влияние и других факторов: температуры и солености воды обитания и т. д.

2. Содержание магния и стронция в скелетных карбонатах зависит от: а) минералогии последних ( $\text{Mg}$  связывается главным образом с кальцитом, а  $\text{Sr}$  — с арагонитом); б) уровня филогенетического развития организмов (чем выше организованы формы, тем, как правило, меньше  $\text{Mg}$  и  $\text{Sr}$  концентрируется в их скелетах); в) факторов внешней среды (общей солености воды, концентрации в ней этих элементов, температуры воды). Существенное воздействие на аккумуляцию  $\text{Mg}$  и  $\text{Sr}$  в скелетных карбонатах оказывают физиологические особенности организмов (в частности, темп наращивания скелетов).

3. Так как отношение арагонит/кальцит, а также распределение магния и стронция в органогенных карбонатах находятся под совместным контролем многих одновременно действующих факторов, часто трудно выделить степень воздействия того или иного фактора в процессах становления минеральной субстанции скелета и формирования ее химического состава.

4. Содержание  $\text{O}^{18}$  в  $\text{CaCO}_3$  органогенных карбонатов контролируется совместным действием следующих основных факторов: а) температуры среды обитания организмов (чем ниже температура воды, тем выше концентрация  $\text{O}^{18}$ ); б) состава изотопов кислорода воды, который определяется воздействием всех причин, помимо температуры, т.е. водного фона; в) биологических особенностей организмов (одни организмы накапливают отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в равновесии с изотопным составом кислорода воды обитания, тогда как у других это отношение нарушается вследствие различных метаболических процессов). Зависимость содержания  $\text{O}^{18}$  в скелетных карбонатах от их минерального и химического состава изучена еще недостаточно. Однако уже сейчас, по-видимому, можно говорить о практически незначительном эффекте фракционирования  $\text{O}^{18}$  органогенной парой арагонит — кальцит. Органогенное вещество скелетных образований, очевидно, может различным образом влиять на формирование изотопного состава кислорода скелетов (затруднять изотопный обмен, действовать ферментативно, предохранять  $\text{CaCO}_3$  от растворения).

5. Зависимость минеральной формы, содержания магния и стронция, величины отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  скелетных карбонатов от многих переменных осложняет интерпретацию получаемых данных. Так, особенно интересующий нас в настоящей работе параметр физико-географических условий морей — температура воды — далеко не всегда прямолинейно сказывается на концентрациях магния и значениях  $\delta\text{O}^{18}$ .

## РАСШИФРОВКА НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БИОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЗМОВ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ КИСЛОРОДА ИХ СКЕЛЕТОВ

### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Изучение распределения  $O^{18}$  в карбонатах скелетов современных организмов может предоставить биологу ценную информацию об особенностях развития этих организмов. Так как содержание  $O^{18}$  в скелетных карбонатах зависит от температуры обитания животного, то естественно считать, что в онтогенезе скелетов должны быть запечатлены сезонные колебания изотопного состава кислорода. Действительно, подобные колебания значения  $\delta O^{18}$  в скелетных остатках ряда организмов регистрируются с большой точностью, что позволяет определить сезонные температуры наращивания скелетных карбонатов. В первом разделе настоящей главы изложены результаты изучения изотопного состава кислорода в раковинах двустворчатых моллюсков. Выявленные некоторые особенности изменения  $\delta O^{18}$  в зависимости от температуры, по-видимому, характерны и для ряда других групп организмов.

Если установлен сезонный эффект в наращивании скелетных карбонатов, то, очевидно, тем самым можно подойти к определению продолжительности жизни животного. Почти все животные на различных стадиях своего развития нуждаются в различных температурах. Следовательно, в карбонате кальция их скелетов должно быть зафиксировано изменение изотопного состава кислорода в зависимости от стадий развития. Во втором разделе главы показаны возможности изотопного метода при определении возраста и особенностей онтогенеза некоторых моллюсков, которые иными методами исследования выявлены быть не могут.

В главе III было показано, что у ряда беспозвоночных (например, у иглокожих) состав изотопов кислорода их скелетов почти не зависит от условий внешней среды (в том числе и от температуры), тогда как отношение  $O^{18}/O^{16}$  карбоната кальция скелетных образований других организмов (например, раковин моллюсков) контролируется главным образом температурой. Следовательно, одни организмы не накапливают  $O^{18}$  в равновесии с окружающей средой, а у других отношение  $O^{18}/O^{16}$  уравновешено с изотопным составом воды обитания. Возникает вопрос: а нельзя ли использовать изотопный состав кислорода скелетных карбонатов

в качестве таксономического показателя? Этот вопрос рассмотрен в последнем разделе главы.

Следует отметить, что отношение  $O^{18}/O^{16}$  может быть использовано не только при изучении биологических объектов. Закономерности изменения этого отношения могут оказать помощь при исследовании водных масс, при изучении морских течений и т. д. и т. п. По  $\delta O^{18}$  можно в ряде случаев определить генезис карбонатов (например, установлено, что современные осадки Багамской банки сложены преимущественно арагонитовыми иголочками водорослевого происхождения — Lowenstam, Epstein, 1957). Все эти вопросы выходят за рамки настоящей работы.

## СЕЗОННЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РОСТА

Темп роста скелета, количество и качество наращиваемого карбоната кальция зависят от воздействия различных факторов. Изучение отношения  $O^{18}/O^{16}$  в скелетных карбонатах позволяет выявить воздействие температурного фактора. Очень отчетливо сезонный эффект наращивания скелетного  $CaCO_3$  проявляется у многих двустворчатых моллюсков. Изучение распределения  $O^{18}$  в раковинах современных двустворок позволяет установить некоторые общие закономерности роста скелета в зависимости от температуры, знание которых необходимо при истолковании ископаемого материала.

### Общие сведения

#### о сезонности наращивания карбоната кальция в раковинах двустворок

Литература, затрагивающая вопросы роста раковин современных моллюсков, весьма обширна. Образование колец нарастания (колец роста, линий роста и т. п.) раковин, очевидно, связано с периодическим изменением скорости роста. Вилбур и Оуэн (Wilbur, Owen, 1964) отмечают, что появление широких и узких колец на створках пелеципод отражает чередование периодов нормального роста карбонатов створок, во время которых происходит увеличение размеров раковин, и периодов замедленного наращивания кристаллов карбонатов, располагающихся более тесно, соответствующих некоторой приостановке роста раковин. Физиологически чередование этих периодов отражает изменения в секреторной активности мантии, которые возникают прежде всего при колебаниях температуры, а также зависят от стадии развития (в частности, важное значение имеет стадия размножения), пищи, солености, широты и других факторов, часто и от колебания ряда факторов.

Особенно велика роль температуры в образовании колец роста раковин двустворок. При повышении температуры интен-

сивность процессов метаболизма повышается, а при снижении температуры реакции обмена замедляются. Это приводит к тому, что при повышении температуры (разумеется, до определенного предела) интенсивность процессов кальцификации возрастает и, наоборот, темп кальцификации снижается (вплоть до полной остановки процесса) при понижении температуры (Malone, Dodd, 1967). Чередование фаз кальцификации различной интенсивности отражается на структуре раковины и прежде всего на структуре внешнего слоя — эктостракуме: возникают концентрические кольца нарастания, отличающиеся друг от друга размерами кристаллов карбоната кальция, их окраской и расположением.

Кольца роста на раковинах двустворок образуются на всех стадиях развития животного. Они известны даже на раковинах личиночной стадии (Millar, 1968). На старых раковинах, растущих очень медленно, линии нарастания сближены и обычно плохо различаются. Естественно, линии нарастания наиболее четко проявляются при достаточно резких колебаниях соответствующих параметров среды. Поэтому, например, для образования температурных линий роста более благоприятны высокие и умеренные широты, характеризующиеся резкими колебаниями температуры по сравнению с тропическим поясом, в котором температурные колебания сглажены. Если в тропиках раковина растет круглогодично, то в высоких широтах накопление  $\text{CaCO}_3$  раковины осуществляется в течение всего лишь нескольких месяцев, преимущественно весной и летом.

Периодичность образования колец роста может быть различной (Weymouth, 1923; Davenport, 1938; Barker, 1964; Panella, MacClintoc, 1968; Clark, 1968; House, Farrow, 1968). Так, по данным Баркера (1964), на раковинах *Maetra*, *Mercenaria* и некоторых других двустворок, обитающих на литорали атлантического побережья Сев. Америки, образуются кольца пяти порядков: 1) годового (их возникновение связано с чередованием времен года), 2) полугодового (условия обычного прилива сменяются равноденственными приливами), 3) пятнадцатидневного (чередование максимального и минимального приливов), 4) суточного (чередование день—ночь), 5) шестичасового (смена высокого и низкого приливов). Кольца первого порядка часто называют «годовыми кольцами». Обычно в практике биологических исследований по ним определяют возраст животного.

Хамаи (Hamai, 1935) показал, что относительная скорость роста раковины двустворки *Meretrix meretrix* есть функция температуры. Длина, высота и толщина раковины, а также ее вес растут различно. Выделяются два периода развития раковины: весенне-летний (февраль — август), во время которого отношения толщина/длина и толщина/высота возрастают незначительно, и осенне-зимний (август — февраль), когда эти отношения возрастают быстро. В весенне-летний период животное растет пре-

имуущественно в высоту и длину, а в осенне-зимний происходит утолщение тела, увеличение его объема (жирение — fattening). Скорость роста двухлетних моллюсков выше, чем трехлетних особей. Скорость выше при возрастании температуры, чем при ее снижении. Иными словами, при одной и той же температуре, но в различные времена года, рост различен. Это явление давно отмечал Л. А. Зенкевич (Зенкевич, 1935).

У северокаспийского *Cardium edule* узкие годичные кольца образуются зимой, а широкие — летом (Бирштейн, 1936). Точно так же образуются годичные кольца у большинства других двустворок умеренного пояса (Савилов, 1953; Паленичко, 1947; Садыхова, 1971; Weymouth, 1923; Newcombe, 1936; Davenport, 1938; Stevenson, Dickie, 1954; Fairbridge, 1953 и др.). У некоторых двустворок узкое годичное кольцо образуется не зимой, а в другие сезоны года. Так, у *Pecten maximus* из ирландских вод годичное кольцо формируется весной после возобновления наращивания карбоната раковины (Mason, 1957), а у *Macoma baltica* с голландского побережья годичное кольцо образуется в конце лета, когда сезон роста завершается (Lammens, 1966). У достаточно большого числа форм в течение года образуется по два кольца. У *Mutilus californianus* с калифорнийского берега одно кольцо образуется зимой во время сильных штормов, а второе — летом, когда при повышенной T рост раковины замедляется (Сое, Fox, 1942).

Ортон (Orton, 1928), изучавший развитие устриц, установил, что рост *Ostrea edulis* осуществляется в интервале температур 10—15,5° С. Рост более энергичен весной и осенью и почти прекращается летом и зимой. Таким образом, в течение года бывает два периода роста этой устрицы. Первый период — весенний (апрель — май) при T 10—11°. Затем рост прекращается перед размножением, которое начинается летом, когда температура превышает 15°. Второй период роста — осенний, когда T ниже 14—15,5° С. Созревание гонад происходит в весенний период, а жирение осенью.

Кольцевые линии перерыва на створках гребешка *Pecten grandis*, обитающего у атлантического побережья США, фиксирующие приостановку нарастания раковины, могут появиться или при охлаждении ниже 3° С, или, наоборот, при T выше 16° С (Haskin, 1954). Летнее замедление роста раковины отмечается и у других двустворок — *Venus* (Haskin, 1954), *Meretrix* (Намай, 1935). У *Cardium edule*, обитающего на литорали Британских островов, основное годичное кольцо возникает зимой, но летом в результате перемещения грунта, временной экспозиции на воздухе и т. п. образуется еще одно кольцо, которое трудно отличить от основного (Orton, 1926; Craig, Hallam, 1963).

На раковинах немногих двустворок годичные кольца не образуются. Так, они отсутствуют на раковине *Pecten gibbus* (залив Фанди, Канада), но у близкого ему вида *Pecten irradians* (северо-восточное побережье США) отлично выражены зимние кольца.

Образование дополнительных колец, вследствие штормов, — нередкое явление. Шустер (Shuster, 1951) на створках *Mya arenaria* из Делаварского залива нашел кольца, возникающие в результате оседания тончайших взвешенных частиц ила на формирующийся край раковины. Так, отчетливо наблюдаются кольцевые перерывы, возникшие во время сильного шторма 1951 г., когда в воде некоторое время находилась масса взмученных частиц. Подобные же кольца были получены при создании «шторма» в лабораторных условиях. На темп роста моллюсков оказывает также влияние соленость. По Ортону (Orton, 1925), рост устриц ускоряется при пониженной солености. Хамаи (Hamai, 1935) также предполагает, что рост *Meretrix meretrix* у берегов Японии в известной мере зависит от солености. В июле — сентябре, когда соленость несколько снижается, скорость роста наибольшая.

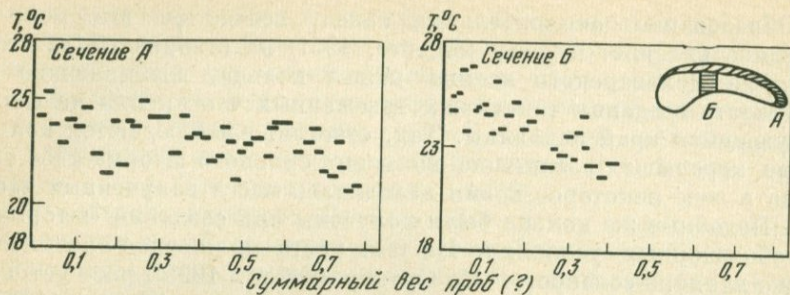
Периоды недостатка пищи и стадии размножения также могут оставить свой след на раковинах. Образование нерестовых колец на раковинах пектинид отмечалось рядом исследователей (Gutsell, 1930; Tang, 1941; Fairbridge, 1953 и др.). По данным некоторых авторов, не все так называемые «нерестовые кольца» в действительности возникли при размножении. Так, по Мейзну (Mason, 1957, 1958), кольца на раковине *Pecten maximus*, которые Танг (Tang, 1941) принимает за нерестовые, не являются таковыми. Нерест у этого пектена происходит во время интенсивного нарастания раковины и никакой задержки в ее развитии не вызывает.

Таким образом, на процесс появления линий нарастания, в целом контролируемый сезонными изменениями условий обитания (прежде всего, сезонными колебаниями температур, солености, также в конечном счете зависящими от этих колебаний и т. д.), могут воздействовать и другие факторы, незакономерно проявляющиеся (штормовые условия, аномальные для данного сезона температуры и т. п.).

Весьма любопытно, что даже кольца древесины, казалось бы несомненно отражающие смену сезонов года, могут не соответствовать этим сезонам. Глок и Эгертер (Glock, Agerter, 1963) показали, что сильные морозы, резкие колебания количества почвенной влаги во время роста деревьев и другие причины могут привести к появлению колец древесины, более отчетливо выраженных по сравнению с настоящими «годовыми кольцами». В течение года может возникнуть до пяти подобных колец. Однако подобные нарушения встречаются редко, и в целом кольца древесины могут быть использованы для определения возраста.

### Определение сезонных температур роста раковин двустворок по $O^{18}/O^{16}$

Впервые применили изотопный метод определения температур роста рецентных моллюсков Эпштейн и Лоуэнштам (Epstein, Lowenstam, 1953; Lowenstam, 1954b). Ими был исследован изо-



Ф и г. 7. Сезонные температуры роста раковины двустворчатого моллюска *Chama macerophylla*. Бермудские острова. По Эпштейну и Лоуэнштаму (Epstein, Lowenstam, 1953, фиг. 6)

точный состав кислорода в кальците раковин моллюсков, обитающих на мелководных участках дна Атлантического океана близ Бермудских островов. Для анализа были подготовлены навески из различных участков раковины, которые, как предполагалось, нарастают в различные сезоны года. В случае пелеципод пробы отбирались для контроля по двум перпендикулярным сечениям А и Б, как показано на фиг. 6 работы этих исследователей. Оказалось, что раковины двустворок растут преимущественно в летнее время. Так, кальцит створок *Chama macerophylla* накапливается только при температурах выше 21° С (фиг. 7). Подавляющая часть изученных гастропод нарастает кальцит в течение всего года. Это может быть иллюстрировано примером формы *Strombus gigas* (фиг. 8), раковина которой росла как при зимних температурах порядка 16—18° С, так и при летних температурах 25—27° С. Были также выявлены двустворки, которые растут только при относительно низких температурах (*Pinctada radiata*, средняя температура 19° С).

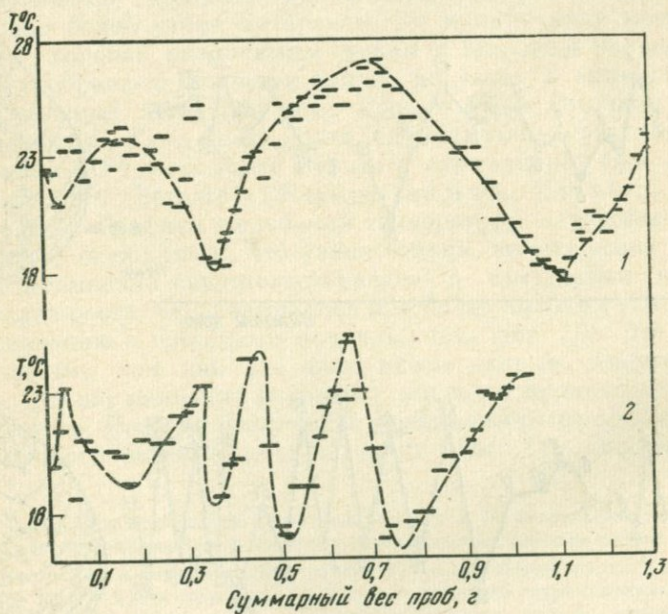
Некоторые данные о сезонных колебаниях значений  $\delta O^{18}$  в карбонатах раковин современных моллюсков содержатся в работах Эпштейна в его коллег (Epstein et al., 1953), Кейта и других (Keith et al., 1964).

Распределение  $O^{18}$  в различных участках створок некоторых тихоокеанских пелеципод также контролируется температурой обитания (Жирмунский и др., 1967). Было установлено, что отношение изотопов кислорода в кальците одной и той же створки испытывает определенные колебания: широкие и узкие кольца нарастания обладают различным изотопным составом.

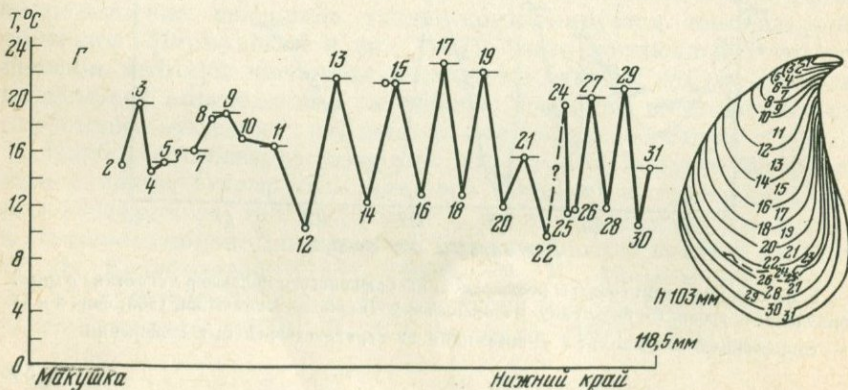
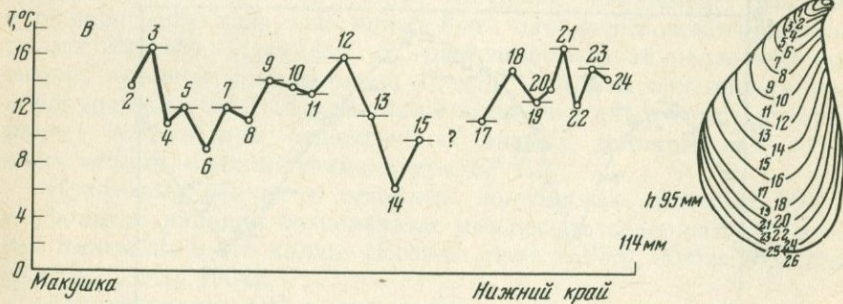
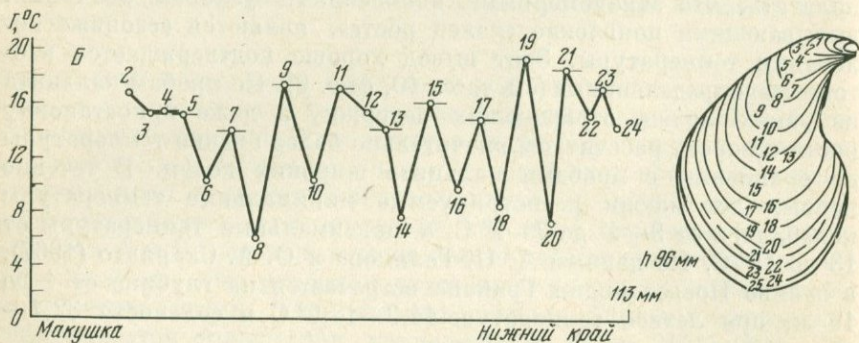
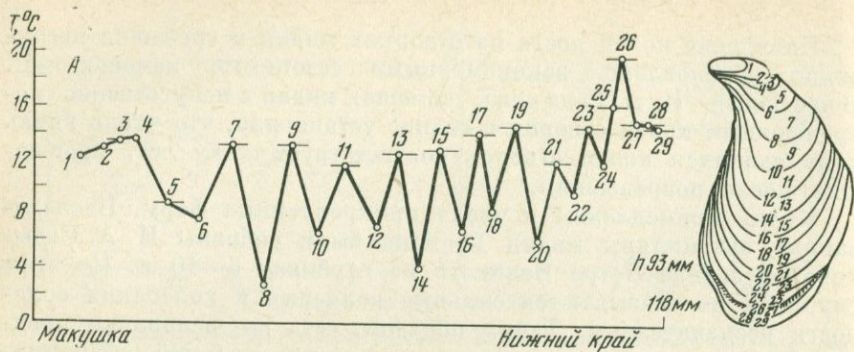
Наиболее отчетливо сезонный эффект был получен по раковинам мидии *Crenomytilus grayanus* (Dunker) и гребешка *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi), происходящим из Японского и Охотского морей. Данные об их биологии можно найти в работах А. Я. Базикаловой (1934, 1950), Е. Б. Марковской (1952), К. Т. Гордеевой (1957), А. Н. Голикова и О. А. Скарлато (1967), О. А. Скарлато (1960), И. А. Садыховой (1970, 1971).

Появление колец роста на створках мидии и гребешка несомненно обусловлено закономерными сезонными изменениями. В частности, И. А. Садыхова, помещая мидии с искусственно поврежденным краем створок в садки, установила, что число вновь появляющихся колец створок соответствует числу лет, прошедших после повреждения.

Мидия принадлежит к числу прикрепленных форм. Исследованные экземпляры мидии Грайана были собраны И. А. Садыховой в заливе Петра Великого на глубинах 6—10 м. На этих глубинах не сказываются сильные волнения и колебания солености незначительны. Таким образом, есть все основания предполагать, что закономерными изменениями условий обитания, вызывающими появление «колец роста», являются сезонные колебания температуры. Этот вывод хорошо подтверждается изотопными определениями (см. табл. 10, фиг. 9). По пробам кальцита из узких колец, отражающих задержку и даже приостановку роста створок, рассчитаны значительно более низкие температуры по сравнению с пробами кальцита широких колец. В течение первых лет жизни регистрируемые минимальные температуры колебались от 3—4° до 7—9° С, а максимальные температуры от 13 до 15° С. По данным А. Н. Голикова и О. А. Скарлато (1967), в заливе Посыет мидия Грайана встречается на глубине от 1 до 19 м, при летней температуре 14,3—18,6° С и солености 32,1—



Ф и г. 8. Сезонные температуры роста раковины брюхоногого моллюска *Strombus gigas*. Бермудские острова. По Эпштейну и Лоуэнштаму (Epstein, Lowestiam, 1953, фиг. 3 и 4)  
1 — современный экземпляр; 2 — экземпляр из верхнечетвертичных отложений



33,6°/00. По расчетам И. А. Садыховой, в заливе Петра Великого температуры, пригодные для роста мидии Грайана, держатся всего 4,5—5 месяцев в году. По-видимому, рост раковин происходит главным образом в течение июня — октября. Интересно, что фиксируемые верхние температуры по существу постоянны, а низкие температуры характеризуются меньшим постоянством (фиг. 9). Кстати, А. Н. Голиков и О. А. Скарлато (1967) пришли к выводу, что руководящую роль в расселении моллюсков в заливе Посыет (Японское море) играет летняя температура, лимитирующая их размножение и выживаемость. Зимнее же охлаждение, даже очень значительное, не является препятствием для обитания и процветания многих теплолюбивых видов. К сожалению, пробы кальцита отбирались только из центральной части каждого широкого кольца. Поэтому мы не получили представления о характере изменения температуры в течение сезона роста раковины. У экземпляров, обладающих раковинной высотой примерно 100 мм (это соответствует в среднем 10-летнему возрасту моллюска), диапазон фиксируемых температур несколько уже, и в целом температуры сдвинуты в сторону некоторого их повышения. Очевидно, раковины этих стадий наращивались в течение более короткого сезона и при более высокой температуре.

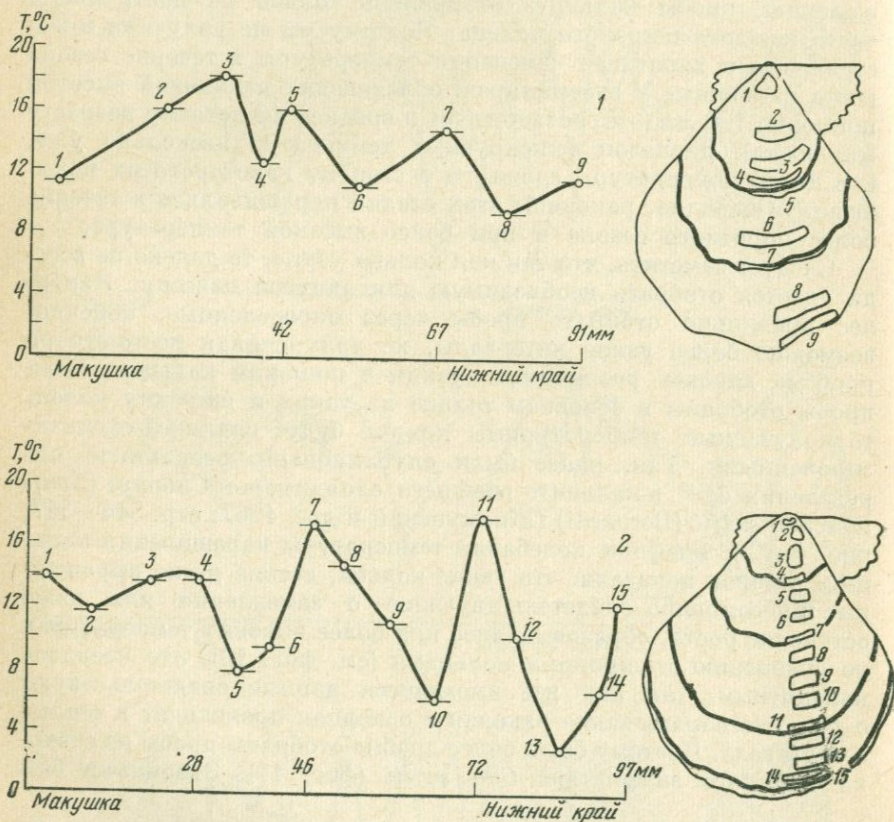
Следует заметить, что так как кольца узкие, то далеко не всегда удается отобрать необходимую для анализа навеску. Наиболее правильно отбирать пробы через определенные, конечно, возможно более узкие интервалы, не приурочивая место отбора проб к хорошо различимым узким и широким кольцам. Если пробы отобраны в основном только из узких и широких колец, то получаемые температурные кривые будут слишком схематизированными. Так, ранее были опубликованы результаты определения  $\delta O^{18}$  в кальците внешнего слоя створок *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi) (Жирмунский и др., 1967; стр. 544—547, рис. 1 и 2). Графики колебания температуры наращивания кальцита створок показали, что узкие кольца, весьма резко выраженные и несомненно свидетельствующие о замедлении или даже остановке роста, образовывались при более высоких температурах по сравнению с широкими кольцами (см. фиг. 10). Это казалось непонятным, так как все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что наращивание раковин в основном происходит в теплые сезоны года. Поэтому были более подробно отобраны пробы из створки крупного экземпляра *Chl. swifti* (фиг. 11). Экземпляр был

Ф и г. 9. Сезонные температуры роста раковины мидии *Crenomytilus grayanus* (Dunker). О-в Путятии (Залив Петра Великого, Японское море), глубины 6—8 м

А — № 103. Камни «Пять пальцев», глубина 6—8 м, скалистый грунт; Б — № 104. Там же; В — № 102. Бухта Назимова, глубина 6 м, галечный грунт с примесью ила; Г — № 538. Бухта Назимова, садки зверосовхоза, глубина 6—8 м, каменный грунт  
1—31 — номера отбора проб для определения  $\delta O^{18}$ ; четные — узкие, нечетные — широкие кольца нарастания; на стадии кольца 26 раковина экз. 103 была повреждена, и ее нарастание было нарушено; значения  $\delta O^{18}$  для экз. 103 см. в табл. 10

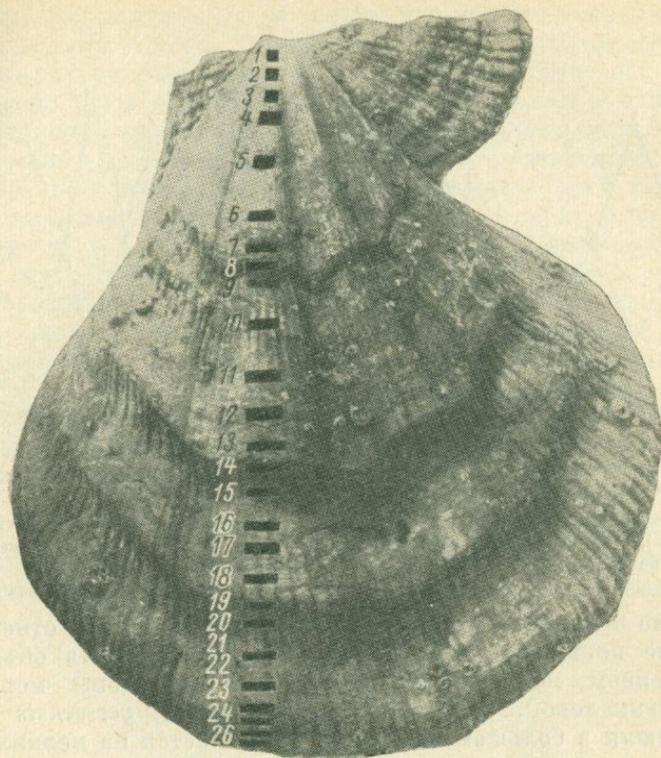
добыт у берегов о-ва Путятин (залив Петра Великого, Японское море) с глубины 8—10 м 29 декабря 1968 г. при температуре воды +1,2° С. *Chl. swifti* принадлежит к подвижному бентосу. В заливе Посыет этот вид обитает на глубине 9—13 м, при летней температуре 14,3—17° С и солености 32,1—32,6‰ (Голиков и Скарлато, 1967).

Результаты определения  $\delta O^{18}$  представлены на табл. 11. По полученным значениям  $\delta O^{18}$  проб кальцита внешнего (призматического) слоя створки были рассчитаны температуры, график которых помещен на фиг. 12. Оказалось, что кальцит собственно узкого кольца, выраженного в виде крутого уступа на створке (фиг. 11), формируется при рассчитанных температурах порядка



Фиг. 10. Сезонные температуры роста раковин гребешков *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi)

1 — экз. 1, Охотское море, южная группа Курильских островов; 2 — экз. 11, Японское море, залив Петра Великого, верхняя сублитораль. По Жирмунскому и др. (1967)  
1—15 — номера отбора проб для определения  $\delta O^{18}$ . В квадратиках показаны участки от бора проб

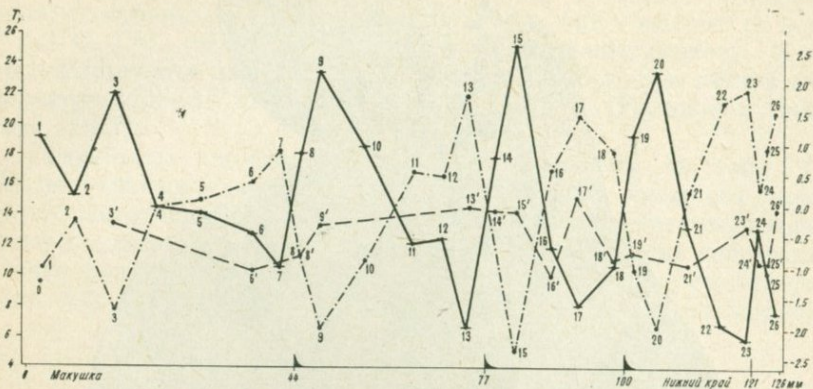


Ф и г. 11. Створка гребешка *Chlamys (Swiftopecten) swifti* (Bernardi), Экз. 69, Японское море, залив Петра Великого

1—26 — участки отбора проб  $\text{CaCO}_3$  внешнего слоя раковины для определения  $\delta^{18}\text{O}$

16—18° С. Наибольшие значения Т (23—25° С) получены по кальциту основания уступа в месте перехода последнего в широкое кольцо. Наименьшие температуры фиксируются веществом противоположного края широкого кольца на его границе со следующим узким кольцом-уступом (Т порядка 6—11°).

К сожалению, нам почти ничего не известно о стадиях развития гребешка Свифта. По данным А. Я. Базикаловой (1950), молодь другого япономорского гребешка — *Patinopecten yessoensis* (Jay) — в большом количестве появляется уже в половине июля. По наблюдениям Давенпорта (Davenport, 1938), раковина североатлантического *Pecten irradians* Lam. начинает формироваться в первых числах августа. Несомненно, раковинка у гребешка Свифта появляется также летом при Т порядка 14—18°. Затем (до стадии высотой 44—46 мм) раковина продолжает формироваться в целом при понижении температуры, что, очевидно, соответствует осеннему спаду температур. Однако по исследованным экз.



▲ — узкие «кольца» роста створки; 1 — очень узкое «кольцо»

Ф и г. 12. Графики сезонного изменения изотопного состава кислорода ( $\delta O^{18}$  в ‰) и температуры ( $T, ^\circ C$ ) по раковине гребешка Свифта, изображенной на фиг. 11

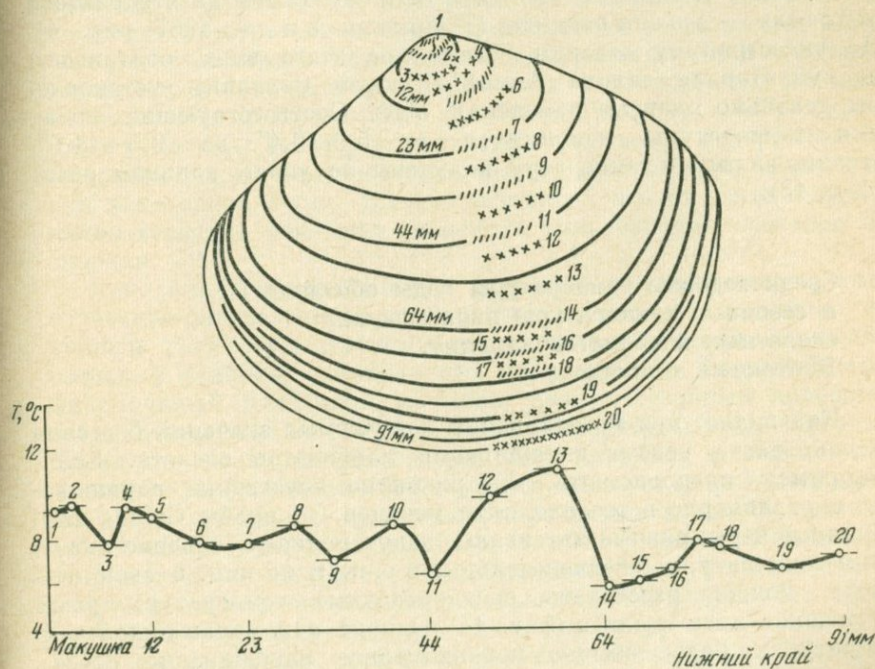
1—26 — пробы внешнего слоя (точки и тире — изотопный состав, сплошная линия — температура); 3'—26' — пробы внутреннего слоя (дан только график температуры); 0 — проба из связки

плярам на начальных стадиях наращивания раковины отмечалось некоторое понижение температуры, что может быть объяснено перемещением моллюска в более глубокие зоны моря (по А. Я. Базикаловой, 1950, молодь *Patinopecten yessoensis* в середине июля в большом количестве встречается на мелких водорослях; в конце июля молодь на водорослях уже редка, так как она перемещается на дно). Так нам представляется развитие годовиков.

Более определенны выводы о температурах формирования створок последующих стадий развития. Узкое кольцо начинает формироваться в конце весны — начале лета. Затем без перерыва в наращивании вещества створок при наибольших температурах сезона (в августе) образуются начальные участки широкого кольца. Основная часть широкого кольца наращивается осенью при постепенном понижении температуры до нескольких градусов тепла. По-видимому, еще в ноябре раковина гребешка наращивается, так как ноябрьские температуры воды в заливе Петра Великого  $+5-6^\circ C$ . Следовательно, основное наращивание раковины происходит при относительно низких температурах. В декабре — апреле ( $T$  от  $-1,5$  до  $+2^\circ C$ ) прекращается наращивание вещества раковин гребешка Свифта. В начале следующего лета (а может быть, и в конце весны) возникает новое узкое кольцо — ступ последующей стадии развития. Таким образом, собственно годичное узкое кольцо появляется не зимой, а после возобновления роста раковины. Это заключение согласуется с наблюдениями Мейзна (Mason, 1957), который установил, что у *Pecten maximus* L. в ирландских водах годичное кольцо возникает весной, когда возобновляется прерванное в декабре наращивание

раковины. Согласуются наши данные и с имеющимися в литературе сведениями (Haskin, 1954; Squires, 1962) о низкой оптимальной температуре роста некоторых североатлантических пектевов. Однако наши выводы о времени наращивания и о природе годовичных колец раковины гребешка Свифта расходятся с предположениями А. Я. Базикаловой (1934) о развитии в заливе Петра Великого раковины *Patinopecten yessoensis*: рост раковины происходит главным образом весной (апрель — май), с наступлением переста в июне наращивание раковины прекращается и осенью, когда усиленно накапливаются питательные вещества, не возобновляется. Следовательно, у *P. yessoensis*, во-первых, годовичные кольца являются нерестовыми образованиями и, во-вторых, раковина растет преимущественно весной. Конечно, вполне возможны столь резкие различия в биологии двух гребешков, обитающих в одном заливе. А. Я. Базикалова (1934, стр. 393) подчеркивает предварительный характер высказываемых ею положений, «нуждающихся в дальнейшей проверке».

Если сравнить полученный график колебаний сезонных температур (фиг. 12) со среднегодовыми температурами воды в заливе Петра Великого, то окажется, что наибольшие температуры



Ф и г. 13. Сезонные температуры роста раковины *Spisulia polynita*. Экз. 4в, Охотское море, Сахалин, залив Анива, сублитораль. По Жирмунскому и др. (1967, рис. 4)

по гребешку превышают среднемесячные августовские температуры. Сам по себе факт более высоких температур роста по сравнению со среднегодовыми температурами ничего неожиданного не представляет: очевидно, оптимальные условия роста были в наиболее теплые дни и недели каждого месяца. Моллюск, возможно, очень чутко и быстро реагирует на повышение температуры, интенсивно накапливая вещество раковины именно во время подобных повышений температуры. Сложнее истолковать необычайно высокие значения ( $23-25^{\circ}$ ) пиков графика, ибо подобные значения  $T$  крайне редки в заливе Петра Великого. Очевидно, прежде всего необходимо учесть неблагоприятное влияние водного фона. Гидрологические условия Японского моря достаточно сложны и изменчивы (Добровольский, Залогин, 1965; «Основные черты геологии...», 1961). К концу лета соленость прибрежных вод залива Петра Великого понижается до  $31-32\text{‰}$  и параллельно понижается содержание  $O^{18}$ . А это означает, что рассчитанные по  $\delta$  температуры будут несколько завышенными по сравнению с действительными. Наконец, не исключена возможность нарушения изотопного равновесия при определенных температурах (об этом см. главу III).

Менее четко выражен сезонный эффект наращивания карбоната кальция раковиной третьего тихоокеанского двустворчатого моллюска — *Spisula polytina* (Жирмунский и др., 1967, рис. 4). По экостракуму створки экземпляра этого вида, обитавшего на сублиторали залива Анива (Южный Сахалин), установлены довольно плавные изменения  $\delta O^{18}$ . Соответствующие значения температуры изменяются от  $5,9-6,4^{\circ}$  до  $9,5-11,0^{\circ}$ . Низкие значения температур получены по узким кольцам роста (фиг. 13).

### **Среднегодовые температуры воды обитания и сезонные температуры наращивания скелетных карбонатов кальция. Изотопные температуры**

Как видно, при истолковании получаемых значений  $\delta$  весьма важно знать режим наращивания карбонатов скелета. Если, например, предположить, что раковина двустворки наращивается равномерно в течение пяти месяцев, то пробы  $CaCO_3$ , отобранные через равные интервалы, дадут какие-то средние значения температуры (средне недельные и т. п.) и по ним, в свою очередь, можно рассчитать среднемесячные температуры роста в течение пяти месяцев (фиг. 14). Однако при меняющихся температурах более обычно неравномерное наращивание  $CaCO_3$ . В этом случае, если мы не знаем режим роста и отбираем пробы равномерно, то среднемесячные температуры будут определены непременно с завышением по сравнению с их реальными значениями.

Фиг. 14. Отбор проб для определения сезонных и среднесезонных (среднегодовых) температур по  $\text{CaCO}_3$  раковин двустворок; отбор должен проводиться различно у форм с равномерным и неравномерным темпом нарастания

Среднемесячные температуры обитания: V —  $10^\circ$ , VI —  $15^\circ$ , VII —  $20^\circ$ , VIII —  $25^\circ$ , IX —  $20^\circ$ ; средняя температура пяти месяцев 18°. А — равномерный темп нарастания:

$$T_{\text{ср. V-IX}} = \frac{10 + 15 + 20 + 25 + 20}{5} = 18^\circ.$$

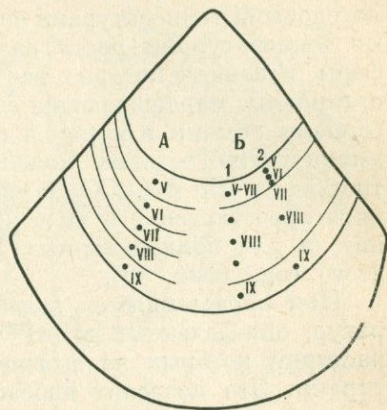
Б — неравномерный темп нарастания: 1 — пробы отобраны неверно, получены завышенные значения средней температуры пяти месяцев

$$T_{\text{ср. V-IX}} = \frac{15 + 25 + 25 + 25 + 20}{5} =$$

$$= 22^\circ. 2 — пробы отобраны правильно с учетом$$

$$\text{темпа нарастания: } T_{\text{ср. V-IX}} =$$

$$= \frac{10 + 15 + 20 + 25 + 20}{5} = 18^\circ$$



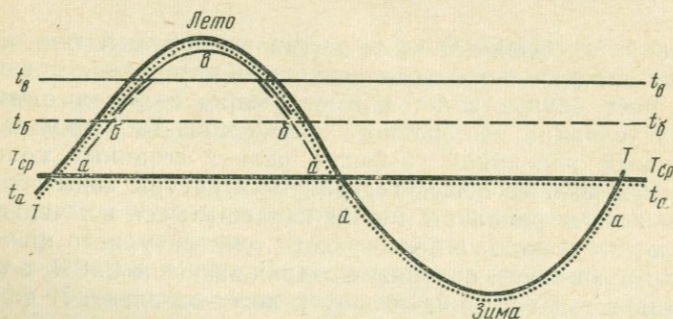
ми, что ясно из фиг. 14. Следовательно, температуры высокого темпа нарастания как бы маскируют более низкие температуры стадий менее быстрого роста. Верное представление о характере изменения температуры в течение пяти месяцев роста можно получить, лишь отобрав пробы карбоната в соответствии с темпом роста раковины. Установлена связь концентрации некоторых элементов в органогенных карбонатах в зависимости от темпа их накопления. В частности, Моберли (Moberly, 1968) нашел, что в раковинах некоторых речных двустворок содержание Mg возрастает при быстром темпе роста и, наоборот, снижается при замедлении роста. Вполне возможно, что от темпа наращивания вещества раковины зависит и концентрация изотопов кислорода.

Раковина гребешка Свифта растет не круглый год, а лишь в течение определенного температурного интервала, причем линейный рост осуществляется в основном, начиная с августа, осенью в условиях постепенного понижения  $T$ . Таким образом, фиксируемый раковиной гребешка размах сезонных колебаний температуры меньше общей годовой температуры воды обитания. Точно так же и раковины мидии наращиваются в течение определенного, но несколько более узкого температурного интервала. Но существуют также организмы, наращивающие  $\text{CaCO}_3$  в течение двух сезонов года: весенне-летнего и летне-осеннего. К подобным организмам, в частности, принадлежит уже упоминавшийся *Pecten grandis* атлантического побережья США (Haskin, 1954).

Следовательно, средние значения температур, рассчитанные по изотопам кислорода скелетных остатков организмов, растущих с перерывами, не круглый год, выше среднегодовых температур района обитания. Последний вывод приводит к заключению, что при определении  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  по средней пробе  $\text{CaCO}_3$  таких организ-

мов рассчитанные значения температур являются даже не среднегодовыми температурами среды обитания, а лишь среднегодовыми температурами роста раковины данной формы. Но помимо форм, раковины которых растут один или два сезона в году, есть организмы, наращивающие скелет круглогодично. Подобные организмы обычны в морях и океанах с относительно небольшими амплитудами годовых колебаний (например, в субтропиках и тропиках). По  $\delta \text{CaCO}_3$  скелетов этих организмов можно получить представление о ходе изменения температуры среды обитания (а для прикрепленных форм и района обитания) в течение всего года (фиг. 15).

Нам представляется целесообразным средние значения температур, определенные по  $\delta \text{O}^{18}$  скелетных карбонатов, характер нарастания которых не выяснен, называть изотопными температурами. Это позволит избежать недоразумений, ибо далеко не всякое осредненное значение температуры представляет среднегодовую температуру, как это часто полагают. Особенно важно иметь это в виду при определении среднегодовых палеотемператур (см. главу VII). Надежное истолкование ископаемого материала в весьма значительной степени зависит от того, как мы знаем современный материал. Отношение организмов к температуре крайне сложно, и мы лишь коснулись этой сложной проблемы. Необходимо изучить значительно более обильный и таксономически разнообразный материал, собранный из различных биогеографических зон: в холодных водах организмы развиваются медленнее, живут дольше, достигают более крупных размеров по сравнению с организмами теплых морей (Самойлов, 1925; Gunter, 1957; Hallam, 1965) — все это сказывается на характере «температурной записи». Почти ничего неизвестно о раз-

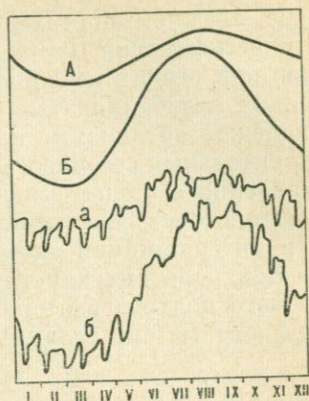


Ф и г. 15. Соотношение между среднегодовой температурой воды и сезонными температурами нарастания карбонатов скелетов организмов различного типа

Годовой ход температуры воды ( $T$ ) и среднегодовые температуры воды ( $T_{cp}$ ) регистрируются лишь формами, скелеты которых растут непрерывно на протяжении всего года ( $a$ ): среднегодовая температура их роста  $t_a = T_{cp}$ . По карбонатам скелетов, нарастающим в перерывами либо два сезона ( $\delta$ ), либо один сезон ( $\epsilon$ ), регистрируются температуры только сезонов роста; следовательно, определяемые по ним среднегодовые температуры  $t_b, t_b$  всегда выше  $T_{cp}$ .

Ф и г. 16. Влияние температуры на организмы мелководья атлантического побережья США. По Парру (Тарасов, 1938)

А — гомостенотермные (небольшие и плавные годовые колебания, более мелкие колебания отсутствуют); Б — гетеростенотермные (значительная амплитуда годовых изменений температуры, кратковременные колебания не проявляются); а — гомозвритермные (плавный ход годовой кривой, осложняющийся кратковременными колебаниями температуры); б — гетерозвритермные (значительная годовая амплитуда, резкие кратковременные аperiodические или короткопериодические колебания). I—XII — месяцы



личиях между температурой внутри тела моллюска и температурой воды обитания. Экспериментально показано фиксирование  $\text{CaCO}_3$  гастроподами и пелециподами (у них раковина внешняя) температур, практически не отличающихся от температуры воды. Т. С. Берлин и А. В. Хабаков (1969) отмечают, что при оценке реальности значений температур, получаемых по скелетным карбонатам внутреннераковинных головоногих моллюсков, не следует забывать о возможности существования подобных различий. В частности, они приводят данные о более высокой (по сравнению с водой) температуре тела nektonных кальмаров в связи с затратой мускульной энергии.

Все приведенные в предыдущем подразделе результаты получены по формам, обладающим внешним скелетом. Лоуэнштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1954) на примере современной сепии показали, что и в карбонате внутренней раковины запечатлеваются колебания значений  $\delta\text{O}^{18}$ , которые, очевидно, связаны с сезонными изменениями температуры. По пробам  $\text{CaCO}_3$ , отобранным последовательно в соответствии с нарастанием раковины сепии, были получены значения температур, изменяющиеся от  $11,7$  до  $17,5^\circ\text{C}$  (амплитуда колебаний около  $6^\circ$ ). Отчетливые минимумы и максимумы на температурном графике не проявляются (фиг. 2 работы указанных авторов). Годовая амплитуда колебаний температуры обитания (побережье о. Хонсю, Япония) от  $12,1$  до  $24,2^\circ\text{C}$ . Следовательно, или раковина наращивалась только при нижних и средних значениях годовой амплитуды, или раковина фиксирует различные температуры среды в зависимости от вертикальных и горизонтальных миграций животного в течение года.

По предполагаемому отношению к температуре ископаемые организмы обычно разделяют на эвритермные и стенотермные. Биологов это деление давно уже не удовлетворяет. Так, в статье Н. И. Тарасова (1938) приведена несколько дополненная классификация мелководных организмов по их отношению к темпера-

туре, предложенная Парром (фиг. 16). К числу эвритермных форм в классификации Парра—Тарасова относятся организмы, обитающие при резких небольших аperiodических или короткопериодических колебаниях температуры, а к стенотермным формам принадлежат организмы, живущие как при небольших, так и при значительных сезонных изменениях температуры. Подобные представления о стенотермности и эвритермности отличаются от упрощенного их понимания геологами и палеонтологами. Между тем при интерпретации значений  $\delta O^{18}$  по остаткам ископаемых организмов роль актуалистического подхода весьма велика. Без подобного подхода изотопные палеотемпературы не могут быть расшифрованы (см. главу VII).

### ВОЗРАСТ И СТАДИИ РАЗВИТИЯ МОЛЛЮСКОВ

Как было показано в предыдущем подразделе, по изотопам кислорода можно отличить основные или годовые кольца (т. е. кольца, образовавшиеся один раз в году, в течение определенного сезона) раковин двустворок от дополнительных колец (например, нерестовых и др.). Если установлено, что данные кольца являются годовыми, то их подсчет и дает возраст раковины. Так, гребешок Свифта, раковина которого изображена на фиг. 11, очевидно, прожил немногим более 4 лет.

Изотопный метод в ряде случаев может внести существенные коррективы в сложившиеся представления о возрасте моллюсков. Так, возраст атлантического брюхоногого моллюска *Strombus gigas* определялся от 10 до 25 лет. В этой раковине длиной 9 дюймов из прибрежных вод Флориды было обнаружено всего два полных цикла изменения содержания  $O^{18}$ , т. е. возраст моллюска лишь два года (Keith et al., 1964). По данным Эпштейна и Лоуэнштама (Epstein, Lowenstam, 1953; фиг. 3 и 4), возраст *S. gigas* Бермудских островов 3—5 лет (см. фиг. 8).

Изучение особенностей распределения тяжелого изотопа кислорода в скелетных остатках организмов, несомненно, может многое дать при выяснении последовательности и времени формирования отдельных элементов скелета. Например, различия изотопного состава кислорода эндостракума и эктостракума гребешка Свифта (см. главу III), возможно, в какой-то мере связаны с наращиванием их кальцита в различные сезоны года, характеризующиеся своими температурными условиями, соленостью и т. п.

Последние кольца раковины мидии Грайана, достигшей высоты 95—100 мм, растут медленно и фиксируют более высокие температуры и одновременно более узкий температурный диапазон по сравнению с предшествующими участками раковины (см. фиг. 9). По мнению И. А. Садыховой (1970), у особей, достигших указанной величины, замедление наращивания скелетного вещества свя-

зано с повышенной чувствительностью моллюска к сезонным температурным колебаниям. Близкое явление отмечалось Доддом (Dodd, 1964) на калифорнийских мидиях.

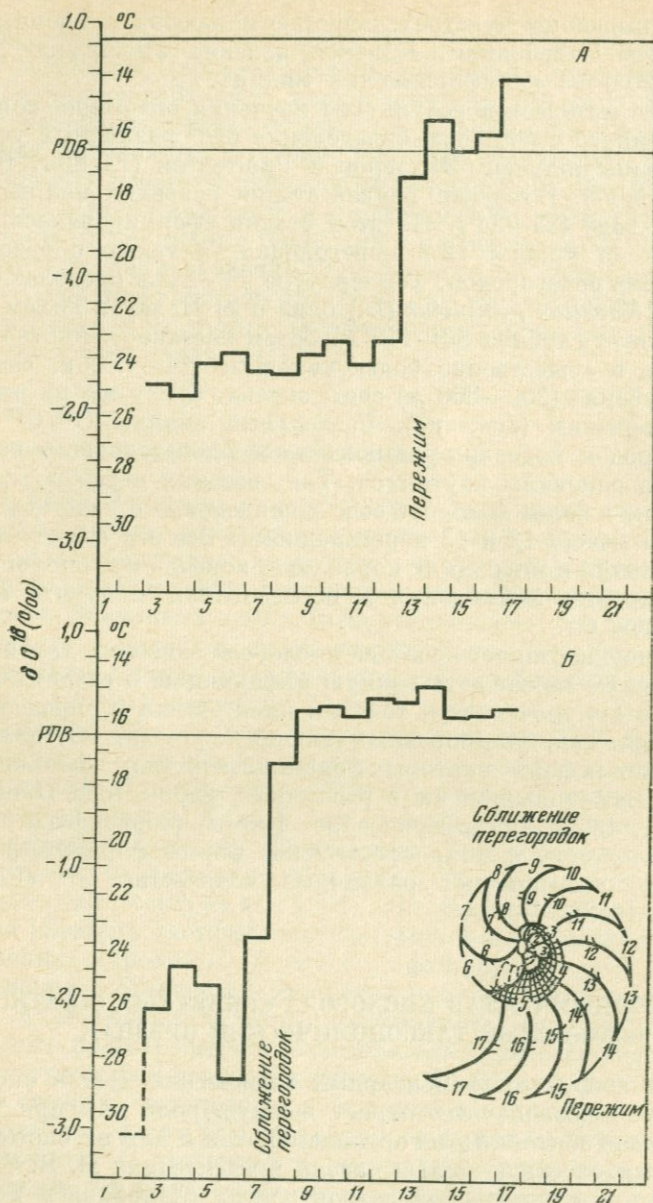
Крайне интересные результаты изучения онтогенеза современного наутилуса с помощью определения  $\delta O^{18}$  различных участков его раковины получены Эйхлером и Ришдеттом (Eichler, Ristedt, 1966, фиг. 17). В течение первой стадии развития моллюск жил в теплой воде ( $23-24^\circ$ ). На этой стадии сформировалась стенка раковины до уровня 12-й перегородки, а также образовались первые семь перегородок. Температуре  $23-24^\circ$  в пределах ареала обитания *Nautilus pompilius* (L.) близ о-ва Палау в Тихом океане соответствует глубина 80—110 м. Затем внезапно животное переместилось в существенно более холодные ( $14-17^\circ$ ) и, очевидно, более глубокие (200—300 м) зоны океана. Сразу же на раковине возник пережим (сужение). Раздельный анализ  $O^{18}/O^{16}$  стенки и перегородок позволил установить последовательность развития элементов раковины наутилуса. Так, восьмая перегородка образуется уже в более холодной воде одновременно с участком стенки раковины между 12 и 13 перегородками. Все эти сведения о стадиях развития и миграциях кораблика, конечно же, биологу обычными методами наблюдения и исследования получить никогда не удалось бы.

Изучение изотопного состава кислорода скелетов других организмов также может дать ценную информацию о стадиях их развития и о приуроченности той или иной стадии к определенному сезону года. Так, установлены различные значения  $\delta O^{18}$  для правых левозавитых форм некоторых фораминифер, что, возможно, связано с формированием их в различные сезоны года (Longinelli, Tongiorgi, 1964). Мегасферические формы (образуются преимущественно летом) и микросферические формы фораминифер, по видимому, накапливают различные количества  $O^{18}$  (Emiliani, Epstein, 1953).

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ ПРИЗНАК

Ныне ясно, что элементарный химический состав скелетных остатков беспозвоночных играет важную роль как при выяснении условий обитания этих организмов, так и для их систематики. Тем самым блестяще подтверждено предсказание Я. В. Самойлова о развитии химической палеонтологии (Самойлов и Терентьева, 1925).

Изотопный состав кислорода карбонатов также зависит не только от изменения параметров среды обитания (например, температуры), но и связан с систематическим положением организмов. Прежде всего, отмеченное в главе III деление организмов на две группы — организмы, кислород карбоната кальция скелетов ко-



Ф и г. 17. Содержание изотопов кислорода ( $\delta O^{18}$ ) в раковине современного кораблика *Nautilus pompilius* (L.) из Тихого океана и температуры обитания моллюска на различных стадиях развития. По Эйхлеру и Ристедту (Eichler, Ristedt, 1966, фиг. 2)

А — участки стенки раковины; Б — перегородки

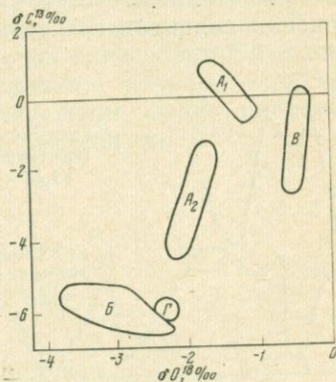
торых накапливается в равновесии с кислородным фоном окружающей воды, и организмы, у которых отношение  $O^{18}/O^{16}$  не находится в равновесии с изотопным составом воды обитания — есть в своей основе деление по систематическому признаку. Например, в кальците панцирей морских ежей, как правило, изотопы кислорода концентрируются не в равновесии, тогда как между кислородом  $CaCO_3$  раковин подавляющей части моллюсков и кислородным фоном среды устанавливается устойчивое равновесие.

Исследованиями Вебера и Раупа (Weber, Raup, 1966, 1968) показано, что меняющийся состав  $O^{18}$  и  $C^{13}$  кальцита различных частей скелета современных и ископаемых морских ежей контролируется систематическим критерием. На обширном материале было установлено, что, как правило, иглы обогащены  $O^{18}$  по сравнению с панцирем, причем  $\delta O^{18}$  игл в большинстве случаев мало отличается от  $\delta O^{18}$  как химически осажденного  $CaCO_3$ , так и карбоната кальция (арагонита или кальцита), накопленного гастроподами, пелециподами и фораминиферами. Содержание  $O^{18}$  различных участков панциря и аристотелева фонаря изменяется в достаточно широких пределах. Так,  $\delta O^{18}$  зубов аристотелева фонаря в среднем выше, чем  $\delta O^{18}$  панциря, тогда как кальцит остальных элементов фонаря (пирамидок, скобок, эпифиз) обеднен  $O^{18}$  по сравнению с кальцитом панциря. Сравнение  $\delta O^{18}$  гомологичных элементов скелета морских ежей, принадлежащих различным таксонам класса Echinoidea, показывает, что надотряды, отряды и семейства обладают определенной достаточно выдержанной характеристикой изотопного состава.

Содержание  $O^{18}$  и  $C^{13}$  в скелетном кальците представителей других классов типа иглокожих — Asteroidea, Ophiuroidea и

Фиг. 18. Средние значения  $\delta C^{13}$  и  $\delta O^{18}$  современных классов типа иглокожих. По Веберу (Weber, 1967а, фиг. 2)

А — Echinoidea — морские ежи (А<sub>1</sub> — неправильные, А<sub>2</sub> — правильные);  
 Б — Asteroidea — морские звезды;  
 В — Ophiuroidea — змеехвостки (офиуры); Г — Crinoidea — морские лилии

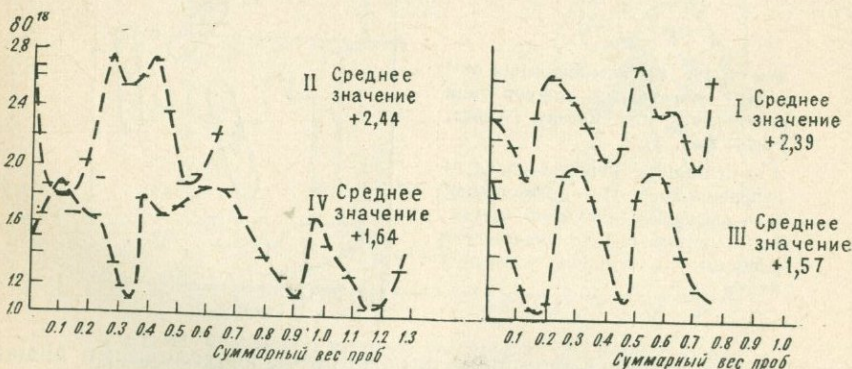


Crinoidea — также в основном определяется не условиями внешней среды (температурой, соленостью и др.), а их систематическим положением (Weber, 1967 а, 1968). Достаточно отчетливы изотопные характеристики надотрядов и отрядов, а для морских звезд и офиур — семейств и в некоторых случаях — более низких так-

сонов. Современные представители различных классов иглокожих (фиг. 18) характеризуются следующими осредненными значениями  $\delta^{18}\text{O}$ , ‰ (в скобках количество анализов): Echinoidea (морские ежи) — 1,79 (256); Asteroidea (морские звезды) — 3,08 (573); Ophiuroidea (змеехвостки или офиуры) — 0,49 (166); Crinoidea (морские лилии) — 2,39 (41).

Очевидно, дальнейшее изучение изотопного состава скелетов и других групп организмов позволит выявить какие-то различия, имеющие систематическое значение.

В этой связи большой интерес представляют данные определения изотопного состава кислорода в карбонате створок *Spisula solidissima* из Атлантического океана, приведенные Боуэном (Bowen, 1966). На основании изучения нескольких десятков раковин упомянутого вида, Боуэн установил, что в одной и той же популяции существуют две группы раковин, отличающиеся значениями  $\delta^{18}\text{O}$ . У одной группы среднее значение  $\delta$  выше, чем среднее значение  $\delta$  другой группы. У обеих групп значение  $\delta$  меняется с ростом створок, что, очевидно, обусловлено сезонными колебаниями температуры. Приводимые Боуэном графики изменения  $\delta^{18}\text{O}$ , построенные по представителям разных групп, смещены относительно друг друга (фиг. 19). Таким образом, если рассчитать температуры, то они окажутся различными для створок, происходящих из одного и того же места. Боуэн затрудняется объяснить возникновение подобных различий. Если возможность переноса части раковин исключена (Боуэн отрицает подобную возможность, но отмечает, что часть раковин принадлежала мертвым моллюскам), и обе группы действительно составляют одну популяцию, то не кажется таким уж нереальным предположение Боуэна рассматривать изотопный состав каждой группы как таксономический признак подвидового ранга.



Фиг. 19. Сезонные колебания значений  $\delta^{18}\text{O}$  в четырех экземплярах раковин *Spisula solidissima* из одного местонахождения, Атлантический океан. По Боуэну (Bowen, 1966, фиг. 33 и 34). Значения  $\delta^{18}\text{O}$  даны в ‰

Экземпляры с различными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  сгруппированы попарно

## ВЫВОДЫ

1. В пробах  $\text{CaCO}_3$ , последовательно отобранных из раковин некоторых тихоокеанских двустворок (мидии, гребешка, спизулы) по кольцам роста от макушки до нижнего края, установлены циклические колебания значения  $\delta\text{O}^{18}$ , обусловленные сезонным характером накопления  $\text{O}^{18}$ . По полученным значениям  $\delta\text{O}^{18}$  можно рассчитать сезонные температуры нарастания раковин.

2. Для получения представления о сезонных температурах роста раковины пробы карбоната кальция необходимо отбирать с учетом темпа наращивания скелетных карбонатов.

3. Годовой ход температуры и среднегодовые температуры воды обитания регистрируются лишь формами, карбонаты скелетов которых растут непрерывно в течение года. По карбонатам скелетов, нарастающим с перерывами либо один сезон, либо два, можно определить температуры только сезонов роста; получаемые значения всегда выше среднегодовых температур воды обитания.

4. Подсчет полных циклов изменения значения  $\delta\text{O}^{18}$  в последовательно отобранных пробах  $\text{CaCO}_3$  раковины моллюска позволяет определить возраст животного.

5. Изучение характера распределения  $\text{O}^{18}$  в скелетных карбонатах может предоставить ценные данные о стадиях развития животного, о приуроченности этих стадий к определенному времени года, о миграциях животного и т. п.

6. Изотопный состав кислорода скелетных карбонатов зависит не только от факторов среды (температуры, солености и т. п.), но и от систематического положения организма. Одни организмы накапливают  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  карбоната скелета в равновесии с изотопным составом кислорода воды (моллюски, брахиоподы), в скелетных карбонатах других — изотопное равновесие не устанавливается (иглокожие). Вебер и Рауп показали, что содержание  $\text{O}^{18}$  в скелетном кальците современных иглокожих определяется в основном их систематическим положением: отдельные классы, а в пределах класса и таксономические подразделения более низкого ранга характеризуются определенными значениями  $\delta\text{O}^{18}$ .

## МЕТОД ИЗОТОПНОЙ ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИИ

## ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В 1902 г. П. Кюри предсказал возможность создания «геологических часов», основанных на явлении радиоактивного распада. 45 лет спустя другой выдающийся ученый — так же как и Кюри достаточно далекий от геологии — Г. Юри выдвинул идею использования в качестве «геологического термометра» изотопы кислорода. Известно, что предсказание Кюри вскоре сбылось: уже в 1907 г. были получены первые цифры абсолютного возраста. Первые показания «геологического термометра» были опубликованы Юри и его коллегами в 1951 г.

В этой главе мы не ограничиваемся лишь обоснованием принципов метода изотопной палеотермометрии и изложением процесса проведения изотопного палеотемпературного анализа (сбор органических остатков, определение их пригодности для палеотемпературных исследований, подготовка материала для масс-спектрометрического анализа). Большое внимание уделено тем затруднениям, которые возникают на пути практического воплощения идеи «геологического термометра».

## ОСНОВЫ МЕТОДА

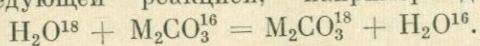
Равновесное распределение  $O^{18}$  между кислородом воды и кислородсодержащего соединения

Изотопный метод определения палеотемператур основан на исследовании кислорода соединений, связанных с водной фазой. Тяжелый изотоп кислорода  $O^{18}$  равновесно распределяется между кислородом воды и осаждающегося из нее кислородсодержащего соединения; это распределение зависит от температуры осаждения — чем ниже температура, тем больше  $O^{18}$  содержится в соединении. Идея метода в общей форме была предложена Юри (Urey, 1947, 1948).

Кислородные соединения наиболее подходят для определения температуры их образования, прежде всего по причине распространенности кислорода на Земле. Он входит в состав таких часто встречающихся и устойчивых в течение геологического времени минералов, как силикаты, карбонаты, фосфаты и сульфаты.

Пригодность кислородных соединений для температурных определений обуславливается также и тем, что Мировой океан представляет собой большой резервуар кислорода, почти не меняющий свой изотопный состав в течение геологического времени. Тот факт, что две изотопные разновидности воды  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  образуют идеальные растворы как жидкие, так и твердые, обеспечивает непрерывность изменения изотопного состава с температурой. Кроме того, изотопный состав кислорода может быть измерен с большой точностью.

Метод изотопной термометрии основан на распределении изотопа  $\text{O}^{18}$  между кислородом воды и минерала, т. е. на наличии изотопного обмена между этими двумя компонентами, выражающегося следующей реакцией, например для карбонатов:



Рядом исследователей (Webster et al., 1935; Mills, Urey, 1939, 1940; Urey, Greiff, 1935) показано, что при обмене между кислородными соединениями и водой тяжелый изотоп кислорода концентрируется в кислороде минерала.

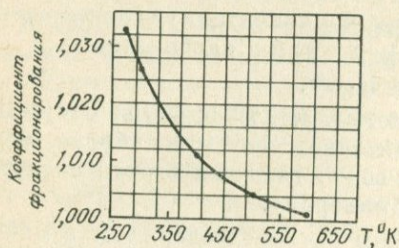
Для изотопного состава любого кислородсодержащего минерала, отлагающегося из воды, весьма важным условием является его способность к обмену с кислородом воды и скорость, с которой достигается равновесное распределение  $\text{O}^{18}$  между водой и кислородсодержащим соединением в растворе. В этом отношении карбонаты оказываются в наиболее благоприятных условиях по сравнению с другими кислородными соединениями. Обмен кислорода карбоната с водой в растворах происходит достаточно быстро. Наиболее подробно их обмен был изучен Миллсом и Юри (Mills, Urey, 1939, 1940), а также Мак-Кри (McCrea, 1950). Обмен в растворах изучался также А. В. Трофимовым (1954).

Миллс и Юри нашли, что обмен между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ$  происходит полностью в течение 7 минут, а при  $0^\circ$  в течение одного часа. Для карбоната натрия при  $25^\circ$  время половины обмена равно 24 часам. Скорость обмена бикарбоната больше скорости обмена карбоната, но меньше скорости обмена углекислоты. Повышение температуры резко увеличивает скорость обмена. А. В. Трофимов нашел, что за 10 минут при  $100^\circ$  происходит практически полный обмен кислорода карбоната калия с водой. Такие же опыты для соды и бикарбоната натрия дали совершенно тождественные результаты. Растворимые карбонатные соединения и, в частности  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , способны довольно быстро обмениваться с кислородом воды. Весьма существенным условием при осаждении минерала является быстрота установления обменного равновесия в растворе. При медленном переходе растворимого соединения в нерастворимое состояние устанавливается равновесное соотношение с кислородом воды. Таким образом, кислород воды, который значительно превалирует над количеством кислорода минерала, является как бы «фоном», определяющим изотоп-

ный состав выделившегося твердого соединения, в интересующем нас случае — карбоната.

Другим определяющим фактором изотопного состава карбоната являются температурные условия, при которых происходит обмен и образование твердого карбоната.

Реакции изотопного обмена, идущие гораздо медленнее химических реакций, протекают быстрее при высоких температурах. Высокие температуры оказываются наименее благоприятными для разделения изотопов при образовании соединения. Другими словами, чем выше температура, тем меньше будет отличаться изотопный состав кислорода минерала от кислорода воды того



Ф и г. 20. Изменение значений  $\delta O^{18}$  в карбонатах в зависимости от температуры

водного резервуара, с которым он связан. Ход изменения изотопного состава с температурой характеризуется кривой, полученной по расчетным данным Юри (Urey, 1947). Эта кривая показывает (табл. 12, фиг. 20), что изменение концентрации тяжелого изотопа с температурой тем меньше, чем выше температура.

Таблица 12

Изменение концентрации  $O^{18}$  в карбонатах при изменении температуры.  
По Юри (Urey, 1947)

Температура, °K	Константа равновесия
273,1	1,037
298,1	1,033
400	1,021
500	1,016
600	1,011

Для суждения о температуре отложения кислородного соединения по концентрации  $O^{18}$  нужно, чтобы это соединение было способно обменивать свой кислород с кислородом воды. Вследствие этого вопрос о кислородном обмене является одним из основных вопросов палеотермометрии.

Наряду с наличием обменной способности имеется и еще несколько условий, определяющих возможность применения метода

изотопной палеотермометрии. Необходимо, чтобы обмен между кислородным соединением и водой происходил в равновесных условиях, а это условие выполняется лишь при достаточно медленном ходе процесса обмена. Нужно также, чтобы соблюдалось условие непрерывности хода изменения изотопного состава с температурой, а это обеспечивается тем фактом, что  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  образуют идеальные растворы.

Так как изотопный состав кислородного минерала определяется двумя факторами: изотопным составом кислорода воды и температурой образования, то для того, чтобы по составу кислорода судить о температуре, нужно знать изотопный состав водного фона и его неизменяемость в пространстве.

Соблюдение всех перечисленных условий необходимо для того, чтобы по изотопному составу кислорода минерала можно было с достаточной уверенностью судить о температуре его образования; другими словами, о правильности «записи» температуры. Для геолога представляют интерес именно палеотемпературные определения, т. е. определения температур отложения минералов, образовавшихся в далеком геологическом прошлом. Ввиду этого прибавляется еще одно серьезное условие пригодности использования кислородного минерала для палеотермометрии: способность его сохранять первоначальный изотопный состав своего кислорода в течение геологического времени, т. е. способность противостоять вторичным воздействиям различных природных факторов, или, как принято выражаться, — «прочность его температурной записи».

С точки зрения соблюдения всех этих условий, далеко не все кислородные соединения одинаково равноценны в палеотермометрии и потому одновременно важно обсудить применимость различных кислородных минералов для указанной цели.

Как уже было отмечено, одним из самых существенных вопросов в палеотермометрии является вопрос о способности кислородных соединений к обмену своего кислорода с кислородом воды. Значение обмена для палеотермометрии имеет двоякий характер. С одной стороны, для того чтобы по содержанию кислорода в минерале было можно установить температуру выпадения минерала из раствора, надо чтобы растворимое соединение, из которого минерал образуется, было способно обменивать свой кислород с кислородом воды. С другой же стороны, важно, чтобы образовавшееся соединение не легко поддавалось гетерогенному обмену и было способно противостоять вторичному воздействию воды и углекислоты. Этим условиям наиболее удовлетворяют природные карбонаты.

В природе превращение  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в нерастворимый карбонат  $\text{CaCO}_3$  может происходить или неорганическим путем вследствие потери углекислоты, или (чаще) под влиянием биохимических процессов. При этом не всегда отложение происходит в равновесии с кислородом воды, хотя в большинстве случаев в природе происходит равновесное осаждение. Нарушение равновесия

может быть или в случае большой скорости осаждения, или в случае биологического фракционирования внутри организма, отлагающего карбонат.

Обычно карбонаты органогенного происхождения представляются собой в основном карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Выше уже приводилась кривая (см. фиг. 20), характеризующая изменение изотопного состава кислорода  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от температуры. В пределах, соответствующих обычным морским условиям (от 0 до  $30^\circ\text{C}$ ), участок кривой мало отличается от прямой. Кривая эта приведена на основании расчетных определений констант равновесия изотопного обмена и коэффициентов фракционирования для различных температур.

Однако эти расчеты недостаточно точны, чтобы их можно было применить для экспериментального определения небольших природных разностей температур отложения карбонатных минералов. Для этих целей приходится разрабатывать эмпирическую температурную шкалу.

Такая шкала была разработана Мак-Кри (McCrea, 1950) для неорганически осажденного карбоната кальция. Мак-Кри осаждал карбонат кальция в таких условиях, которые были по возможности ближе к условиям отложения карбонатов в природе. С этой целью он пользовался двумя природными водами: одна была взята во Флориде, другая — в штате Массачусетс. Соленость этих вод существенно различалась ( $36,7$  и  $32,2\%$ ). Изотопный состав кислорода карбоната кальция, осажденного из них при одной и той же температуре, различался на  $1,14\%$ .

Избыток порошкообразного мела растворялся в этих водах при поддержании постоянного парциального давления углекислоты и постоянном встряхивании. После удаления нерастворившегося мела из такого бикарбонатного раствора посредством выдувания  $\text{CO}_2$  при пропускании тока азота, увлажненного той же водой, получался осадок карбоната кальция в виде тонкой корочки, отлагающейся на стенках сосуда. Такое медленное образование осадка наиболее сравнимо с характером отложения карбоната кальция в природных водах.

Этим способом Мак-Кри осаждал карбонат кальция при различных температурах, повторяя осаждение при каждой температуре 3—5 раз. Измеряя изотопный состав кислорода этих осадков, Мак-Кри установил наличие линейного отношения между этим составом и обратным значением абсолютной температуры. Отсюда может быть по изотопному составу кислорода найдена температура, при которой отложился карбонат.

Построение изотопной температурной шкалы требует большой тщательности. Эпштейн и др. (Epstein et al., 1951; 1953) разрабатывали палеотемпературную шкалу в течение нескольких лет, меняя различные условия. После окончательной разработки метода предварительной подготовки образцов карбонатных раковин был дан последний вариант шкалы (Epstein et al., 1953), при-

ведший к уравнению, которым в настоящее время пользуется большинство авторов. Этот вариант отнесен к карбонатам, отложившимся из морской воды, соответствующей среднеокеанической воде. Эти авторы установили температурную изотопную шкалу биологического характера, используя для этого морских животных с известковыми раковинами. В некоторых морских лабораториях тихоокеанского побережья в термостаты были помещены моллюски с раковинами, просверленными или зазубренными в некоторых местах. Таким образом,  $\text{CaCO}_3$  «залеченных» участков раковины формировался при известных температурах. Такое выращивание представляло значительные трудности. Большую часть материала составляли формы, собранные в местах, имеющих наименьшие годовые колебания температуры. В большинстве случаев это были прикрепленные или донные формы, собранные в различных пунктах тихоокеанского побережья Северной Америки, а также на литорали Бермудских островов. Определялась температура воды, при которой образовывались отдельные части раковины. Температура вод, из которых производился сбор раковин, измерялась в различных точках в течение нескольких месяцев, а также наблюдались и дневные колебания. Из этих определений находилась средняя температура. Возможная ошибка оценивается авторами в  $\pm 1^\circ$ .

Полученные при различных температурах значения  $\delta\text{O}^{18}$ , обработанные по способу наименьших квадратов, дают уравнения, по которым из определенных значений  $\delta\text{O}^{18}$  может быть определена соответствующая им температура.

Окончательное уравнение, выведенное Эпштейном и др. (Epstein et al., 1953), имеет вид:

$$T = 16,5 - 4,3\delta + 0,14\delta^2,$$

где  $T$  — температура в  $^\circ\text{C}$ ;  $\delta\text{O}^{18}$  — измеренное значение образца в  $\text{‰}$ , определяемое уравнением:

$$\delta\text{O}^{18} = \frac{\text{O}^{18}/\text{O}^{16}\text{образца} - \text{O}^{18}/\text{O}^{16}\text{стандарта}}{\text{O}^{18}/\text{O}^{16}\text{стандарта}} \cdot 1000.$$

Практически при измерениях изотопного состава кислорода органических карбонатов морского происхождения часто приходится иметь дело с небольшими значениями  $\delta\text{O}^{18}$ , вследствие чего третий член уравнения, содержащий  $\delta^2$ , может быть опущен.

Цифра 16,5 выражает температуру принятого стандарта, а коэффициент при  $\delta$ , равный 4,3, характеризующий наклон прямой в графике температура — изотопный состав, выражает температурный коэффициент, т. е.  $\delta\text{O}^{18}$ , соответствующую  $1^\circ\text{C}$ .

В тех случаях, когда приходится иметь дело с фауной, обитающей не в нормальных морских условиях, а в засоленных или, наоборот, опресненных водах, в уравнение должна быть введена

поправка на изотопный состав воды, и уравнение приобретает вид:

$$T = 16,5 - 4,3 (\delta - A) + 0,14 (\delta - A)^2,$$

где  $A$  — изотопный состав кислорода воды («водная поправка»).

Д. П. Найдин и др. (1956), пользуясь методом Мак-Кри (McGree, 1950), построили неорганическую палеотемпературную шкалу. Выведенное ими уравнение имело вид:

$$T = 13,3 - 5,14 \delta O^{18} + 0,68 \delta^2 O^{18}.$$

Впоследствии (Тейс и др., 1964) построение шкалы было повторено, введены некоторые уточнения и уравнение приобрело следующие выражение:

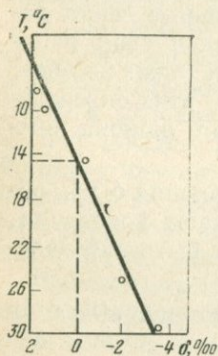
$$T = 14,6 - 4,4 \delta O^{18} + 0,27 \delta^2 O^{18}.$$

Эта шкала была получена тоже при помощи неорганического осаждения  $CaCO_3$  за исключением двух точек, полученных выражением раковин при определенных температурах (8 и  $24,5^\circ C$ ). Обе эти точки хорошо легли на полученную прямую. Полученная прямая и определение температуры стандарта дано на фиг. 21.

При помощи приведенного уравнения были определены палеотемпературы юрских и меловых морей Русской платформы и северо-востока СССР (Таймыр, бассейн Лены и пр.). Для сравнения результатов, вычисленных по этому уравнению, с результатами уравнения Лоуэнштама и Эпштейна было проделано измерение нескольких образцов белемнитов, происходящих из тех же районов и того же возраста, как и определенные Лоуэнштамом и Эпштейном (Lowenstam, Epstein, 1959). Результаты оказались близко совпадающими (Тейс и др., 1964). Это совпадение доказывает, что шкала, полученная химическим осаждением  $CaCO_3$ , хорошо совпадает с биологической шкалой Эпштейна и его соавторов. К такому же заключению пришли и авторы биологической шкалы (Epstein et al., 1953).

В последнее время сравнение неорганической (химической) шкалы с биологической шкалой было повторено Тарутани и др. (Tarutani et al., 1969). Эти авторы также пришли к выводу о хорошем совпадении результатов двух шкал. Эти данные опровергают точку зрения Боуэна (Bowen, 1966), который, говоря о шкале Найдина и др., считает, что результаты, полученные с химической осажженной шкалой, нельзя считать приемлемыми.

При определении палеотемператур по уравнению не требуется пересчет  $\delta O^{18}$  на стандарт  $PDB_1$ , если температура рабочего стандарта установлена по такой эмпирической шкале. Температурные



Ф и г. 21. Построение эмпирической температурной шкалы. По Р. В. Тейс и др. (1964, рис. 1)

значения при расчете по тому и другому уравнению получаются одинаковые (в пределах ошибки измерения). На практике построение такой шкалы необязательно для каждого автора. Можно определить  $\delta O^{18}$  (и соответственно температуру) рабочего стандарта по отношению к одному из стандартов, температурное значение которого известно (см. главу I).

Уже тот факт, что раковины и скелеты морских животных в основном состоят из карбонатов, значительно упрощает подбор материала, причем для анализа требуются небольшие количества материала. Именно карбонатная палеотермометрия и разрабатывалась после того, как Юри предложил этот метод.

Из других кислородных соединений сульфаты представляются мало перспективными в этом отношении уже потому, что реже откладываются морскими организмами. Их малая способность к обмену хорошо установлена. Время их полного обмена исчисляется десятками и сотнями тысяч лет. Кроме того, для морских сульфатов наблюдается интересный факт: где бы ни была взята проба морской воды по всему пространству океана и по глубине, везде изотопный состав кислорода растворенного сульфата оказывается одним и тем же (см. табл. 13). Это указывает на отсутствие его связи с кислородом воды.

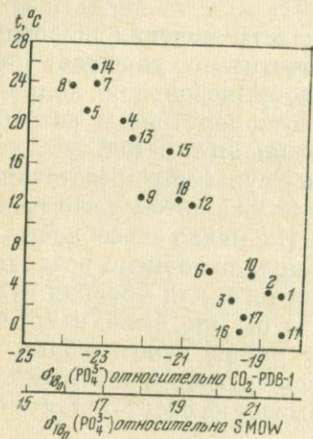
Таблица 13

Изотопный состав кислорода морских сульфатов

Место отбора пробы	Глубина, м	Соленость, ‰	$\delta O^{18}$ , ‰ относительно SMOW	Автор
Тихий океан (побережье Новой Зеландии)	Поверхность	35,58	9,7	Rafter, Mizutani (1967)
То же	250	35,25	9,9	
» »	800	34,47	9,8	
» »	2000	34,61	9,9	
Тихий океан	0	33,6	9,40	Longinelli, Craig (1967)
То же	9247	—	9,83	
Атлантический океан (сев. часть)	0	36,52	9,12	
То же	3000	34,94	9,55	
Средиземное море (Тирренское море)	2828	38,41	9,47	Lloyd (1967)

Более перспективными, в смысле применения в палеотермометрии, оказываются фосфаты. Выше (в главе III) уже говорилось о том, что в природных условиях под воздействием ферментов кислород фосфатов способен обменивать свой кислород с кислородом воды.

Работа Лонжинелли (Longinelli, 1965, 1966) показала прямолинейную зависимость между изотопным составом природных фосфатов и температурой (фиг. 22), вычисленной по изотопному составу кислорода карбонатов. А так как изотопный состав кислорода карбонатов откладывается в равновесии с кислородом воды,



Фиг. 22. Изотопный состав кислорода фосфатов раковин морских организмов относительно средней температуры их роста, вычисленной по  $\delta$  карбонатов ( $\delta$  исправлена на изотопный состав окружающей воды). По Лонжинелли (Longinelli, 1966, фиг. 1)

то можно сделать вывод о наличии изотопного равновесия и между кислородом фосфатов и воды. Этот вывод позволяет использовать кислород фосфатов для палеотермометрических определений. Выделение кислорода из фосфатов производится по методу, предложенному Тэджем (Tudge, 1960). Для очистки от примесей фосфат должен быть превращен в карбонат висмута ( $\text{BiPO}_4$ ). Это достигается трехкратным осаждением:

Исходный фосфат  $\rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiPO}_4$ , из которого затем и выделяется кислород по реакции:  $\text{BiPO}_4 + 8/3\text{BrF}_3 \rightarrow \text{BiF}_3 + 4/3\text{Br}_2 + \text{PF}_5 + 2\text{O}_2$ .

Тэдж (Tudge, 1960) установил, что, несмотря на столь длительную обработку, изотопный состав кислорода исходного фосфата не изменяется.

Выделяющийся кислород циркуляцией при помощи насоса Тэплера над цилиндром из спектрально чистого углерода, нагретого до  $650^\circ\text{C}$ , превращался в углекислоту. Из уравнения реакции видно, что из фосфата выделяется весь кислород, поэтому в этом случае углекислота содержала весь кислород фосфата, тогда как при разложении карбоната  $\text{CaCO}_3$  выделяется  $2/3$  всего кислорода и  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  выделяющейся углекислоты на 10% выше всего кислорода карбоната (см. главу I). Результаты измерений даются автором относительно двух стандартов —  $\text{PDB}_1$  и  $\text{SMOW}$ . Соотношения этих двух стандартов определяются Крэгом (по Longinelli, 1965) как  $\text{PDB}_1 - \text{SMOW} = +30,6$ . С учетом же фракционирования при экстракции  $\text{CO}_2$  фосфорной кислотой  $\text{CO}_2 \text{ PDB}_1 - \text{SMOW} = +40,9$ .

Значения  $\delta O^{18}$  карбоната раковины и содержащегося в них фосфата довольно широко отличаются. В среднем разность между ними соответствует приблизительно  $12\text{‰}$ . Обработывая по способу наименьших квадратов цифры  $\delta O^{18}$  фосфатов, полученных для различных современных образцов, Лонжинелли (Longinelli, 1966) вывел уравнение для определения температуры по изотопному составу кислорода фосфатов. Непосредственное сравнение коэффициентов этого уравнения затруднено благодаря тому, что два уравнения имеют различный порядок. Однако наклоны прямых этих двух уравнений довольно близки.

Выгодной стороной использования фосфатов для палеотемпературных определений является их предполагаемая устойчивость в отложенном состоянии; хотя она пока и не подтверждена опытом, но является логическим выводом из прочности связи фосфора с кислородом.

Недостатком работы с фосфатным термометром является крайняя сложность техники обработки материала. Прежде всего фосфаты относительно редко встречаются в скелетных образованиях беспозвоночных животных, а если и встречаются, то содержание их обычно невелико. Поэтому подбор материала представляет затруднения. Кроме того, требуется значительное количество материала. Техника выделения фосфата из скелета весьма трудоемка.

Возможность силикатного термометра отпадает вследствие того, что силикаты в морских условиях обычно отлагаются в виде водных силикатов. Поэтому возникает вопрос распределения  $O^{18}$  не между двумя, а между тремя компонентами, что значительно усложняет задачу.

Вопрос о постоянстве или изменяемости изотопного состава кислорода океанической воды в ходе геологического времени является первым основанием для критического подхода к достоверности определения палеотемператур. С этой точки зрения необходимо или элиминировать водную фазу в измерении палеотемператур, или доказать постоянство изотопного состава изотопного «водного фона». Если бы удалось найти другое (помимо карбонатов) кислородное соединение, отлагающееся в изотопном равновесии с кислородом воды и имеющее другой температурный коэффициент, то мы получили бы второй «геологический термометр». Другими словами, мы получили бы два уравнения с двумя неизвестными: 1) температурой осаждения и 2) изотопным составом кислорода водной фазы. Эти уравнения могли бы быть решены относительно того и другого неизвестного.

### **Геологическая сохранность первичного изотопного состава кислорода в органических карбонатах**

Важным является вопрос о способности углекислого кальция сохранять свой изотопный состав в ходе геологического времени. В основном сохранность изотопного состава зависит от способ-

ности кислорода карбоната противостоять воздействию трех факторов: а) перекристаллизации, б) диффузии грунтовых вод через твердое вещество карбоната, связанной с отложением вторичного кальцита и в) вторичного обмена кислорода с этими водами, имеющими иной изотопный состав.

В изотопной литературе имеется несколько работ (Gross, 1964; Hodgson, 1966; Keith, Weber, 1964), посвященных вопросу изменения изотопного состава карбонатных пород в ходе диагенеза под действием упомянутых выше факторов. Почти все эти работы, однако, не рассматривают изменения карбонатов морской фауны, а имеют дело с изменениями карбонатных пород. Тем не менее, по этим работам можно судить о направлении процесса. В большинстве случаев при вторичных изменениях изотопный состав кислорода и углерода карбонатов изменяется в одном и том же направлении: отношения  $O^{18}/O^{16}$  и  $C^{13}/C^{12}$  уменьшаются. Это изменение зависит от различия изотопного состава кислорода морской воды, из которой был отложен первичный карбонат, и кислорода грунтовых вод, под влиянием которых происходят вторичные процессы. В начале своей работы, посвященной исследованию диагенетических изменений осадков Бермудских островов, Гросс (Gross, 1964) приводит сводку мнений авторов, ранее исследовавших этот процесс: «...имеется мало данных для диагенетического изменения карбонатных осадков в соленой воде, тогда как такие изменения под действием пресной воды вполне очевидны» (стр. 170).

Наиболее радикальным фактором, способным изменить первоначальный изотопный состав, является перекристаллизация карбоната с участием воды иного изотопного состава. Кислород перекристаллизованного минерала будет представлять собой смесь первоначального кислорода с кислородом, соответствующим кислороду растворяющей воды. Степень такого изменения будет зависеть от соотношения количеств кислорода воды и минерала. В тех случаях, когда количество кислорода воды преобладает над кислородом минерала, изотопный состав перекристаллизованного карбоната будет ближе к кислороду воды. В распознавании таких перекристаллизованных минералов некоторую помощь может оказать параллельное определение изотопного состава их углерода, вследствие довольно значительного различия изотопного состава углерода углекислоты, растворенной в морской и пресной водах.

Не считая перекристаллизации, имеется еще две возможных причины изменения изотопного состава карбонатов — диффузия и обмен. Диффузия приводит к проникновению грунтовых вод через поры карбоната и к отложению в них вторичного кальцита иного изотопного состава, почти всегда обедненного тяжелыми изотопами кислорода и углерода. Юри и другие (Urey et al., 1951) предприняли расчет влияния диффузии на изменение изотопного состава кислорода.

Эта проблема, в частности проблема диффузии через твердое вещество, очень сложна и может быть рассмотрена лишь приближенно.

Расчет делается в предположении, что изотопный состав кислорода на поверхности кристалла определяется равновесием с водой и не изменяется в процессе диффузии и что начальный состав отложившегося кристалла отличается от этого нового равновесного состава. Отсюда получается перепад концентраций, определяющий ход диффузии согласно закону Фика. Отношение этих концентраций  $Q/Q_0$  связано с величиной  $a$ , равной

$$a = \frac{D\pi^2 t}{l^2},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $t$  — время;  $l$  — длина ребра куба.

Расчет  $Q/Q_0$  для некоторых значений  $a$  приводится в табл. 14.

Таблица 14

Значения  $Q/Q_0$  в зависимости от величины  $a$

$a = \frac{D\pi^2 t}{l^2}$	$Q/Q_0$ (перепад концентраций)	$a = \frac{D\pi^2 t}{l^2}$	$Q/Q_0$ (перепад концентраций)
0,1	0,461	0,001	0,915
0,05	0,590	0,0001	0,964
0,01	0,795	0,00001	0,972
0,005	0,854		

Пользуясь приведенными данными, Юри и др. (Urey et al., 1951) делают расчет времени, в течение которого вода может продиффундировать внутрь кристалла, что является основной задачей для вопроса сохранности «записи». Для этого необходимо также определить коэффициент диффузии  $D$ ; он может быть вычислен из электропроводности, обуславливающей ток, который переносит карбонат-ион, по уравнению:

$$D = \frac{RT\sigma}{n^2 F^2 C \rho},$$

где  $n$  — число зарядов иона, т. е. 2;  $F$  — число Фарадея, равное 3600 электромагнитных единицы;  $C$  — число грамм-молекул ионов-карбоната в мл;  $\sigma$  — зависящая от карбоната часть проводимости, предположительно равная 0,01;  $\rho$  — удельное сопротивление кальция в абсолютных единицах.

Если задаться требованием, чтобы кристалл удерживал свой изотопный состав в заданных пределах, то, зная коэффициент диффузии, можно определить время, в течение которого будет сохраняться эта заданная доля первоначального изотопного состава кислорода (табл. 15). Сохранность записи обеспечивается медленностью диффузии через твердый кристалл.

Оценка устойчивости изотопного состава карбонатов, рассчитанная из коэффициентов диффузии

По Юри и другим (Urey et al., 1951)

Доля первоначального содержания изотопа $O^{18}$ в %	Размер кристаллов в м.м	Температура в °С	Время в сек.	Время (число лет)
96,4	1	20	$2,3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^8$
96,4	1	100	$2,1 \cdot 10^{11}$	$6,4 \cdot 10^4$

Таким образом, медленность процесса диффузии через твердое вещество дает некоторую гарантию сохранения температурной «записи» в течение длительных сроков порядка  $10^6$ — $10^{10}$  лет.

Однако не следует забывать некоторую условность приведенного расчета (принятый размер кристалла и общая приближенность расчета).

В каждом отдельном случае при выборе материала надо обращать внимание на его структуру, наличие пор и плоскостей, по которым можно ожидать проникновения грунтовых вод, а также появление трещин и т. п. (см. подраздел «Критерии пригодности материала для палеотемпературных определений» последнего раздела данной главы).

Вопрос о возможном обмене кислорода твердого карбоната кальция с кислородом воды иного изотопного состава изучался Бродским и Луенюк-Бурмакиной (1955), не обнаружившими обмена в течение промежутков времени сравнительно небольшой длительности. В аспекте изменений в течение геологического времени этот вопрос наиболее полно исследовался А. В. Трофимовым (1954). Обмен мела с обогащенной  $O^{18}$  водой изучался им при различных температурах в интервалах времени до 7 месяцев с разными величинами зерен (от 2,5 до 0,002 мм) и с растворами различной кислотности и щелочности. Обмен наблюдался только у очень тонких механических фракций  $CaCO_3$ . Зерна карбоната диаметром 0,25 мм дают лишь очень слабый обмен. Экстраполяция этих данных опыта с обменом позволяет грубо определить порядок обмена в течение периодов большой продолжительности. Результаты этих подсчетов для наиболее агрессивного раствора (5%  $NaHCO_3$ ) и для чистой воды (для зерен карбоната 0,25 мм и при температуре 20° С) следующие: за  $10^6$  лет в растворе 13% обмена, а в чистой воде 4,5 % обмена; в течение  $10^9$  лет в растворе обмен составит 15 %, а в чистой воде всего 5 %.

Исходя из своих экспериментов, А. В. Трофимов (1954, стр. 240) делает следующее заключение: «В природных условиях основное значение, по-видимому, имеет низкотемпературная форма обмена,

так как карбонатные породы образуются и сохраняются нормально в водной среде». Таким образом, вероятность геологической сохранности кислорода карбонатов «от чисто обменных искажений можно обоснованно считать весьма высокой. По мере укрупнения кристаллов кальцита эта вероятность будет резко возрастать — пропорционально квадрату линейных размеров кристалла».

## ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА

Казалось бы, что проблема определения температуры среды обитания (такой средой может быть только вода, так как изотопный метод применим только к кальциту и другим кислородсодержащим минералам, образование которых связано с водной фазой) ископаемых организмов состоит лишь в подыскании форм-регистраторов.

К сожалению, дело обстоит далеко не так. Практическое воплощение идеи «геологического термометра» наталкивается на ряд серьезных затруднений и ограничений, которые мы разделяем на две группы: первичные и вторичные ограничения.

### Первичные ограничения

Оказывается, «запись» изотопного состава кислорода  $\text{CaCO}_3$  скелета организма не всегда одновременно будет и температурной «записью», что зависит, во-первых, от биологических особенностей организма и, во-вторых, от водного фона.

#### Накопление $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ некоторыми организмами не в равновесии с изотопным составом кислорода воды

Для палеотемпературных определений могут быть использованы только такие формы, в карбонате которых отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  накоплено в равновесии с изотопным составом кислорода воды, в которой эти формы обитают. Между тем у многих организмов подобное равновесие не достигается.

Очевидно, совершенно не пригодны для изотопных палеотемпературных определений остатки животных, дышавших воздухом, так как кислород воздуха богаче изотопом  $\text{O}^{18}$  примерно на 2% (Urey et al., 1954). По той же причине не могут быть использованы остатки беспозвоночных (моллюсков и др.), обитавших в отливно-приливной зоне, так как определенное время животные соприкасаются с воздухом. Дорман и Жилл (Dogman, Gill, 1959a) получили по современным литоральным моллюскам Австралии изотопные температуры на 2—5° ниже температуры воды, в которой они обитают.

Как и в современных морях и океанах, так и в бассейнах геологического прошлого обитали организмы, скелетные карбонаты которых в различной степени обменивали свой кислород с кислородом окружающей воды. Для палеотемпературных определений представляют интерес только те организмы, в  $\text{CaCO}_3$  скелетных остатках которых отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  было уравновешено с отношением  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  воды. К подобным организмам принадлежат фораминиферы, серпулиды, брахиоподы, почти все моллюски.

Ископаемые иглокожие для палеотемпературных определений непригодны, ибо, как и у современных представителей типа, изотопный состав кислорода кальцита их скелетов определялся генетическим контролем и лишь в малой степени зависел от изменений условий окружающей среды (Weber, Raup, 1968). Боуэн и Фритц (Bowen, Fritz, 1963) по иглам *Rhabdocidaris* sp. из верхнего байоса ФРГ получили значение  $\delta\text{O}^{18}$ , которому соответствует рассчитанная «температура»  $43,2^\circ$  (!). Подобный результат они объясняют прижизненным нарушением изотопного состава в скелетах среднеюрских иглокожих. Позже Боуэн (Bowen, 1966), основываясь на материалах Лонжинелли и Тольятти (Longinelli, Togliatti, 1962) по современным морским ежам и Дормана и Жилла (Dorman, Gill, 19596) по миоценовым морским ежам Австралии, пришел к заключению, что некоторые иглокожие накапливают кальцит в изотопном равновесии с окружающей водой и поэтому могут быть использованы для палеотемпературных определений. Как уже отмечалось в главе III, иглы морских ежей накапливают  $\text{O}^{18}$  в концентрациях, близких к равновесным. Девере (Devereux, 1967в) по иглам третичных морских ежей Новой Зеландии рассчитал значения температур ( $12,7-14,4^\circ$ ), очень близкие к температурам, полученным по брахиоподам ( $13,5^\circ$ ) и мшанкам ( $13,9^\circ$ ), происходящим из того же местонахождения. Несомненно, остатки ископаемых иглокожих в целом не могут служить надежной основой для палеотемпературных определений и лишь в отдельных случаях после специальных исследований могут быть привлечены для подобных определений.

Как и современные кораллы, ископаемые их представители обогащены  $\text{O}^{18}$  по сравнению с окружающей водой. Девере (Devereux, 1967а) по арагониту глубоководных кораллов из миоценовых отложений Новой Зеландии получил такие значения  $\delta\text{O}^{18}$ , которые соответствуют «температурам»  $21,0-23,1^\circ$  С. Температуры по другим группам не выходят за пределы вполне вероятных для данного случая: по гастроподам  $6,0-7,1^\circ$ ; по пелециподам  $9,7^\circ$ ; по червям  $7,5^\circ$ .

Не могут быть использованы при палеотемпературных исследованиях также карбонаты известковых водорослей, вследствие прижизненного нарушения ими отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  (Lowenstam, Epstein, 1957).

В процессе проведения палеотемпературного анализа необходимо иметь в виду, что даже у тех организмов (моллюски, брахио-

поды и др.), которые накапливают отношение  $O^{18}/O^{16}$  в равновесии с кислородом воды обитания, при определенных условиях это равновесие нарушается (см. главы III и IV).

### Водный фон в геологическом прошлом

Если колебания изотопного состава кислорода современных природных вод столь значительны, а сами причины колебаний достаточно разнообразны (см. гл. II), то как же подойти к вопросу об изотопном составе вод прошлых геологических периодов? Если  $\delta O^{18}$  современных органических карбонатов зависит не только от температуры их образования, но и главным образом от изотопного состава воды обитания — водного фона (см. главу III), то каким образом разделить воздействие этих двух факторов на формирование  $\delta O^{18}$  ископаемых скелетных карбонатов кальция?

Вопрос об изотопном составе морских вод тесно связан с проблемой их объема и солевого состава в течение геологического времени. Эта проблема (или, вернее, комплекс проблем) весьма сложна и, как нам кажется, еще далека от полного всестороннего решения. До сих пор высказываются самые противоречивые представления как об объеме воды океанов, так и о ее составе. Некоторые исследователи считают, что масса воды подвержена значительным колебаниям, другие, наоборот, склонны признавать постоянство объема океанических водных масс в ходе развития земной коры. Ряд авторов допускает существенные колебания содержания солей океанов и морей в различные геологические периоды, другие придерживаются мнения о неизменности во времени состава океанической воды.

О количестве воды в океанах, вернее, об истории формирования современного объема океанической воды (1 млрд. 350 млн. куб. км) существует три точки зрения.

Большинство исследователей (Вернадский, 1933, 1934, 1936; Виноградов, 1944, 1967; Валяшко, 1963; Kuene, 1950 и др.) предполагает, что объем воды, заполняющей океанические впадины, по крайней мере, с начала фанерозоя был постоянным или почти постоянным. По представлениям В. И. Вернадского, «...с самых древних геологических отложений, с архейской эры, не только в общем состав и формы нахождения воды должны были быть аналогичны современному, но и ее количество должно было быть тем же или близким. Иначе это сказалось бы в тех многочисленных минералах, которые с ней связаны в своем образовании. Но эти минералы все те же в свойствах, в количественном отношении и в парагенезисе на протяжении всей геологической истории» (1933, стр. 18). Регрессии и трансгрессии — это только перемещения «единой жидкой массы, всегда одинаковой», это «как бы всплески всемирного океана, масса которого неизменна» (1934, стр. 100 и 101).

Согласно второй точке зрения (Rubeys, 1951; Menard, 1964), рост объема океанической воды происходит постепенно, с весьма постоянной скоростью. Наконец, существуют представления о резких и значительных изменениях массы воды в отдельные моменты геологического прошлого. Так, Ревелл (Revelle, 1955) допускает, что по крайней мере  $\frac{1}{4}$  современного объема океанической воды образовалась лишь за последние 100 млн. лет, т. е. примерно с середины мелового периода. По А. Б. Ронову (1959, 1964), океанический резервуар непрестанно в течение геологического времени пополнялся водой, причем во вторую половину мезозойской эры произошло заметное увеличение объема гидросферы.

В. И. Вернадский предполагал не только постоянство водных масс океанов, но и неизменность их состава в течение геологического времени. Он говорил, что «...огромный материал точного эмпирического наблюдения заставляет думать, что средний состав океанической воды является характерной постоянной планеты, константой, вероятно являющейся устойчивой в течение геологического времени; около нее — в ту и другую сторону — наблюдаются колебания, по-видимому, никогда не достигающие большой величины» (Вернадский, 1936, стр. 411).

Подобного взгляда придерживается также А. П. Виноградов (1944, стр. 187): «...Мы считаем, что уже в кембрии существовало установившееся, огромное по масштабам солевое равновесие между морем и сушей. С этого времени и до наших дней мы не можем ни в характере осадков, пород, ни в изменении химического состава организмов моря, ни в составе атмосферы и так далее найти следы каких-либо крупных, значительных изменений состава солевой массы океана».

По мнению М. Г. Валяшко (1963), данные изучения соляных месторождений и рассолов доставляют убедительные доказательства постоянства состава океанической воды на протяжении последних  $500 \cdot 10^6$  лет; постоянным оставался состав океанической воды и на протяжении всей предшествующей истории, начиная с появления в атмосфере свободного кислорода.

По Н. М. Страхову (1971), постоянство минерального состава морских галогенных толщ, регистрируемое с начала кембрия, свидетельствует о неизменности основного солевого состава океанических вод уже с конца докембрия. По его мнению, это предположение ныне, после получения данных о постоянстве поровых вод верхнемеловых и кайнозойских отложений океанов, «уже не гипотеза, а хорошо обоснованное заключение» (стр. 10).

Крамер (Kramer, 1965), рассматривая историю океанической воды, предполагает эволюцию океана от чистой воды при приблизительно постоянных условиях давления  $\text{CO}_2$ . Вначале состав был очень сходен с пресной водой, который в дальнейшем изменился до состава, сходного с современной морской водой. Предполагается, что это изменение происходило не непрерывно и что изменение состава было на границе докембрий — палеозой, хотя и

нет прямых доказательств этого. Автор считает, что «было бы очень трудно изменить «морской» состав после того, как он был достигнут». В общем Крамер считает, что (в пределах порядка) химический состав океана был однороден с начала палеозоя.

Фэйрбридж (Fairbridge, 1964) также полагает, что наблюдаемое ныне значение солености установилось весьма рано и затем сохранялось на постоянном уровне.

По-видимому, именно в докембрии, когда за счет разрушения магматических пород и привноса вулканических продуктов, возникла солевая масса океана, был создан в своей основе также изотопный водный фон. О характере и путях формирования водного фона в докембрии пока известно очень мало. Некоторые расчеты позволяют предполагать уменьшение  $O^{18}/O^{16}$  в океане в докембрии. Установлено (Baertschi, 1950; Silverman, 1951), что силикаты осадочного генезиса содержат больше тяжелых изотопов кислорода по сравнению с магматическими силикатами. Обогащение осадочных силикатов тяжелыми изотопами кислорода происходило в процессе обмена с водой при их образовании. Следовательно, такое же количество изотопов было потеряно океанической водой. Таким образом, потери тяжелых изотопов океаническими водами с течением времени могут быть рассчитаны как разность между содержанием  $O^{18}$  в осадочных породах и магматических силикатах. Приблизительный расчет этой разности был произведен Силверменом. В качестве силикатов, наиболее отражающих изотопный состав «материнской магмы», температура которой обуславливает наиболее полное смешение и однообразие изотопного состава, Силверменом были выбраны базальты. Этот так называемый «изначальный» изотопный состав кислорода силикатов был определен для нескольких образцов.

Концентрация  $O^{18}$  в осадочных силикатах доходила до 4,3%, среднее же значение для них было определено равным 3,6%. По данным, приведенным в работе Силвермена (Silverman, 1951), масса океанов равна  $1,4 \cdot 10^{24}$  г, масса осадочных силикатов —  $1,9 \cdot 10^{24}$  г, вода содержит 89% (по весу) кислорода.

Осадочные силикаты содержат 48% (по весу) кислорода. Отсюда полное содержание кислорода в настоящее время: в воде равно  $1,2 \cdot 10^{24}$  г, в осадочных силикатах —  $0,9 \cdot 10^{24}$  г.

Баланс должен выразиться следующим уравнением:

$$1,2 \cdot 10^{24} (x - 1,3) = 0,9 \cdot 10^{24} (3,6 - 2,0),$$

где  $x$  — первоначальный изотопный состав океана; 1,3 — процентное содержание  $O^{18}$  в современной океанической воде; 3,6 — процентное содержание  $O^{18}$  в осадочных силикатах; 2,0 — процентное содержание  $O^{18}$  в магматических силикатах; отсюда  $x = 2,5\%$ .

Однако, если принять, согласно данным Кларка, массу осадочных силикатов равной не  $1,9 \cdot 10^{24}$  г, а  $8,4 \cdot 10^{23}$  г, с содержанием кислорода в них не 48, а 45%, то для первоначального изотопа

ного состава кислорода океанической воды получится иное значение. Количество кислорода в воде, согласно этим данным, будет равно  $3,78 \cdot 10^{23}$  г, а первоначальный изотопный состав кислорода океана  $x$  определится из уравнения:  $1,2 \cdot 10^{24} (x - 1,3) = 3,78 \cdot 10^{23} (3,6 - 2,0)$ ; отсюда  $x = 1,8\%$ .

Если принять последнюю цифру для первоначального состава кислорода океанической воды, то изменение изотопного состава выразится цифрой  $1,8 - 1,3 = 0,5\%$ . Этой цифрой приблизительно выражается степень изменения изотопного состава кислорода океанической воды во времени, включая и весь докембрий. По Дегенсу (Degens, 1959b),  $\delta O^{18}$  первичных океанов, по сравнению с современными, составляла от  $+2$  до  $+3\%$ . Высказывается предположение, что в основном процесс потери тяжелого кислорода океанической воды происходил в докембрии. Предполагается, что с начала фанерозоя отношение  $O^{18}/O^{16}$  Мирового океана существенно не изменилось (Clayton, Epstein, 1958; Degens, 1959a, б). По подсчетам Дегенса (Degens, 1959b), с начала фанерозоя  $\delta O^{18}$  изменилась не более, чем на  $0,5\%$ .

В последние годы появилось несколько работ, в которых рассматривается вопрос об изотопном составе кислорода морских бассейнов прошлого.

Кейт и Вебер (Keith, Weber, 1964) исследовали содержание изотопов С и О в 500 образцах фанерозойских известняков и остатков организмов морского и континентального генезиса из различных районов Мира (табл. 16).

По мнению Кейта и Вебера, полученные ими данные возрастания средних значений  $\delta O^{18}$  от палеозоя к кайнозю связаны главным образом с диагенетическими изменениями (перекристаллизация, изотопный обмен). Интенсивность проявления последних увеличивается с возрастом пород. Менее вероятно, как они полагают, предположение о том, что древние океаны были теплее по сравнению с более молодыми.

Такие же изменения в ходе геологического времени обнаружили Дегенс и Эпштейн (Degens, Epstein, 1962) для морских карбонатов. Значения  $\delta O^{18}$  их изменяются с возрастом, причем  $O^{18}/O^{16}$  древних известняков приближаются к значениям пресноводных карбонатов. Сходное изменение наблюдается и в изотопном составе сосуществующих с ними силикатов.

Данные, опубликованные Кейтом и Вебером, несомненно, очень интересны. К сожалению, анализы не имеют палеогеографической привязки: ведь возможны значительные колебания изотопного состава для различных участков одного и того же бассейна. Значения  $\delta$  по образцам различного возраста подсчитаны по различным группам организмов. Очень велик разброс получаемых значений  $\delta$ . Так, по третичным моллюскам из одного и того же местонахождения  $\delta$  меняется от  $+0,49$  до  $-1,84\%$ , а по экземплярам одного вида от  $-0,12$  до  $-1,84\%$ . По всем этим причинам усреднять значения  $\delta$  по периодам и тем более выводить среднее

## Содержание изотопов кислорода в известняках различного генезиса и возраста

По Кейту и Веберу (Keith, Weber, 1964)

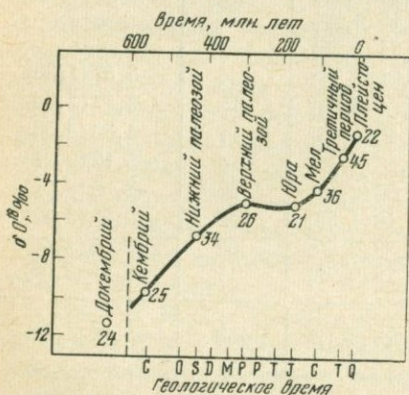
Система	Известняки морского генезиса		Известняки континентального генезиса	
	Число образцов	Ср. $\delta O^{18}$ , ‰ (станд. отклон.)	Число образцов	Ср. $\delta O^{18}$ , ‰ (станд. отклон.)
Кембрий	25	-9,72 (2,23)	—	—
Ордовик	30	-6,15 (0,56)	—	—
Силур	12	-6,64 (1,78)	—	—
Девон	42	-7,01 (1,51)	4	-8,57 (1,30)
Карбон	14	-6,21 (0,89)	12	-5,79 (2,39)
Пермь	12	-3,49 (1,64)	11	-4,36 (3,53)
Триас	13	-8,56 (4,04)	4	-5,12 (0,91)
Юра	21	-4,98 (2,40)	25	-8,52 (3,01)
Мел	36	-4,18 (1,59)	28	-10,22 (3,52)
Палеоген и неоген	45	-2,33 (2,45)	63	-9,65 (4,48)
Четвертичная система	22	-1,18 (0,79)	11	-8,15 (2,08)
Среднее	272	-5,25 (3,12)	158	-8,66 (4,01)

значение  $\delta O^{18}$  для фанерозоя вряд ли можно. Любопытно, что по рифовым известнякам, начиная с карбона и до кайнозоя, получены мало меняющиеся значения  $\delta$  (‰): карбон — 4,9; юра от -3,51 до -4,47; мел от -5,29 до -5,76; кайнозой от -3,40 до -5,46.

В статьях, опубликованных позднее, Вебер (Вебер, 1965; Weber, 1965а,б) увеличение отношения  $O^{18}/O^{16}$  в морских известняках фанерозоя объясняет постепенным возрастанием этого отношения в океанах в процессе их эволюции. Содержание изотопов в океанах, по Веберу, определяется балансом между привносом их ювенильными водами и выносом в результате карбонатного осадконакопления. Основываясь на опубликованных в литературе определениях количества накопившихся в течение фанерозоя карбонатов, среднего изотопного состава их кислорода, объема ежегодных новых порций воды и изотопного состава воды, поступающей из мантии, Вебер оценивает содержание  $O^{18}$  в современных океанах цифрой 5,05, а в кембрийских — цифрой 4,53. Заметим, что все цифры в расчете крайне гипотетические. Например, изотопный состав воды, поступающей из глубин, принимается равным примерно 7‰ на основании лишь единственного определения Эпштейном и Маядой изотопного состава кислорода конденсата вулкана Парикутан в Мексике (6,75‰). Поэтому к полученным цифрам следует относиться, как к сугубо предварительным.

Данные анализа изотопного состава более двухсот образцов известняков морского генезиса Вебер (1965) представил графически (фиг. 23). Он считает, что разница изотопного состава карбонатов различного возраста превышает то различие, которое можно объяснить воздействием диагенеза. Он приписывает это различие изменениям изотопного состава кислорода океанической воды.

Так как Кейтом и Вебером анализировались морские породы разнообразных фациальных типов и представители разрозненных групп ископаемых, то значения  $\delta$  для отдельных периодов практически нельзя сопоставлять друг с другом. Большой разброс получаемых значений  $\delta$  свидетельствует, очевидно, о том, что высказанное Кейтом совместно с Вебером предположение о преимущественном воздействии диагенетических изменений ближе к истине, чем представления Вебера об эволюции изотопного состава океанов.



Фиг. 23. Зависимость изотопного состава кислорода карбонатов от их геологического возраста. По Веберу (1965)

Вебер и Рауп (Weber, Raup, 1968) определили отношения  $C^{13}/C^{12}$  и  $O^{18}/O^{16}$  из 191 образца морских ежей от девона до кайнозоя. Полученные результаты были сравнены с данными изучения изотопного состава углерода и кислорода у нескольких сотен современных форм (Weber, Raup, 1966).

Оказалось, что в кальците панцирей и игл палеозойских морских ежей  $O^{18}/O^{16}$  более низкое, чем в кальците мезозойских и кайнозойских представителей класса Echinoidea. Подобное изменение изотопного состава кальцита скелетов ископаемых морских ежей Вебер и Рауп связывают, во-первых с диагенетическим обогащением тяжелым изотопом кислорода остатков древних морских ежей и, во-вторых, с генетическим контролем — возможной зависимостью изотопного состава от уровня эволюционного развития. О возможности изменения изотопного состава океанических вод в геологическом прошлом упомянутые авторы ничего не говорят.

Изменение концентрации стронция в ископаемых организмах по мере возрастания геологического возраста некоторые авторы связывали с изменением концентрации стронция в океанах (Turekian, Kuip, 1956). Лоуэнштам (Lowenstam, 19646) нашел, что уменьшение концентрации Sr в раковинах гастропод в ходе геологического времени связано не с изменением отношения Sr/Ca океанических вод, а с эволюцией организмов в направлении преимущественного поглощения ими кальция по сравнению со строн-

прием. Генетический контроль, а не изменение во времени стронциевого фона океанов, по мнению Галлама и Прайса (Hallam, Price, 1966), определяет меняющиеся концентрации Sr в раковинах головоногих моллюсков. Более высокое содержание Sr в раковинах каменноугольных наутилоидей, чем у однообразных гониатитов, мезозойских и современных наутилоидей они объясняют биохимической примитивностью палеозойских наутилоидей.

Лонжинелли (Longinelli, 1966) установил, что кислород фосфатов, содержащихся в органогенных карбонатах, отложен в равновесии с кислородом воды. Вместе с тем он считает, что изотопный состав океанической воды изменяется во времени. Этот вывод он делает на следующем основании. Между  $\delta O_{(PO_4^{3-})}^{18}$  и  $\delta O_{(CO_3^{2-})}^{18}$

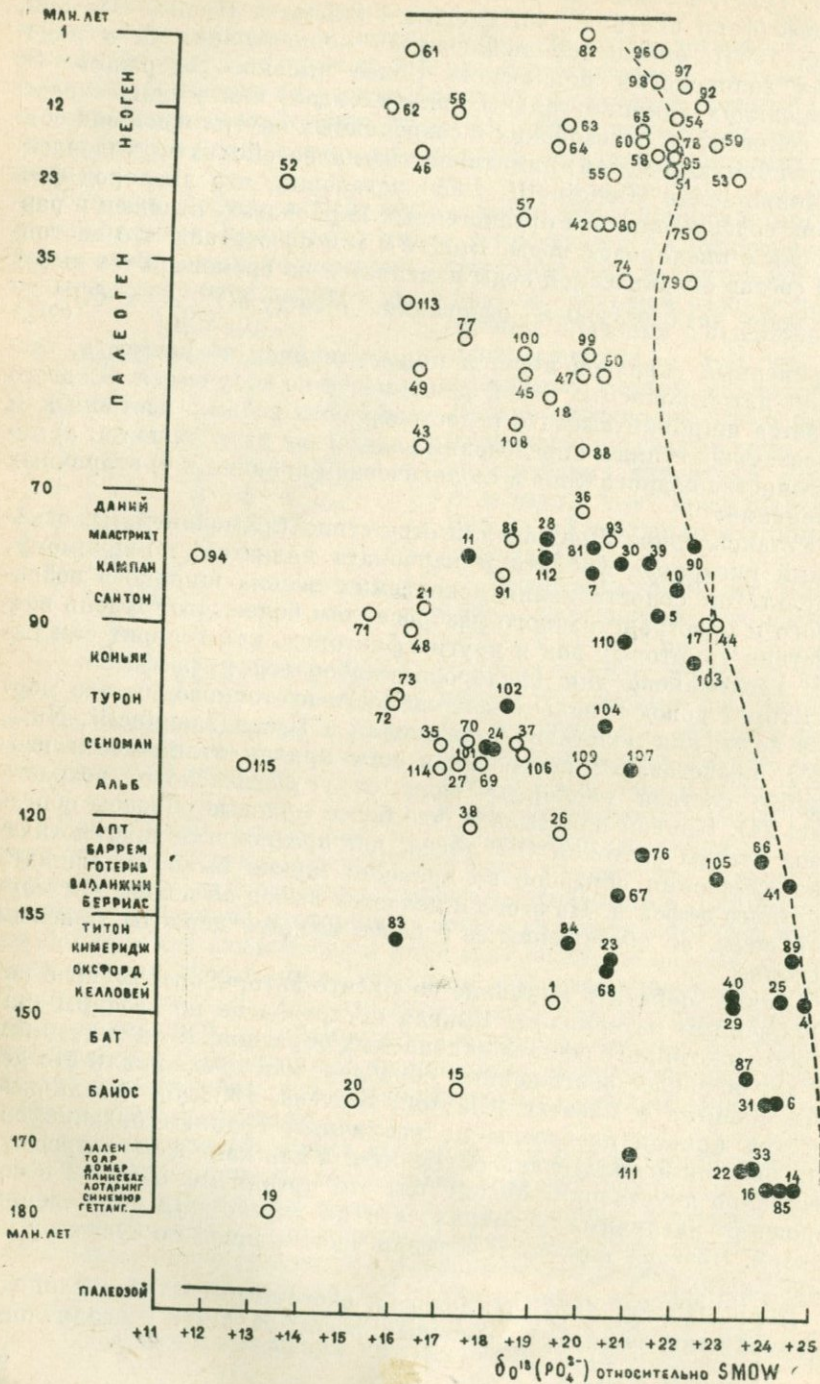
современных образцов имеется прямолинейная зависимость, тогда как для ископаемых такой зависимости не получается. Из этого делается широкий вывод о недостоверности всяких изотопных и палеотемпературных определений вследствие двух явлений: а) непостоянства водного фона в геологическом времени и б) вторичных изменений.

Установленное Лонжинелли отсутствие прямолинейных отношений кислорода фосфата и карбоната является, по-видимому, результатом сопоставления ископаемых весьма широкого возрастного и пространственного разброса, тем более, что степень воздействия грунтовых вод и других факторов, как говорит сам автор, неодинакова для кислорода карбонатов и фосфатов.

Второй довод в пользу изменяемости изотопного состава морской воды, как полагают Лонжинелли и Нути (Longinelli, Nuti, 1968), представляет построенная ими кривая зависимости изотопного состава кислорода воды от геологического возраста (фиг. 24). Кривая показывает, что более молодые образцы обогащены легким изотопом  $O^{16}$ , тогда, как предполагая диагенетические изменения образцов во времени, можно было бы ожидать обратного эффекта. Из этого и делается вывод об изменении морской воды, об обогащении ее в более поздние периоды тяжелым изотопом.

Следует обратить внимание на то, что авторы оперируют с неравноценным материалом. Кривая построена не по средним значениям изотопного состава ископаемых образцов, а по значениям  $O^{18}$  для наиболее обогащенных образцов, как предложили это делать Клейтон и Стевенс (Clayton, Stevens, 1968a, б). Различные участки кривой построены по различным группам организмов. Для мезозоя использованы белемниты, а для кайнозоя — преимущественно двустворки. Между тем эти организмы обитали в совершенно различных условиях, что не учтено при составлении кривой. Поэтому нижняя и верхняя части кривой по существу не сопоставимы.

Перри (Perry, 1967) исследовал изотопный состав кислорода кремней типа «шерт» из различных регионов Мира и различного



возраста (возраст самых древних образцов 3 млрд. лет). Допуская, что все «шерты» морского генезиса и что их кислород накапливался в изотопном равновесии с морской воды, он пытается по полученным значениям  $\delta O^{18}$  выяснить эволюцию изотопного состава кислорода морской воды. Перри приходит к выводу о постепенном возрастании  $\delta O^{18}$  на  $1,8^0/00$  в течение 3 млрд. лет. Возрастание содержания  $\delta O^{18}$  в морской воде в ходе геологического времени он связывает главным образом с привносом «ювенильной» воды ( $\delta O^{18}$  которой, по Крагу,  $+7^0/00$ ).

А. А. Мигдисов и другие (1971) рассматривают сложную картину воздействия на формирование изотопного состава кислорода гидросферы, атмосферы и осадочной оболочки Земли (эпигенез пород; обогащение морской воды тяжелым изотопом кислорода в результате поступления при вулканизме «ювенильной» воды; обеднение океанов  $O^{18}$  вследствие выноса его в осадки и т. д.). По их заключению, отношение  $O^{18}/O^{16}$  в ходе геологического времени изменялось, причем в различных внешних оболочках Земли изменения протекали различно.

Большинство исследователей (Urey et al., 1951; Compston, 1960; Clayton, Epstein, 1958; Degens, Epstein, 1962; Fabricius et al., 1970б и другие авторы) предполагают, что формирование основного изотопного водного фона происходило очень давно, во всяком случае, еще до мезозоя.

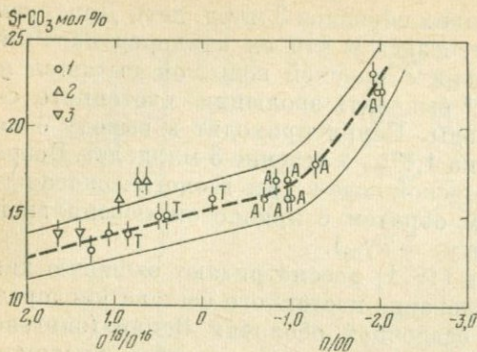
Интересен подход к проблеме выяснения водного фона в геологическом прошлом, примененный Лоуенштамом (Lowenstam, 1959, 1960, 1961).

На основании результатов параллельного изучения отношений  $Sr/Ca$ ,  $Mg/Ca$  и  $O^{18}/O^{16}$  в кальците раковин вымерших (карбон, нижняя пермь, верхний мел, плиоцен) и рецентных замковых брахиопод, происходящих из вод несколько различной солености, он пришел к выводу о стабильности изотопного состава океанов по крайней мере с конца палеозоя. Лоуенштам (Lowenstam, 1961) определил  $O^{18}/O^{16}$  относительно концентрации  $SrCO_3$  в образцах брахиопод: 1) современных с внесением водной поправки в отношении  $O^{18}/O^{16}$ , 2) современных без внесения этой поправки и 3) ископаемых форм.

Образцы взяты из вод, соответствующих нормальным морским условиям, а также из гипосолёных и гиперсолёных вод. Пунктирная линия на графиках фиг. 25—27 дает среднее значение отношения концентраций того и другого компонента в водах нормальной солености. Сплошные линии ограничивают разброс значений молевых концентраций  $SrCO_3$  при данном значении  $O^{18}/O^{16}$ . Эти же линии (для нормальных условий) воспроизводятся и на графиках

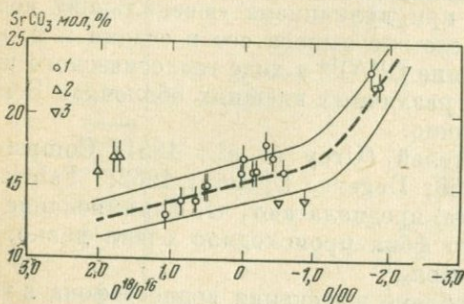
Ф и г. 24. Изотопный состав кислорода фосфатов в скелетах морских организмов различного возраста. По Лонжинелли и Нути (Longinelli, Nuti, 1968, фиг. 1)

Черные кружки — белемниты, белые — другие организмы, пунктирная линия — предполагаемое изменение изотопного состава воды океана с юры до кайнозоя

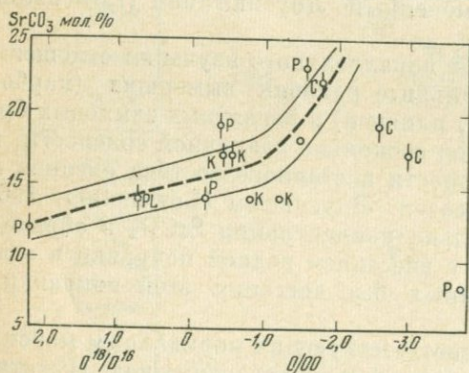


Ф и г. 25. Содержание  $\text{SrCO}_3$  и отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ , исправленное на концентрацию  $\text{O}^{18}$  в воде, для раковин современных брахиопод. По Лоуэнштаму (Lowenstam, 1961, фиг. 1)

Значками показаны образцы из вод с соленостью: 1 — 33, 5—36, 5; 2 — выше 36,5; 3 — ниже 33,5‰; T — *Terebratulina*; A — *Argyrotheca*.



Ф и г. 26. Содержание  $\text{SrCO}_3$  и отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ , не исправленное на концентрацию  $\text{O}^{18}$  в воде, для раковин современных брахиопод. По Лоуэнштаму (Lowenstam, 1961, фиг. 3) Условные обозначения см. на фиг. 25



Ф и г. 27. Содержание  $\text{SrCO}_3$  и отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ , не исправленное на концентрацию  $\text{O}^{18}$  в воде, для раковин ископаемых брахиопод. По Лоуэнштаму (Lowenstam, 1961, фиг. 5) PL — плиоцен; К — мел; Р — пермь; С — карбон

для современных образцов, не исправленных на воду и ископаемых образцов. На фиг. 25 видно, что в область, ограниченную линиями для нормальной солености не попадают образцы для гиперсоленых вод. Фиг. 26 показывает, что без внесения поправки на воду образцы как из гиперсоленых, так и из гипосоленых вод не ложатся внутри области, ограниченной сплошными кривыми, тогда как большинство образцов чисто морского происхождения попадает в указанную область. На фиг. 27 плиоценовый образец лежит на пунктирной линии, 3 пермских, 1 каменноугольный и 2 меловых образца лежат внутри области для нормальных условий, тог-

да как другие 3 образца пермских, 2 каменноугольных и 2 меловых находятся за пределами ее.

Содержание  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в пермских брахиоподах такие же, как и у современных брахиопод. Было установлено, что содержание  $\text{SrCO}_3$  и отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  для каменноугольного образца изменяются таким же образом, как это происходит у современных экземпляров. На этом основании Лоуэнштам заключает о неизменности отношений  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  и  $\text{Sr}/\text{Ca}$  в течение последних  $2,5 \cdot 10^8$  лет, а отношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в течение последних  $2,0 \cdot 10^8$  лет. Заключение Лоуэнштама согласуется с представлениями Одума (Odum, 1954, 1957), Кальпа и его коллег (Kulr et al., 1952) о постоянстве содержания стронция в океанах. В одной из своих последних работ Турекиан (Turekian, 1964), хотя и не соглашается с некоторыми результатами, полученными Лоуэнштамом, приходит к выводу о практически постоянном содержании стронция в океанах в течение фанерозоя. Что касается изотопного состава стронция прошлого, то он, по данным Петермана и других (Peterman et al., 1970), не был постоянным. По их определениям, в карбонатах ископаемых организмов (и в том числе в рострах юрских и меловых белемнитов) отношение  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  изменялось в течение фанерозоя вследствие колебаний изотопного состава стронция морской воды. Эти колебания, вероятно, были связаны с эпейрогеническими движениями и периодами интенсивного вулканизма.

Наконец, в недавно опубликованной статье Савина и Эпштейна (Savin, Epstein, 1970) произведен более точно, чем это было сделано ранее Силверменом (см. выше), расчет возможных изменений изотопного состава кислорода и водорода океанических вод в ходе геологического времени. Они определяли изотопный состав кислорода и водорода глинистых минералов как первичных, так и диагенетически измененных. Полученные ими результаты определения изотопного состава кислорода и водорода ряда минералов (каолинита, монтмориллонита, глауконита и др.) позволяют предположить как условия их образования, так и изменения во времени, а также выяснить изменения изотопного состава тех вод, в которых эти минералы образовались.

Влияние образования осадков на изотопный состав кислорода гидросферы проявляется в уменьшении содержания  $\text{O}^{18}$  в океанической воде в результате обогащения тяжелым изотопом минеральной фазы. Материальный баланс выражается следующим уравнением:

$$S(\text{O}^{18}_{\text{осадка}} - \text{O}^{18}_{\text{магматич. пород}}) = W(\text{O}^{18}_{\text{соврем. океана}} - \text{O}^{18}_{\text{первич. океана}}),$$

где  $S$  — количество кислорода в осадочных породах, приблизительно равное количеству кислорода во всех выветрившихся породах, а  $W$  — количество кислорода океанической воды. Цифры, на основе которых ведется вычисление, сведены в табл. 17.

По подсчетам Савина и Эпштейна, процессы выветривания и осадконакопления приводили в ходе геологического времени

Таблица 17

Содержание изотопов кислорода в породах различного типа  
По Савину и Эпштейну (Savin, Epstein, 1970)

Типы пород	$\frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	Весовые % кислорода	кг кислоро- да на см <sup>2</sup>	$\delta \text{O}^{18}, \text{‰}$
Пелагические осадки	23	45	10	+19
Карбонаты	8,5	49	4	+25
Песчаники и глинистые сланцы	145	47	68	+15
Осадочные породы всех типов	177	—	82	+16
Выветрившиеся магматические породы	185	48	89	+8,5
Океанические воды	278	89	249	0,0

к обеднению гидросферы тяжелым изотопом кислорода примерно на  $3\text{‰}$ , причем с конца докембрия доля этого уменьшения составляла лишь  $0,6\text{‰}$ . Как видно, полученные ими цифры весьма близки к тем, которые сообщает Дегенс (см. выше).

Мы придерживаемся концепции В. И. Вернадского о постоянстве количества и состава воды. Эта концепция разделяется многими исследователями. В частности, по мнению Боуэна (Bowen, 1966), в течение последних нескольких сотен миллионов лет химический состав океанов был таким же, как и ныне.

Представление о постоянстве массы и состава океанической воды в общем ходе геологического времени никоим образом не исключает возможности существования периодических колебаний этих величин. Периодические изменения объема и состава в ту и другую сторону, безусловно, были. Так, объем воды мог несколько изменяться в сторону уменьшения при появлении громадных масс льда в ледниковые эпохи, при уходе воды вместе с накопившимся осадком и т. д. В масштабе геологического времени все эти изменения есть колебания около какого-то среднего значения, которое как раз и является постоянным и неизменным как качественно, так и количественно.

Эти периодические изменения объема и состава крайне существенны при выяснении интенсивности водного фона в данный конкретный отрезок времени. Так, значительные нарушения отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  отмечались в ледниковые эпохи.

Юри и другие (Urey et al., 1951), Лоуэнштам (Lowenstam, 1961) полагают, что формирование изотопного состава кислорода океанических вод происходило задолго до мезозоя. В практике палеотемпературных исследований по отношению  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  допускается, что в неледниковые эпохи и периоды (например, в течение всего мезозоя) колебания изотопного состава были значитель-

но меньшими по сравнению с ледниковыми эпохами. Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1954), например, допускают, что во время неледниковых периодов колебания солености не выходили за пределы 33—37‰, что приводит к неопределенности изотопных температур только в 3—4°. Но это допущение применимо лишь к открытым морским бассейнам. В изолированных бассейнах и в окраинных частях открытых морей колебания водного фона были, несомненно, более значительными (Lloyd, 1960, 1964; Моок, 1971; Theilig, Müller, Harzer, 1968). Высказываются предположения, что колебания значений  $O^{18}$  по мезозойским белемнитидам, полученные различными авторами (см. далее), в какой-то степени связаны с колебаниями изотопного состава кислорода различных участков моря в мезозое (Maug, 1964).

Эмилиани (Emiliani, 1961b, 1966b) допускает, что в поздне-меловую эпоху концентрация  $O^{18}$  в океанах была несколько большей, а затем, с конца позднего мела она уменьшилась в результате выноса  $O^{18}$  при осаждении карбонатов и силикатов. Следовательно, рассчитанные по мезозойским формам палеотемпературы могут оказаться на 1—2° С ниже действительных.

Боуэн (Bowen, 1961b, в) допускает, что если бы этот процесс был доказан, то в дальнейшем придется пересчитать мезозойские изотопные палеотемпературы в сторону их некоторого повышения.

В прошлом, как и ныне, локальные колебания водного фона определялись процессами испарения и конденсации, действием течений, опреснением в результате притока речных и метеорных вод и т. п. Воздействие этих факторов на формирование водного фона в геологическом прошлом мы еще знаем далеко недостаточно. Поэтому все палеотемпературные определения пока осуществляются только по органическим остаткам, происходящим из заведомо полносоленых бассейнов. Наиболее достоверные данные могут быть получены для периодов и эпох широкого распространения морей (например, для юрского периода, для поздне-меловой эпохи). Именно это условие учтено в приведенном выше палеотемпературном уравнении. Материал опресненных бассейнов или, наоборот, водоемов с повышенной соленостью, пока не может быть надежно интерпретирован. Значительно осложняются палеотемпературные интерпретации при изучении органических остатков эпох крупных материковых оледенений. Принципиально расчет палеотемператур для таких бассейнов можно провести по основному уравнению, в которое введена «водная поправка» — изотопный состав воды бассейна А:

$$T = 14,5 - 4,4 (\delta - A) + 0,27 (\delta - A)^2.$$

Однако вся беда в том, что А определить в большинстве случаев пока невозможно.

Изменчивость водного фона современных морей и океанов, проявляющаяся в местных колебаниях изотопного состава воды, еще более усугубляется при работе с ископаемым материалом. Это ограничивает возможность получения желаемых результатов.

Для устранения воздействия водного фона возможны два пути: 1) создание «парных термометров» с параллельным определением температуры осаждения не только по карбонату, но и по какому-либо другому кислородному соединению и 2) изучение закономерностей его изменения в геологическом прошлом.

Теоретически задача «парных термометров» выглядит весьма заманчиво: по двум сингенетичным кислородсодержащим минералам одного и того же генезиса (например, по кальциту в паре с фосфатом или сульфатом кальция, или с силикатом) можно получить данные для решения двух уравнений с двумя неизвестными — температурой осаждения и изотопным составом воды. Таким образом, решение этих двух уравнений устраняет необходимость изучения изотопного состава кислорода водного фона. Такие «парные термометры» дали бы возможность не только элиминировать водную фазу, но и по изотопному составу этих двух соединений оценить изотопный состав кислорода той воды, из которой они были осаждены. Таким образом, можно было бы не ограничиваться анализом материала, осажденного в чисто морских условиях, а также с уверенностью обратиться к определению температуры морей древнее позднего палеозоя.

В первом разделе этой главы уже говорилось о непригодности силикатов и сульфатов для палеотемпературных определений. Применение силикатного «термометра» осложняется тем, что силикаты отлагаются в виде водных соединений, сульфаты же откладываются не в равновесии с водой.

Наиболее перспективными в качестве второго «термометра» представляются фосфаты по двум причинам: 1) они чаще аккумулируются скелетами морских организмов и 2) кислород фосфатов, как показал Лонжинелли (Longinelli, 1966), откладывается в равновесии с водным кислородом.

Из этого следует, что имеется два кислородных соединения, пригодных для определения палеотемператур: карбонаты и фосфаты. Однако для того, чтобы использовать эту пару в палеотермометрии в качестве «двойного термометра» с достаточной точностью, требуется, чтобы температурные коэффициенты этих двух соединений были различны. Лонжинелли показал, что если построить для фосфатов кривую зависимости между  $O^{18}/O^{16}$  и температурой, подобно шкале для карбонатов (см. фиг. 21), то наклон прямой, определяющий величину температурного коэффициента, оказывается очень близким. Вследствие этого точность определения температур по этой паре оказывается недостаточной ( $\pm 4,5^\circ C$ ). Основываясь на этих данных Лонжинелли, следует

сделать вывод, что до настоящего времени не найдено второго изотопного термометра, который дал бы возможность при палеотемпературных измерениях, с одной стороны, определять температуру независимо от изотопного состава водной фазы, а с другой, позволил бы иметь суждение о составе самой этой фазы.

Второй путь состоит не в исключении водного фона, а в изучении закономерностей его изменения. Этот путь — наиболее сложный, так как требует проведения длительных и тщательных исследований, — очевидно, одновременно является и наиболее перспективным. Знание всех изменений изотопного состава позволит разработать шкалу «водных поправок» для бассейнов различного типа. Вопрос о поправках рассмотрен в следующем подразделе. Здесь же лишь упомянем очень интересные результаты изучения изотопного состава O и C в двусторках из разреза палеогеновых отложений Северной Франции, опубликованные французскими авторами (Létolle, Tivollier, 1966; Tivollier, Létolle, 1968). Значения  $\delta O^{18}$  и  $\delta C^{13}$  оказались существенно различными для этапов существования открытых морей (например, лютетского и стампийского), моментов регрессии, времени возникновения лагун, развития опреснения. Полученные данные хорошо согласуются с существующими представлениями о достаточно изменчивых условиях физико-географической обстановки палеогеновых морей Северной Франции.

Иной подход к определению палеотемператур по материалу, происходящему из бассейнов с отклоняющейся от нормы соленостью, был предложен Муком и Фогелем (Mook, Vogel, 1968; Mook, 1971). Ими была установлена линейность отношения  $\delta C^{13}$  растворенного бикарбоната и солености, а также определено отношение  $\delta C^{13}/\delta O^{18}$  для вод эстуария Вестершельде, где происходит смешивание пресной воды р. Шельды с водой Северного моря. Определяя это же отношение в раковинах фоссильных моллюсков Зюдерзее, Мук и Фогель экстраполировали графически прямую  $\delta C^{13}/\delta O^{18}$  к линии, дающей температурную зависимость изотопного состава для океанической воды. Точка пересечения этих линий, как они полагают, представляет значение температуры обитания моллюсков в опресненных водах древнего Зюдерзее.

#### Поправки на колебания водного фона. Другие поправки

Конечно, до получения шкалы «водных поправок» еще очень далеко. Однако уже сейчас в некоторых случаях можно учесть колебания водного фона. Так, можно внести поправки в основное уравнение определения изотопных палеотемператур при изменении изотопного состава кислорода воды с глубиной и во время чередования ледниковых и межледниковых эпох.

Выше приводилось палеотермометрическое уравнение с «водной поправкой» А.

Эпштейн и Лоуенштам (Epstein, Lowenstam, 1953, стр. 432) внесли эту поправку ( $A$  — это  $\delta$  воды, из которой происходит исследуемый образец) в свое уравнение, которое после этого приобрело вид:

$$T = 16,5 - 4,3 (\delta - A) + 0,14 (\delta - A)^2.$$

Такая поправка вносилась при определении изотопного состава кислорода современной и плейстоценовой фауны Бермудских островов для обеспечения сравнимости образцов, взятых из вод различной солености. Лоуенштам (Lowenstam, 1961) привел данные для современных брахиопод как с водной поправкой, так и без нее, чтобы обеспечить сравнимость соотношения  $O^{18}/O^{16}$  и  $SrCO_3$  в современных формах и в ископаемых, для которых такая поправка не может быть внесена.

Если величина  $A$  положительная, то это приводит к уменьшению рассчитанных значений  $T$ , а отрицательное  $A$  увеличивает  $T$ . Иными словами, если анализируются формы, обитавшие в воде, которая богаче  $O^{18}$ , чем вода современных океанов, то без внесения коррекции будут получены температуры ниже действительных, а если вода обеднена  $O^{18}$ , то будут рассчитаны слишком высокие значения  $T$ . Изменение  $\delta$  в среднем на  $0,2\text{‰}$  влечет к изменению  $T$  на  $1^\circ C$ .

В данном же подразделе рассмотрена коррекция на географическую широту, которая должна быть внесена в результаты изотопного анализа при построении обобщающей палеотемпературной кривой.

Поправка на глубину.  $\delta O^{18}$  современных океанических вод несколько изменяется с глубиной (см. главу II). В частности, абиссальные воды океанов в низких широтах несколько обеднены (на  $0,2$ — $0,4\text{‰}$ )  $O^{18}$  по сравнению со среднеокеанической водой. Это необходимо учитывать при расчете изотопных палеотемператур по глубоководным формам. Так, например, Эмилиани (Emiliani, 1955a) при определении плейстоценовых температур по донным фораминиферам Тихого и Атлантического океанов принимает водную поправку  $A$  равной  $-0,3\text{‰}$ .

Поправка на местные условия. Процессы испарения и конденсации, приток пресных вод (реки и атмосферные осадки), различно протекающие в зависимости от географической широты и местных условий, различным образом сказываются на изотопном составе морских и океанических вод. Если известен результат воздействия этих процессов на  $\delta O^{18}$  воды, то тогда можно определить значение поправки  $A$ . Однако подобное определение пока произвести можно либо крайне приближенно, либо вообще нельзя. Напомним, что локальные колебания водного фона существенно ограничивают возможности изотопной палеотермометрии. Приближенный подсчет поправки  $A$  производил Эмилиани (Emiliani, 1956a) при обработке кайнозойских глобигериновых илов Атлантики. Учитывая данные Эпштейна и Маяды о регио-

нальных вариациях изотопного состава кислорода современных океанов, Эмилиани для колонок, которые были взяты близ берегов Флориды, предлагает  $A = +0,95\text{‰}$ , а для колонок экваториальной части Атлантического океана (N 234,  $5^{\circ}45'$  с. ш.,  $21^{\circ}43'$  з. д.) —  $A = +0,48\text{‰}$ .

Поправки на вариации изотопного состава кислорода в ходе геологического времени. Несомненно, наиболее уязвимым местом изотопной палеотермометрии является неопределенность водного фона в геологическом прошлом. Выше уже отмечалось, что для мезозоя можно предположить известное постоянство изотопного состава кислорода вод открытых морей. Если верны предположения Эмилиани (Emiliani, 1961б, 1966б) о несколько большей концентрации  $O^{18}$  в меловых морях, а затем ее уменьшении в результате выноса  $O^{18}$  при осаждении карбонатов и силикатов, то в таком случае все рассчитанные мезозойские температуры занижены на  $1-2^{\circ}\text{C}$ .

Крайне изменчивым должен быть водный фон во время развития и сокращения полярных ледовых шапок.

Отношение  $O^{18}/O^{16}$  льда резко отличается от изотопного состава кислорода среднеокеанической воды. Среднее значение  $\delta O^{18}$  современных льдов на  $25\text{‰}$  ниже  $\delta O^{18}$  океанов. Поэтому талые воды существенным образом изменяют изотопный состав океанических вод. Наличие в прошлом крупных масс льдов должно быть учтено при определении палеотемператур. По подсчетам Эмилиани (1955а,б), если предположить, что вся масса современных льдов превратится в воду, то при этом изотопный состав океанов понизится на  $0,3\text{‰}$ , а это даст уменьшение изотопных температур при расчетах в среднем на  $1,3^{\circ}\text{C}$ . В плейстоцене льдов было значительно больше (по Флинту —  $59 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ , из них ныне осталось  $18,8 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ ). Они занимали площади, располагавшиеся в более низких широтах (Скандинавия, Канада), по сравнению с современными ледниками. Водяные пары, питавшие их, проходили более короткие дистанции; значит  $\delta$  осадков, за счет которых формировались льды этих регионов, должна была мало отличаться от  $\delta$  снега, выпадающего ныне в их пределах, а эта  $\delta = -15\text{‰}$ .

Изъятие некоторого количества воды ( $2,6\%$ ) из океанов во время максимума оледенений приводило к повышению отношения  $O^{18}/O^{16}$  океанов ( $A = +0,4\text{‰}$ ), а во время межледниковых эпох это отношение уменьшалось, вследствие притока талых вод с  $\delta = -15\text{‰}$  ( $A = -0,3\text{‰}$ ).

По недавним подсчетам Эмилиани (Emiliani, 1966а) разница значений  $\delta O^{18}$  для ледниковых и межледниковых эпох четвертичного периода была различной в различных зонах Мирового океана (табл. 18).

Девере (Devereux, 1967а,в), основываясь на подсчетах Эмилиани, полагает, что к цифрам изотопных палеотемператур, полученным по новозеландским доплейстоценовым ископаемым, следует добавить поправку, соответствующую  $-1^{\circ}\text{C}$  в случае, если

Разница значений  $\delta O^{18}$  океанических вод для ледниковых и межледниковых эпох

По Эмилиани (Emiliani, 1966a)

Водная масса	Колебания значений $\delta O^{18}$ (‰) для ледниковых и межледниковых эпох
Поверхностные воды	
Карибское море, экваториальная часть Атлантического океана	1,65
Экваториальная часть Тихого океана	1,22
Глубинные воды	
Экваториальная часть Атлантического океана (3577 м)	1,06
Экваториальная часть Тихого океана (4540 м)	0,50

в кайнозой отсутствовали льды в полярных районах; если же ледники были в полярных широтах, то тогда поправка должна быть еще более незначительной (от  $-0,4^\circ$  до  $-1^\circ C$ ).

Конечно, поправки, подобные предлагаемым Эмилиани, необходимы, но в реальности их приходится сомневаться. Мы согласны с теми исследователями (Bowen, 1966; Ericson, Wollin, 1964), которые расценивают эти поправки пока лишь как предположения или догадки, но не результат строгого расчета. В их «обосновании» в настоящее время еще много неизвестного: точный объем плейстоценовых льдов (по Фэйрбриджу — Fairbridge, 1964 — их объем достигал  $80 \cdot 10^6$  км<sup>3</sup>), реальные колебания  $\delta O^{18}$  этих льдов и т. д.

Некоторые авторы (Olausson, 1965; Shackleton, 1967 и др.), полагают, что колебания изотопного состава кислорода океанических вод в межледниковые и ледниковые эпохи были столь значительными, что именно они, а не колебания температурные, в основном формировали отношение  $O^{18}/O^{16}$  в карбонатах фораминифер, по которым Эмилиани и его коллеги определяют четвертичные температуры океанических вод. К проблеме изотопных поправок мы еще вернемся в главе VIII при рассмотрении результатов определения плейстоценовых температур.

Поправка на широту. В силу ряда причин лишь в редких случаях можно послойно собрать материал из одного разреза или из нескольких разрезов, расположенных в пределах ограниченного района. Обычно материал для изотопных палеотемпературных определений происходит из различных пунктов, часто достаточно удаленных один от другого. Следовательно, значения изотопных палеотемператур по образцам различного возраста, но происходящим из различных местонахождений, могут отражать не изменения температур во времени, а их географиче-

ское распространение. Поэтому график изменения температуры в течение позднего мела в пределах Евразии (фиг. 47) построен по цифрам изотопных палеотемператур, полученным только по образцам, происходящим из северной полосы Европейской палеобиогеографической области.

При составлении общей температурной кривой изменения кайнозойских температур Новой Зеландии Девере (Devereux, 1967в) все полученные в различных районах страны значения изотопных палеотемператур приводит к значениям кайнозойских палеотемператур Веллингтона (см. фиг. 52-II). Разница в широте между крайними пунктами Новой Зеландии (пролив Фово на юге о. Южного  $46^{\circ}40'$  ю. ш. и м. Северный на о. Северном  $34^{\circ}20'$  ю. ш.) составляет  $12^{\circ}$ . Разница в значениях современных среднегодовых  $T$  поверхностных вод у этих пунктов равна  $8^{\circ}C$ . Предполагается, что в кайнозое эта разница была такой же. На этом основании к значениям кайнозойских палеотемператур пунктов, расположенных южнее Веллингтона ( $41^{\circ}$  ю. ш.; среднегодовая  $T$  поверхности воды  $15^{\circ}C$ ) добавляется от  $1^{\circ}$  до  $4^{\circ}C$  в зависимости от их широты. Соответственно для пунктов, которые расположены севернее, величина коррекции изменяется от  $-1^{\circ}$  до  $-4^{\circ}C$ .

Поправка на палеошироту — см. раздел «Палеотемпературы и гипотезы дрейфа континентов и перемещения полюсов» главы IX.

### Вторичные ограничения

Изменения структуры, минерального и химического состава скелетов начинаются сразу же после смерти организмов, продолжают после их погребения в осадке и зачастую весьма интенсивно проходят в процессе диагенеза уже в породе. Часто от скелетов остаются лишь отпечатки или ядра. Но даже, если скелет сложен карбонатом, то далеко не всегда можно быть уверенным в том, что этот карбонат первичный, накопившийся при жизни организма, а не является вторичным образованием, возникшим в процессе диагенеза.

Нарушение первичного, прижизненного изотопного состава кислорода скелетных карбонатов в ходе их диагенетических изменений ограничивает возможности метода изотопной палеотермометрии. По справедливому замечанию Батерста (Bathurst, 1964а, стр. 335), изучение диагенетических процессов, в частности, диагенеза органогенных карбонатов, находится на эмбриональной стадии. Поведение отношения  $O^{18}/O^{16}$  в диагенезе исследовано еще слабо. Несомненно, степень сохранности первичного значения  $\delta O^{18}$  зависит от общей направленности процесса изменения структуры, минерального и химического состава органогенных карбонатов.

Лэнд (Land, 1967) рассматривают диагенез как процесс стабилизации: образование стабильных, устойчивых в данных условиях минеральных и химических соединений за счет метастабиль-

ных, неустойчивых. Метастабильные карбонаты — высокомагнезиальные кальциты и арагонит — начинают растворяться еще на морском дне и, конечно, процесс стабилизации — превращение их в устойчивый низкомагнезиальный кальцит — продолжается в осадке и затем в породе (Chave et al., 1962; Chave, 1964). Таким образом могут совершенно исчезнуть скелетные остатки, сложенные арагонитом и высокомагнезиальными кальцитами. Так, в карбонатных породах (мергели, песчий мел и т. п.), как правило, сохраняются раковины устриц, пектинид, ростры белемнитов, остатки других организмов, скелеты которых были образованы низкомагнезиальным кальцитом, а гастроподы представлены лишь отпечатками и ядрами, так как их раковины при жизни были арагонитовыми. Следовательно, круг пригодных для палеотемпературного анализа ископаемых значительно сужается.

К сожалению, и те скелетные остатки, которые сложены в породе карбонатом кальция, не всегда пригодны для палеотемпературных определений. Даже такие «идеальные» по определению Юри др. (Urey et al., 1951) и Майра (Maury, 1964) для палеотемпературных определений формы, как белемниты, часто оказываются непригодными для подобных исследований.

В процессе диагенеза возможны различные пути нарушения первичного отношения  $O^{18}/O^{16}$ .

1. **З а г р я з н е н и е** — подмешивание к основному карбонату,  $\delta O^{18}$  которого необходимо определить, посторонних карбонатов, иного происхождения и, следовательно, с иным изотопным составом. Обычно таким посторонним карбонатом является вторичный кальцит, заполняющий поры, каналы и мелкие пустотки в скелете, микропромежутки между отдельными элементами скелета. Поэтому первостепенное значение приобретают структурные признаки скелетных карбонатов. Благоприятны для образования вторичных карбонатов раковины устриц, иноцерамов и некоторых других двустворок, обладающие рыхлой структурой, а также пористые скелеты иглокожих. Конечно, загрязняющие карбонаты могут образоваться и в скелетах, обладающих плотной структурой, но разбитых трещинами, рассверленных различными организмами-сверлильщиками. В частности, в раковинах многих двусторок, в рострах белемнитов из верхнемеловых отложений широко распространены сверления, оставленные различными организмами — мшанками, губками, червями, усконогими раками, водорослями (Найдин, 1969). Некоторые сверления (например, сверления водорослей) не различимы невооруженным глазом.

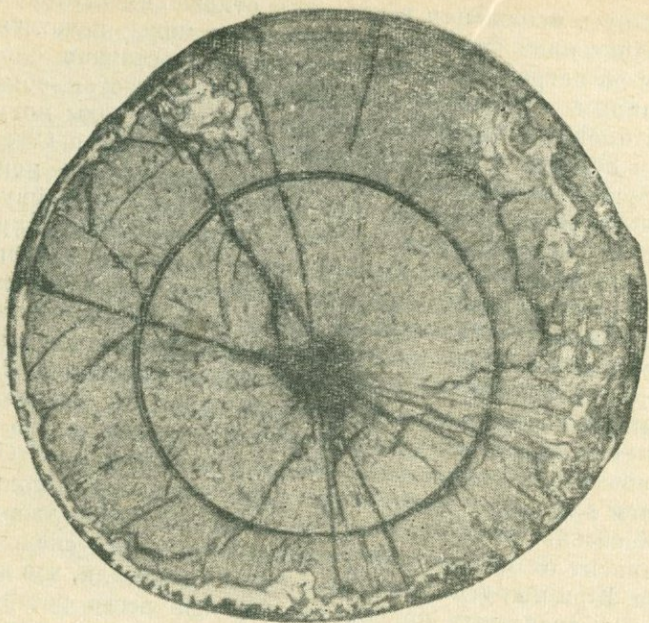
Вмещающие карбонатные породы, проникающие как в естественные пустоты скелета (поры, каналы и т. п.), так и заполняющие новообразования (трещины, ходы, оставленные организмами-сверлильщиками и т. д.), также являются источником загрязнения, от которого иногда трудно избавиться.

2. **В т о р и ч н ы й о б м е н**, — т. е. обмен кислорода карбоната с кислородом воды другого изотопного состава, — наиболее

обычный путь искажения первичного отношения изотопов кислорода органогенных карбонатов. Этот обмен может начаться еще на дне моря до погребения в осадке скелетных остатков, сложенных неустойчивым карбонатом кальция. Продолжается обмен и в осадке с иловыми водами. В породе грунтовые воды могут существенно изменить картину распределения  $O^{18}$ . Прежде всего грунтовые воды могут изменить соотношение между стабильными и нестабильными карбонатами. Так, по Чейву (Chave, 1964), в верхнемеловой формации Навесинк США сохранились остатки различных брахиопод, острей, пектинид, ростры *Belemnitella americana*, остатки других организмов, при жизни накапливавших низкомагнезиальный кальцит, и не сохранились скелеты организмов, сложенные арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом. Это явление Чейв связывает, главным образом, с избирательной растворимостью грунтовыми водами карбонатов различной степени магнезиальности. В зонах интенсивного развития грунтовых вод в результате диффузии отношение  $O^{18}/O^{16}$  сохранившихся в породе органогенных карбонатов может подвергаться дальнейшим изменениям. Скорость диффузии через твердое вещество зависит от микроструктурных особенностей скелетных карбонатов. Юри и другие (Urey et al., 1951) показали, что кристаллы некоторых скелетных карбонатов (прежде всего ростров белемнитов) обладают компактным плотным сложением, препятствующим развитию быстрого процесса диффузии (об этом см. первый раздел настоящей главы).

Так как грунтовые воды обеднены тяжелым изотопом кислорода, то обмен с ними приводит к снижению значения  $\delta O^{18}$ . При палеотемпературных расчетах по измененным подобным образом скелетным карбонатам получают искаженные в сторону их завышения значения палеотемператур. Даже в скелетных остатках с компактно расположенными кристаллами карбонатов при их длительном контакте с грунтовыми водами развивается обмен. При этом обмен прежде всего охватывает поверхность скелетных остатков. В 16 образцах белемнитов были определены значения  $\delta O^{18}$  собственно ростров и их поверхности (см. табл. 22, фиг. 39). В 15 случаях значение  $\delta$  поверхности оказалось меньше, чем  $\delta$  белемнита. Разница в значениях  $\delta$  ростра и его поверхности соответствует в среднем разнице рассчитанных значений  $T$  1—2° С. У пяти ростров (№№ 5322, 5300, 9307, 9308, 9317) получена весьма существенная разница в значениях  $\delta$  ростра и поверхности ростра, соответствующая разнице в значениях температур от 8,8° до 12,9°.

Как показывает фиг. 39, рассчитанные значения  $T$  по поверхности выше, чем по  $\delta$  вещества более глубоких участков ростров. Только у одного ростра из 16 (№ 6164) были получены обратные соотношения  $\delta$  (—0,81‰ для ростра и —0,71‰ для его поверхности), и, соответственно, температуры, но разница в данном случае лежит в пределах точности наших определений.



Ф и г. 28. Поперечное сечение ростра *Belemnitella mucronata* со следами окремнения

Уменьшение значения  $\delta O^{18}$  поверхности ростра обусловлено обменом с грунтовыми водами. Замечено, что подобный же процесс развивается и по осевой линии ростров, вдоль которой кристаллы кальцита неплотно прилегают друг к другу.

С циркуляцией вод в карбонатных толщах верхнего мела Европейской части СССР часто связано развитие процессов окремнения. Окремнение охватывает и ростры. При развитии окремнения в рострах заметно изменяется изотопный состав кислорода участков, подвергшихся окремнению по сравнению с участками, не затронутыми этим процессом (фиг. 28). При пересчете на температуру разница оказывается порядка 2—3°: по окремненным участкам ростра «температура» выше, чем по неизменным. Совершенно очевидно, что ростры, затронутые процессами окремнения, непригодны для палеотемпературных определений.

3. Изменение изотопного состава кислорода органогенных карбонатов при изменении их минеральной формы. Установлен следующий ряд стабильности в естественных условиях органогенных карбонатов: низкомагнезиальный кальцит > арагонит > высокомагнезиальный кальцит (Stheli, Hower, 1961; Chave et al., 1962). Превращение неустойчивых карбонатов в устойчивые может проходить различными путями. Этот вопрос рассмотрен в работах Батерста (Bathurst, 1964a, б), Чейва (Chave, 1964), Додда (Dodd,

1966), Лэнда (Land, 1967). Все превращения с участием воды (и прежде всего растворение), несомненно, влекут за собой изменение первоначального отношения  $O^{18}/O^{16}$ . Что же касается превращений, проходящих без воды, то они сами по себе изучены еще недостаточно, а данные о поведении  $O^{18}$  при подобных превращениях почти отсутствуют. Все эти различные по своему характеру превращения обычно обобщенно называют перекристаллизацией.

Баннер и Вуд (Land, 1967) различают четыре основных фактора «избирательной перекристаллизации»: 1) первичный минеральный состав; 2) наличие посторонних ионов — особенно магния; 3) размер, габитус, ориентировка кристаллов скелета; 4) присутствие органического вещества.

По Лэнду, первые два фактора в процессе диагенеза-стабилизации имеют второстепенное значение, но крайне важен фактор таксономический — принадлежность организма к той или иной группе. Лоуенштам (Lowenstam, 1961) предполагает, что стабильность концентраций Sr и Mg в органогенных карбонатах определяется не временем, а первичным содержанием элементов в скелетах, проницаемостью и химизмом вмещающих пород. По Додду (Dodd, 1966), на течение процесса перехода арагонита в кальцит влияет наличие органического вещества, рассеянных элементов, присутствие воды (по его данным, в присутствии пресной воды переход осуществляется быстрее, чем при контакте с морской водой), а также время: в палеозое арагонитовых скелетов мало; их больше в мезозое и особенно в кайнозое. Однако Лоуенштам и Лэнд полагают, что в прошлом было просто больше кальцитовых раковин, чем арагонитовых. По Лэнду, время не является существенным фактором перехода арагонита в кальцит. Относительное обогащение кайнозойских отложений органогенным арагонитом он связывает не с фактором времени, а с какими-то еще не выясненными особенностями превращений карбонатов.

Арагонитовые скелетные образования хорошо сохраняются в глинах, сланцах и в других малопроницаемых породах, а также в конкрециях. В карбонатных толщах арагонит сохраняется редко.

Пилкей и Гуделл (Pilkey, Goodell, 1964) заметили, что у ископаемых представителей *Oliva savana* слои арагонита несколько крупнее, чем у современных особей вида. Это, очевидно, связано с исчезновением конхиолина в ископаемых раковинах. По их мнению, исчезновение органических веществ, возрастание пористости и циркуляция воды изменяют также концентрации рассеянных элементов в раковинах моллюсков. По наблюдениям Турекяна и Армстронга (Turekian, Armstrong, 1961), изменение химического и минерального состава раковины начинается прежде всего в той ее части, которая первоначально была занята органическим веществом. Огромная роль органической матрицы в процессе сохранения скелетных карбонатов подчеркивается Ватабе и Вильбуром (Watabe, Wilbur, 1960). Если конхиолин удален из

скелета, то защищаемые им поверхности кристаллов обнажаются и начинаются процессы адсорбции. По наблюдениям Галла и Кеннеди (Hall, Kennedy, 1967; Kennedy, Hall, 1967) синтетический арагонит значительно менее устойчив, чем скелетный. Скелетный арагонит отличается от искусственного, во-первых, присутствием рассеянных элементов (Sr, Ba и др.) и, во-вторых, наличием органических веществ. Ссылаясь на данные Мак Дональда о том, что рассеянные элементы не делают арагонит стабильным, они приходят к выводу о связи устойчивости органогенного арагонита с органической матрицей. В отсутствие воды арагонит любого генезиса может сохраняться неопределенно долго. Вода оказывает каталитическое действие на процесс перехода арагонита в кальцит; органическая матрица защищает от подобного действия кристаллы арагонита, образуя на их поверхности гидрофобную пленку. В свою очередь для сохранения органических веществ необходима восстановительная среда. Лэнд (Land, 1967) подтверждает каталитическое действие воды в процессе превращения арагонита в кальцит. Если по данным Галла и Кеннеди, скелетный арагонит устойчивее синтетического, то Лэнд, изучавший процессы инверсии арагонита в кальцит при нагревании до  $285^{\circ}\text{C}$ , обнаружил обратное соотношение: более плотный нескелетный арагонит, как в присутствии воды, так и без нее превращается в кальцит более медленно, чем скелетный.

Батерст (Bathurst, 1964b) видит два основных пути замещения арагонита кальцитом в раковинах моллюсков: а) растворение арагонита, образование пустот, которые затем заполняются друзовым кальцитом (вода обязательна) и б) перекристаллизация *in situ*, при которой сохраняется первоначальная скелетная структура. Еще неясно, является ли второй путь собственно инверсией, т. е. настоящей полиморфной трансформацией, проходящей в твердом состоянии и приводящей к перестройке кристаллической решетки. Участие воды в этом процессе не исключено, хотя достоверно не установлено.

Выше было отмечено, что по Мак Дональду рассеянные элементы не влияют на процесс инверсии арагонит — кальцит. Лэнд, в частности, отрицает подобное влияние стронция. Между тем существуют представления о сдерживающей роли стронция в процессе перехода арагонита в кальцит, о резкой интенсификации этого процесса при потере решеткой арагонита своего стронция (Siegel, 1960; Hallam, Price, 1966).

Противоречивость имеющих данных о превращениях карбонатов свидетельствует не только о недостаточной изученности процессов инверсии, но и о большой сложности и разнообразии самих процессов. Оказывается, при определенных условиях возможен и обратный переход кальцита в арагонит (!) (Цветков, Вальящина, Пилюян, 1964; Burns, Bredig, 1956).

Каковы же данные о поведении  $\text{O}^{18}$  в процессе стабилизации карбонатов? Повторим уже сказанное выше: если новые карбо-

наты возникают при участии воды, то  $\delta O^{18}$  этих карбонатов, очевидно, должна отличаться от первичного отношения  $O^{18}/O^{16}$ . Подобные карбонаты не могут быть использованы при палеотемпературных определениях. Арагонит коралловых построек атоллов Бикини и Энветок содержит неизменное отношение  $O^{18}/O^{16}$ , а при его перекристаллизации новообразованные карбонаты обогащаются  $O^{18}$  вследствие контакта с гиперсолеными водами (Gross, 1964; Gross, Tracey, 1966). По мнению Галлама и Прайса (Hallam, Price, 1966), при переходе арагонита в кальцит отношение  $O^{18}/O^{16}$  изменяется.

Очевидно при этом в инверсии карбонатов принимала участие вода. В возникших при диагенезе и затем сосуществующих кальците и родохрозите изотопный состав кислорода различен: в последнем значении  $\delta O^{18}$  остается примерно таким же, как и во время образования, а в кальците значение  $\delta O^{18}$  изменяется — кальцит богаче  $O^{18}$  по сравнению с родохрозитом (Hodgson, 1966).

Если же превращение высокомагнезиального кальцита или арагонита в низкомагнезиальный кальцит проходит без доступа воды (собственно инверсия, изолированная «изохимическая» реакция, по Лэнду), то нет оснований ожидать нарушения первичной изотопной «записи».

Но в литературе имеются указания и о том, что арагонит должен переходить в кальцит только посредством фазы раствора. Подобная точка зрения разделяется Фабрициусом и другими (Fabricius et al., 1970b). По их мнению, растворяющая вода не обязательно должна изотопно отличаться от морской воды, и поэтому при переходе арагонита в кальцит первичный изотопный состав может не изменяться. Эти предположения, как полагают Фабрициус и его коллеги, доказываются тем, что по их наблюдениям и по арагонитовым органическим остаткам и по кальциту, замещающему арагонит, получаются одинаковые значения  $\delta O^{18}$ . В процессе инверсии многое еще не ясно и требуются дальнейшие исследования — подчеркивают упомянутые авторы.

По представлениям Вебера и Раупа (Weber, Raup, 1968), изотопный состав кальцита иглокожих не может сильно измениться в результате перекристаллизации. У морских ежей распределение  $O^{18}$  подвержено резко выраженному генетическому контролю и нет никакой связи между изотопным составом их скелета и литологией вмещающих пород, нет видимой связи со стратиграфическим положением исследованных образцов морских ежей — все это свидетельствует об отсутствии диагенетических изменений  $\delta O^{18}$ . Потеря  $O^{18}$  при диагенезе отмечена в редких случаях (например, у представителей отряда *Clupeasteroidea*).

К вопросу о нарушении первичного изотопного состава кислорода органических карбонатов в процессе их диагенеза мы вернемся в подразделе «Критерии пригодности материала для палеотемпературных определений» следующего раздела данной главы.

Сбор материала

Материал, отбираемый для изотопных палеотемпературных исследований должен отвечать определенным требованиям.

Прежде всего необходимо предусмотреть влияние первичных ограничений метода. Это значит, что объекты для масс-спектрометрических определений должны, во-первых, происходить из заведомо полносоленых бассейнов и, во-вторых, принадлежать организмам, накапливавшим отношение  $O^{18}/O^{16}$  равновесно с водой.

Следовательно, скелетные карбонаты организмов, обитавших в опресненных бассейнах или, наоборот, в бассейнах, соленость воды которых была выше среднеокеанической, не могут быть использованы для палеотемпературных определений.

Накапливался ли кислород ископаемых скелетных карбонатов в равновесии с кислородом воды обитания или подобное равновесие отсутствовало, решить не всегда легко. Могут быть рекомендованы два критерия определения пригодности: во-первых, принадлежность ископаемых организмов к тем группам, у современных представителей которых отношение  $O^{18}/O^{16}$  уравновешено с изотопным составом окружающей воды (моллюски, брахиоподы, серпулиды) и, во-вторых, получение рассчитанных по  $\delta O^{18}$  значений палеотемператур, не выходящих за пределы возможных для данного района и данного отрезка геологического времени палеотемператур — «приемлемых» («reasonable») температур, по Лоуэнштаму и Эпштейну (Lowenstam, Epstein, 1954, стр. 209).

Для получения представлений о пространственном изменении температуры (что необходимо при палеогеографических построениях) образцы должны быть собраны на возможно большей площади, причем важно, чтобы были охвачены регионы, как можно более значительно различающиеся своими палеоширотами. Чтобы палеотемпературные данные по различным регионам были сопоставимыми, необходимо использовать во всех регионах одни и те же группы организмов.

Должно быть известно точное систематическое положение форм, скелетные остатки которых исследуются. Недостаточно определения «*Belemnites* sp.» (как в работах Боуэна), так как различные роды и виды имеют различное отношение  $O^{18}/O^{16}$  (см. главу III). Для того, чтобы получить сопоставимые значения температур для какого-то определенного интервала времени, образцы должны иметь точную стратиграфическую привязку.

При изучении пространственного распределения температур в пределах какого-нибудь крупного региона в течение периода или эпохи обычно удается наметить лишь отдельные интервалы времени, для которых перечисленные выше требования соблюдаются. Так, для позднемеловой эпохи мы не можем получить палеотемпературные данные, охватывающие крупный регион в целом — на-

пример, Европейскую палеобиогеографическую область, — вследствие выпадения некоторых стратиграфических горизонтов на отдельных участках региона, а также из-за отсутствия подходящих скелетных остатков на всей площади региона. Пока только по маастрихтским белемнитам, распространенным в пределах всей Европейской палеобиогеографической области, можно получить представления о палеотемпературах различных участков этой области.

Если при выявлении пространственного распространения палеотемператур желателен ограниченный набор форм, то при изучении температурных условий конкретного района необходимо исследовать остатки представителей различных групп, обитавших в различных условиях.

И, наконец, еще одно крайне важное требование, предъявляемое к исследуемому материалу — его сохранность. Палеотемпературный анализ может проводиться только по формам, сохранившим первичную изотопную «запись».

### **Критерии пригодности материала для палеотемпературных определений**

Определение пригодности ископаемого материала для палеотемпературного анализа начинается с отбора скелетных карбонатов без внешних признаков изменения. Фосфатизированные, пиритизированные и другим образом измененные скелетные остатки, разумеется, должны быть сразу же отброшены. Исключаются из дальнейшего отбора также скелеты с явно измененной структурой (например, раковины двустворок, у которых не различаются отдельные слои). Не могут быть использованы скелетные остатки раздробленные, раздавленные, разбитые трещинами, источенные организмами-сверлильщиками. Многие признаки изменения строения скелетных карбонатов (наличие микросверлений, развитие окремнения, образование вторичного кальцита и т. п.) не могут быть замечены при внешнем осмотре, но обнаруживаются при микроскопическом изучении.

Наиболее полно требованиям макро- и микросохранности отвечают многие ростры белемнитов, по которым проведена большая часть палеотемпературных определений (см. главу VII).

Ростры неполной сохранности легко выявляются после внешнего осмотра и микроскопического изучения. Ростры полной сохранности окрашены в различные оттенки коричневого цвета, слагающие их кристаллы чистые, полупрозрачные, хорошо выражены линии нарастания. Подобные признаки не характерны для скелетных остатков других сопутствующих организмов, и это, очевидно, является одним из доказательств первичной природы вещества ростров. Свообразна также плотная структура ростров. Величины отдельных кристаллов и их компактное расположение

приводят к тому, что процессы диффузии через вещество ростров проходят с очень небольшой скоростью, при которой первичный изотопный состав сохраняется продолжительное время (см. первый раздел настоящей главы).

Как отмечалось в предыдущем разделе, изотопный обмен с грунтовыми водами сдвигает отношение  $O^{18}/O^{16}$  в сторону его уменьшения, что приводит к получению недостоверно высоких значений рассчитанных палеотемператур. Большой разброс получаемых значений  $\delta O^{18}$  по одной и той же форме из одного и того же горизонта является свидетельством происшедшего обмена. Обмен тем значительнее, чем более высокие значения температур получаются. Поэтому Клейтон и Стевенс (Clayton, Stevens, 1968a, б) предлагают учитывать только наименьшие значения температур, а все остальные рассчитанные по образцам, испытанным вторичный обмен, они исключают при расчете палеотемператур.

Если установлено, что  $\delta O^{18}$  скелетных остатков не зависит от литологического состава вмещающих пород и стратиграфического положения, то это может означать неизменность первичного отношения  $O^{18}/O^{16}$  в скелетных карбонатах.

В результате определения отношения  $O^{18}/O^{16}$  в кальците ростров верхнемеловых белемнитов и во вмещающих карбонатных породах (материал был собран в различных районах Русской платформы, в некоторых пунктах Крыма, Северного Кавказа и Мангышлака; см. табл. 22) было установлено, что  $\delta$  вмещающей породы всегда ниже  $\delta$  белемнита. Различия  $\delta$  ростра и породы изменяются от  $-0,11$  до  $-0,78\%$ ; от  $+0,21$  до  $-2,37\%$  и даже от  $+0,06$  до  $-4,00\%$ . Мы полагаем, что эти различия первичны (об этом см. главу VII). Если бы установился обмен, то произошло бы выравнивание значений  $\delta$  ростра и породы. Тан и другие (Tan et al., 1970) также полагают, что различия  $\delta$  ростров и вмещающих слоев свидетельствуют о сохранности первичного изотопного состава ростров. По их данным, в кальците ростров *Cylindroteuthis* sp. из верхней юры о. Скай (Шотландия)  $\delta O^{18}$  колеблется от  $-0,90$  до  $-1,42\%$ , а для карбонатной фракции вмещающих отложений  $\delta$  изменяется от  $-7,78$  до  $-9,35\%$ .

Ростры белемнитов данного вида из определенного стратиграфического горизонта характеризуются одинаковыми значениями  $\delta O^{18}$  независимо от литологического состава пород горизонта (например, нижнемаастрихтские белемнителлы из глин, песков и писчего мела имеют одинаковый изотопный состав). С другой стороны, белемниты, происходящие из литологически одинаковых, но отличающихся возрастом толщ, различаются значениями  $\delta$ . Так, например, белемнителлы из верхнекампанского писчего мела Днепро-Донецкой впадины всегда обеднены  $O^{18}$  по сравнению с белемнителлами из вышележащего писчего мела нижнего маастрихта, причем вмещающие отложения не только литологически тождественны, но и характеризуются одинаковыми условиями обна-

женности и обводненности. Если бы установился существенный обмен между изотопным составом кислорода ростров и вмещающих пород, то значения  $\delta$  ростров зависели бы от  $\delta$  вмещающих отложений, т. е. произошло бы то, что Дегенс (1967) называет сближением или выравниванием изотопного состава карбоната и среды.

По нашему мнению, отчетливые различия  $\delta$   $O^{18}$  ростров полной сохранности и вмещающих пород (ростры верхнемеловых белемнитов всегда обогащены  $O^{18}$  по сравнению с вмещающими карбонатными породами) исключают широкое развитие явлений обмена.

О сохранности первичного отношения  $O^{18}/O^{16}$  в рострах можно судить по наличию колебаний значения  $\delta O^{18}$  в рострах, подобных сезонным колебаниям изотопного состава, регистрируемым современными моллюсками (см. фиг. 33, 34). Лонжинелли (Longinelli, 1969), а также Спэт и другие (Spaeth et al., 1971) высказывают сомнение в первичности подобной сезонной «записи» (см. главу VII). По данным Спэта и его коллег, различные участки одного ростра могут обладать различными значениями  $\delta$  (разница в значениях достигает  $5^0/_{00}$ ). Это явление они связывают с различной степенью диагенетического воздействия на различные части ростра.

О нарушении или, наоборот, устойчивости отношения  $O^{18}/O^{16}$  в ходе диагенеза информацию могут предоставить результаты химического анализа. Так, например, значительный процент кремния (см. табл. 19) может указывать на развитие окремнения и следовательно, свидетельствовать о непригодности подобных объектов для палеотемпературного анализа. Незначительные содержания железа и марганца в скелетах могут указывать на относительную стабильность органического карбоната. По Ю. Д. Захарову и В. О. Худоложкину (1969), диагенетически измененные раковины триасовых головоногих отличаются от раковин хорошей сохранности повышенным содержанием железа (3—6% вместо 0,5—1%), марганца (6—10% вместо 0,5—3%) и кремния (1—3% и более вместо сотых долей).

Значительное изменение концентраций многих элементов, очевидно, должно свидетельствовать о вероятном изменении и отношения  $O^{18}/O^{16}$ . Однако необходимо иметь в виду, что изменение содержания отдельных элементов не означает существенных нарушений первичного изотопного состава кислорода (см. далее).

Рассмотрим теперь критерии пригодности для палеотемпературных определений скелетных карбонатов различного минерального состава.

Эпштейн и его коллеги (Epstein et al., 1951, 1953) не проводили палеотемпературные определения по арагонитовым раковинам, главным образом, потому, что в процессе подготовки пробы для анализа не исключена инверсия арагонита в кальцит, а при этом возможно нарушение отношения  $O^{18}/O^{16}$ . В дальнейшем

Лоуэнштам и Эпштейн проводили палеотемпературные определения только по ископаемым организмам, скелеты которых при жизни были образованы стабильными карбонатами, — раковинам брахиопод, рострам белемнитов и т. д. Боуэн (Bowen, 1966) также не считает возможным использовать в палеотемпературном анализе органические остатки, сложенные арагонитом. Несмотря на то, что по мнению Боуэна, при переходе арагонита скелетов в кальцит в течение геологического времени первичная температурная «запись» может сохраниться, тем не менее он избегает пользоваться арагонитовыми остатками. Так, например, Боуэн полагает, что у мезозойских аммоидей пригодны для палеотемпературных определений только кальцитовые апихины, но не арагонитовая раковина.

Кальтенэггер (Kaltenegger, 1967), наоборот, считает, что палеотемпературы можно определять только по арагонитовым скелетным остаткам. Так, по Кальтенэггеру, достоверные значения палеотемператур можно получить по рострам триасовых белемнитов аустротейтис, сложенным арагонитом (см. главу VIII). В рострах же, в которых содержание кальцита, замещающего в процессе диагенеза арагонит, достигает 10,8—43,0%, первичное отношение  $O^{18}/O^{16}$  изменено.

По Шталю и Иордану (Stahl, Jordan, 1969; Jordan, Stahl, 1970), изотопные палеотемпературные определения можно проводить, во-первых, по ископаемым с хорошо сохранившимся арагонитом (небольшой процент кальцита уже дает основание подозревать наличие вторичного изотопного обмена) и во-вторых, по кальцитовым раковинам, но непременно происходящим из толщ, в которых сохранились также арагонитовые скелетные остатки. По их мнению, исчезновение арагонита в остатках ископаемых, обладавших при жизни заведомо арагонитовым скелетом (например, в раковинах аммоидов), свидетельствует об изменении и сопутствующих кальцитовых скелетов (например, ростров белемнитов), приводящему к образованию вторичного кальцита. Так как вторичный кальцит трудно отличим от первичного, то следует воздерживаться от определения палеотемператур только по одним кальцитовым скелетным остаткам. Арагонитовые раковины встречаются в сланцах и не сохраняются в песчаниках и карбонатных толщах; кроме того, сохранность арагонита зависит от последующего нагревания в результате магматической деятельности. Поэтому, по мнению Шталя и Иордана, пригодными для палеотемпературных определений могут быть лишь арагонитовые или кальцитовые скелетные остатки, удовлетворяющие указанным выше требованиям, и происходящие из сланцевых толщ, которые при своем формировании не подвергались действию магматизма.

Фабрициус и другие (Fabricius et al., 1970b) не разделяют подобной точки зрения Шталя и Иордана. Как уже отмечалось выше, по их мнению, изотопный состав кислорода при переходе арагонита в кальцит может оставаться постоянным.

Причина различной оценки арагонита, по видимому, заключается в неодинаковом поведении кальцита и арагонита в процессе предварительной подготовки к масс-спектрометрическому измерению: именно к прокаливанию образцов при 475° С. Органические карбонаты обычно содержат некоторое количество органического материала, который может выделять углекислоту и тем исказить значение  $\delta O^{18}$  собственно карбоната. Это ясно показано в работе Эпштейна и других (Epstein et al., 1953). В этом и заключается причина, требующая предварительного прокаливания. В этой же работе показано, что порошок арагонита раковины *Strombus gigas* при нагревании до 475° С переходит в кальцит, что сопровождается обменом с окружающей углекислотой. Прокаливание как кальцитового, так и арагонитового материала при температурах 320 и 375° С такого эффекта не дает. Вместе с тем Шталь и Иордан, прокаливая юрские арагонитовые раковины аммоноидей, не наблюдали изменения изотопного состава кислорода по сравнению с исходным материалом.

По Спэту и его коллегам (Spaeth et al., 1971), арагонит септ и стенок фрагмокона среднеюрского мегатейтиса характеризуется изменяющимися значениями  $\delta O^{18}$ . Если по этим значениям рассчитать  $T$ , то они будут порядка 40°, что не может соответствовать реальным  $T$ . Спэт и его соавторы высказывают предположение о возможном фракционировании изотопов кислорода арагонитовым фрагмоконом. Это весьма интересное предположение требует проверки. Мы не располагали материалом по фрагмоконам, а изучали только ростры.

Эмилиани (Emiliani, 1966a) обнаружил уменьшение значения  $\delta O^{18}$  примерно на 0,5‰ при прокаливании проб кальцита раковин планктонных фораминифер. Спэт и другие (Spaeth et al., 1971) полагают, что ничтожные количества кислорода, содержащиеся в органическом материале ископаемых остатков, внесут в результаты меньше искажений, чем прокаливание. Поэтому при проведении своих исследований они отказались от прокаливания.

Эпштейн и его коллеги (Epstein et al., 1953) исследовали возможность обмена кислорода карбоната в процессе прогревания с посторонней углекислотой, выделяющейся из органического вещества. Для этого они применяли обогащенную углекислоту (+100‰ относительно их стандарта). Взятый материал состоял из арагонитовой раковины *Strombus gigas* и устрицы (кальцит) и нагревался в течение 30 и 60 минут при температурах 320 и 420°. Обмену подвергались раковины и необработанные предварительно и освобожденные от органических остатков предварительным нагреванием. При этом наблюдалось некоторое незначительное обогащение образцов тяжелым изотопом по мере увеличения температуры и времени прогрева. Переход арагонита в кальцит происходил при увеличении температуры до 420° С. Именно в этом температурном интервале (320—420° С) обмен для арагонита оказался значительно больше, чем для кальцита (табл. 4

в статье Эпштейна и др., Epstein et al., 1953). В следующей табл. 5 той же статьи приведены данные по прогреванию до 475° С образцов кальцита и арагонита, подвергавшихся обмену при 320° С. При этом образцы, освобожденные от органического вещества предварительным прогреванием, дали одинаковое изменение (уменьшение)  $\delta O^{18}$  как для арагонита, так и для кальцита, тогда как кальцит, содержащий органическое вещество дал другую величину изменения. Согласно нашим опытам, влияние обработки материала также зависит не от полиморфной разности карбоната, а от количества (и, возможно, химического состава) содержащегося органического вещества. В этом отношении ископаемый материал находится в более благоприятном положении по сравнению с современными образцами, содержащими большее количество органического вещества, и нередко дает одинаковые значения  $\delta O^{18}$  как без всякого прокаливания, так и при прокаливании в вакууме при 475° С.

Если при инверсии и может происходить обмен, то содержание  $\delta O^{18}$  в природном органическом материале, по-видимому, не настолько велико, чтобы оно могло сказаться на изотопном составе карбоната кальция.

Мы неоднократно сравнивали значение  $\delta O^{18}$  прокаленного (при 475° С) и непрокаленного кальцита ростра юрского белемнита *Pachyteuthis*. Разница в значениях оказалась в пределах ошибки опыта, но всегда имела один и тот же знак: непрокаленный образец оказывался обогащеннее прокаленного на величину  $\delta O^{18}$  в среднем равную +0,05‰ (Найдин и др., 1970). Можно предположить, что различие действия прокаливания в работах американских и немецких авторов обусловлено различиями в содержании органического вещества в образцах различного возраста.

Вопрос о способах обработки арагонитового материала нельзя считать вполне решенным. Требуется дальнейшая доработка методики освобождения арагонитового образца, в частности, возможного удаления органического вещества при прокаливании при температурах 320—375° С с удлинением срока прокаливания.

Тезис Шталя и Иордана о том, что исчезновение арагонита в остатках ископаемых, при жизни обладавших заведомо арагонитовым скелетом, свидетельствует об изменении и сопутствующих кальцитовых раковин, не всегда верен. Как и у многих современных групп, у ископаемых организмов раковины могли быть смешанного арагонит-кальцитового состава. В частности, Ю. Д. Захаров и В. О. Худоложкин (1969) обнаружили в раковинах некоторых триасовых цератитов Сибири меняющиеся соотношения арагонита и кальцита, которые, по их мнению, вряд ли можно объяснить только диагенетическими изменениями. Совместное нахождение арагонита и кальцита установлено в раковинах верхнепалеозойских моллюсков (Stehli, 1956; Hallam, O'Hara, 1962; Yochelson et al., 1967). Совместное нахождение арагонита и

кальцита обычно для мезозойских глинистых толщ (Hall, Kennedy, 1967; Kennedy, Hall, 1967). В конкрециях из верхнемеловых отложений Северной Америки найдены раковины иоцерамов, внешний слой которых сложен кальцитом, а во внутреннем слое сохранился арагонит (Tourtelot, Rye, 1969). Галл и Кеннеди (Hall, Kennedy, 1967) обнаружили подобные же соотношения в раковинах меловых иоцерамов, собранных в известковистых конкрециях, а также в толще глин и мергелистого мела. В юрских и нижнемеловых известковистых глинах Англии они нашли белемиты, ростры которых образованы кальцитом, а фрагмоконы — арагонитом. Кроме того, по их данным, арагонитовые раковины моллюсков (например, аммонитов) могут быть заполнены вторичным кальцитом, апатитом, пиритом, гипсом. Гадзон (Hudson, 1965) в юрских пресноводно-лагунных отложениях Шотландии нашел раковины двустворок, в которых сохранился первичный арагонит и одновременно присутствует вторичный кальцит.

Приведенные выше данные показывают, что сингенетичные арагонит и кальцит могут сохраняться в одном скелете и они могут быть использованы для палеотемпературных определений. Палеотемпературные определения можно проводить и по скелетным остаткам, в которых арагонит частично или полностью замещен кальцитом при обязательном условии, что превращение проходило без участия воды. Но так как более обычно диагенетическое превращение карбонатов в присутствии воды и, кроме того, трудно определить характер процесса превращения, то по скелетным остаткам, в которых арагонит частично или полностью заменен кальцитом, изотопный палеотемпературный анализ следует проводить с осторожностью.

Как отмечалось выше, Шталь и Иордан исключают из числа пригодных для изотопных палеотемпературных исследований кальцитовые скелетные остатки, не «проконтролированные» совместным нахождением с арагонитовыми формами. Замещение неустойчивого арагонита кальцитом в скелетных образованиях одних организмов, как нам представляется, не всегда должно сопровождаться перерождением кальцита других скелетных остатков. В частности, если в карбонатных толщах верхнего мела Европейской палеобиогеографической области почти совершенно отсутствуют арагонитовые скелетные остатки, то это вовсе не означает, что в этих толщах не могут сохраняться скелеты, сложенные первичным кальцитом.

Имеются данные о значительной устойчивости изотопного состава кислорода органогенных карбонатов в процессе диагенеза. Так, Вебер и Рауп (Weber, Raup, 1968) установили, что при перекристаллизации карбоната скелета иглокожих, приводящей к потере магния и переходу высокомагнезиальных кальцитов в низкомагнезиальные, содержащие  $O^{18}$  не меняется.

Лоуенштам (Lowenstam, 1961) изучил поведение магния, стронция и отношения  $O^{18}/O^{16}$  в кальците ископаемых брахиопод.

Он различает три степени диагенетического изменения. Первая степень — отношение  $O^{18}/O^{16}$  и содержание  $Sr_2CO_3$  сохранились неизменными, а содержание  $MgCO_3$  уменьшилось на 45%; вторая степень — отношение  $O^{18}/O^{16}$  уменьшалось ( $\delta$  на 0,8‰ меньше по сравнению с первичным), содержание  $SrCO_3$  уменьшилось на 15%,  $MgCO_3$  на 50%; третья, наиболее значительная степень изменения — значение  $\delta$  уменьшилось на 1,2‰, содержание  $SrCO_3$  на 20%, а  $MgCO_3$  на 50%.

Таким образом, из трех изученных Лоуенштамом компонентов самым мобильным оказался магний (см. также раздел «Общие сведения о рострах белемнитов» главы VII), а наиболее стабильным — отношение  $O^{18}/O^{16}$ . Связь С—О устойчива в кристаллической решетке карбоната. По подсчетам Лоуенштама, в кальците изученных им брахиопод содержание стронция и отношение  $O^{18}/O^{16}$  были более или менее постоянными по крайней мере в течение последних 250 млн. лет, а содержание магния — на протяжении 200 млн. лет.

### Подготовка материала для масс-спектрометрического анализа

Скелетные остатки, удовлетворяющие критериям пригодности, очищались от вмещающей породы. Иглою или с помощью препарировального прибора (может быть применена зубо-врачебная бормашина) соскабливалась проба весом 30—40 мг. Подобная навеска может обеспечить проведение двух параллельных определений. Полученные навески карбоната кальция растирались в порошок в агатовой ступке и затем обрабатывались как описано в главе I.

Для получения значений  $T$ , которые регистрировались в течение года, бороздовые пробы отбирались в соответствии с характером наращивания скелетных карбонатов: на раковинах двустворок от макушки к нижнему краю, на рострах белемнитов по радиусу роста. Борозда не захватывала участки скелетов, карбонат которых мог быть изменен (поверхностные слоечки створок и ростров, осевые участки ростров).

При изучении сезонных температур применяются различные способы отбора проб (Жирмунский и др., 1967; Urey et al., 1951; Epstein, Lowenstam, 1953; Emiliani, 1956b; Emiliani, Cardini et al., 1964; Keith et al., 1964; Tourtelot, Rye, 1969). Может быть два основных приема: либо пробы отбираются через равные промежутки по линиям нарастания скелетного карбоната, либо они соскабливаются из видимых полос и зон наращивания скелета. Первый прием был бы идеальным, если бы удалось отобрать пробы очень густо. Но так как это сделать нельзя, то при равномерном отборе проб могут быть пропущены участки с характерными значениями  $T$  — температурная кривая получается сглаженной (см. раздел «Другие моллюски» главы VIII).

## ВЫВОДЫ

1. Принципиальную основу метода изотопной палеотермометрии составляют два положения: а) равновесное распределение тяжелого изотопа кислорода  $O^{18}$  между кислородом воды и кислородом карбонатов (как органических, так и неорганических), осажденных из нее, зависит от температуры осаждения: чем ниже  $T$ , тем больше  $O^{18}$  в карбонатах и наоборот; б) первичный изотопный состав кислорода ископаемых органических карбонатов может в ряде случаев длительно — многие миллионы лет — сохраняться.

2. Возможности применения метода ограничены. Различаются первичные и вторичные ограничения.

Первичные ограничения следующие: некоторые организмы накапливают  $O^{18}/O^{16}$  не в равновесии с изотопным составом кислорода воды (следовательно, далеко не все организмы пригодны для определения палеотемператур); отношение  $O^{18}/O^{16}$  органических карбонатов зависит не только от  $T$ , но и от истории формирования изотопного состава воды — водного фона. В настоящее время достоверные результаты можно получать лишь по карбонатам, образовавшимся в полносоленых бассейнах. Имеющиеся данные позволяют предположить, что по крайней мере с мезозоя изотопный состав океанов и открытых морей был стабильным; существенные колебания  $\delta O^{18}$  океанов отмечались лишь в четвертичном периоде при чередовании ледниковых и межледниковых эпох.

Ограничения вторичные: первичный изотопный состав кислорода ископаемых скелетных остатков может существенно изменяться в процессе диагенеза в результате загрязнения, вторичного обмена с водой иного изотопного состава, при изменении минеральной формы карбонатов.

3. Существует два основных пути элиминирования отрицательного воздействия водного фона: а) определение  $O^{18}/O^{16}$  не только по карбонатам, но и по другим кислородсодержащим соединениям (фосфатам и др.) — т. е. создание «парных термометров»; б) изучение закономерностей изменения изотопного состава кислорода в бассейнах различного типа и разработка на базе знания этих закономерностей шкалы «водных поправок».

4. При отборе ископаемых скелетных карбонатов для изотопного палеотемпературного анализа необходимо предусмотреть влияние как первичных, так и вторичных ограничений (в частности, особое внимание должно быть обращено на установление сохранности первичной изотопной «записи»).

5. Данные для палеогеографических реконструкций (т. е. значения изотопных палеотемператур) можно получить по материалу, с одной стороны, отобранному послойно в конкретных районах (это предоставит информацию о характере изменения во времени  $T$  воды определенных бассейнов), а с другой, собранному на обширной площади (это даст представление об изменении палеотемператур в пространстве).

## ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР

### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В последние годы, наряду с изотопной палеотермометрией, развиваются некоторые другие методы определения температур морей прошлых геологических эпох. Эти методы основаны на изучении либо химического состава, либо минеральной формы и структурных особенностей ископаемых органогенных карбонатов. Соответственно в настоящей главе кратко охарактеризованы химико-аналитические методы изучения палеотемператур и методы их определения по структурным элементам раковин моллюсков и по их минеральному составу.

### ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР

Магнезиальность органогенных карбонатов и палеотемпературы. Давно замечено возрастание магнезиальности скелетных карбонатов с уменьшением географической широты, т. е. с повышением температуры воды (Clarke, Wheeler, 1922; Chave, 1954; Fairbridge, 1964; Виноградов, 1937 и др.).

Т. С. Берлин и А. В. Хабаков (1966<sub>а</sub>, 1968<sub>а,б</sub>, 1969, 1970<sub>а,в</sub>; Берлин, Пастернак, Хабаков, 1968) разработали химико-аналитический метод качественной оценки палеотемператур по магнезиальности карбонатных скелетов беспозвоночных. Порядок концентраций магния в органогенных карбонатах допускает применение химических методов для определения этих концентраций. Т. С. Берлин и А. В. Хабаков производили экспресс-анализы на магний и кальций небольших проб  $\text{CaCO}_3$  посредством титрования с трилоном Б. Однако многие авторы и, в частности, Чейв (Chave, 1954), предпочитают определять Mg рентгенометрически.

Первоначально свои исследования Т. С. Берлин и А. В. Хабаков осуществляли на материале верхнемеловых белемнитов Русской платформы и обрамляющих ее регионов. Часть их материала была исследована также и на отношение  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ . Было установлено общее совпадение тенденции изменения значений позднемеловых температур рассчитанных по обоим методам. По отношению

$\text{Ca/Mg}^*$  получаются оценки палеотемператур, которые обычно на  $0,5-2,5^\circ\text{C}$  выше рассчитанных по отношению  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ . Разработана шкала для пересчета индексов магниальности на эквивалентные значения температуры (30 индексов магниальности соответствуют изменению температуры на  $2^\circ\text{C}$ ). В дальнейшем был привлечен более обширный материал. В частности, было проведено изучение географической изменчивости отношения  $\text{Ca/Mg}$  в кальцитовых рострах юрских белемнитов Русской платформы, Средней Азии, Северной и Восточной Сибири (Берлин, Хабаков, 1969). Кроме того, были рассчитаны температуры по  $\text{Ca/Mg}$  кальцита панцирей туронских и коньякских морских ежей Западной Украины; рассчитанные температуры оказались равными в среднем  $21^\circ\text{C}$  (Берлин, Пастернак, Хабаков, 1968).

Метод, разработанный Т. С. Берлин и А. В. Хабаковым, применялся Н. А. Ясамановым (1969) для определения температур воды раннемеловых бассейнов Грузии; было проведено изучение магниальности ростров белемнитов, а также створок устриц и брахиопод. Определение отношения  $\text{Ca/Mg}$  в раковинах современных, четвертичных и третичных пелеципод и гастропод Азербайджана было предпринято Ч. М. Халифа-Заде (1969). В частности, по мелководным моллюскам установлены следующие температуры: эоцен  $25-26^\circ$ ; понт  $19-20^\circ$ ; акчагыл  $13^\circ$ ; апшерон  $14^\circ$ ; бакинский век  $17-18^\circ$ ; хвалынский век  $16^\circ$ ; хазарский век  $20^\circ$ ; современная эпоха  $18,5^\circ\text{C}$ .

Метод определения палеотемператур по магниальности скелетных карбонатов привлекает своей простотой. Проведение исследования не требует специального дорогого оборудования; можно проводить массовые серийные определения отношения  $\text{Ca/Mg}$ . Следует полностью согласиться с выводом Т. С. Берлин и А. В. Хабакова (1966<sub>a</sub>, стр. 1364) о том, что этот простой химико-аналитический метод может дать не только качественную характеристику, но и предварительные количественные оценки палеотемператур.

Однако необходимо иметь в виду при интерпретации данных анализов две особенности геохимии магния, существенно ограничивающие применение метода для палеотемпературных определений.

Первая особенность связана с характером прижизненного распределения элемента в скелетных карбонатах. Напомним некоторые сведения, приведенные в главе III.

1. Температура сказывается на концентрации  $\text{Mg}$  в меньшей степени, чем темп наращивания  $\text{CaCO}_3$  (Moberly, 1968).

2. Представители одного и того же палеобиоценоза могут при одной и той же температуре накапливать существенно различные количества  $\text{Mg}$  (Pilkey, Hower, 1960). Поэтому достоверность зна-

\* В работах других авторов (главным образом зарубежных) определяется обратное отношение  $\text{Mg/Ca}$ .

чений палеотемператур по ассоциации организмов зависит от тщательности палеоэкологического анализа.

3. Различные значения палеотемператур можно рассчитать даже по одному и тому же скелету, но по различным его частям. Так, в раковине одного и того же экземпляра мидии магния в 10—30 раз больше в кальците эктостракума по сравнению с арагонитом эндостракума (Waskowiak, 1962). Следовательно, величина отношения Ca/Mg и рассчитанные значения температур будут различными для эктостракума и эндостракума раковины одной особи.

Вторая геохимическая особенность магния, неблагоприятно сказывающаяся на отношении Ca/Mg, заключается в высокой степени подвижности иона Mg. По данным Вебера и Раупа (Weber, Raup, 1968), потеря Mg кальцитом морских ежей начинается на очень ранних стадиях посмертных превращений скелета. В процессе этих превращений высокомагнезиальный кальцит скелета морских ежей трансформируется в низкомагнезиальный кальцит. Чем выше первичные концентрации Mg, тем быстрее он утрачивается органомогенными карбонатами при диагенетических изменениях (Lowenstam, 1961). По-видимому, не исключен и обратный процесс привноса магния в органомогенные карбонаты. Например, в морской воде отмечено явление адсорбции магния поверхностью кристаллов высокомагнезиальных карбонатов (Bernier, 1966a, б; Bischoff, 1968; Bischoff, Fyfe, 1968; Weber, 1969).

По наблюдениям Т. С. Берлин и А. В. Хабакова (1970в), раковины современных и четвертичных двустворчатых моллюсков, состоящие почти целиком из кальцита, лучше сохраняют первичные концентрации Mg, эквивалентные реальным температурам, по сравнению с арагонитовыми раковинами. Раковины двустворок и другие скелетные образования арагонитового состава нередко дают значительный разброс получаемых цифр или обнаруживают более низкие рассчитанные температуры по сравнению с действительными средними температурами среды обитания. Упомянутые авторы приходят к выводу о том, что раковины моллюсков, сложенные существенно кальцитом, более надежны для определения T по сравнению с арагонитовыми раковинами.

Что касается сопоставления данных изотопной палеотермометрии и оценок палеотемператур по отношению Ca/Mg, то оно, очевидно, не так просто в свете недавно опубликованных данных Таратуни и соавторов (Taratuni et al., 1969) о возрастании  $\delta O^{18}$  на 0,06‰ на каждый мол. %  $MgCO_3$  в кальците, что соответствует изменению T на 0,26° C. Это фракционирование может привести к ошибкам при определении изотопных палеотемператур по высокомагнезиальным кальцитам порядка 3—4° C.

Содержание стронция и палеотемпературы. Содержание стронция в органомогенном  $CaCO_3$  может как увеличиваться, так и уменьшаться с повышением температуры. Поэтому палеотемпературные заключения по этому элементу не могут быть однозначно интерпретированы. Так, Додд (Dodd, 1965,

1966а) и Стантон и Додд (Stanton, Dodd, 1970) выяснили, что у некоторых мидий при повышении температуры воды обитания концентрация Sr возрастает с ростом температуры в кальците внешнего призматического слоя, но в то же время уменьшается в арагоните перламутрового слоя (см. фиг. 5). По Додду, концентрация Sr во внешнем призматическом слое более устойчиво связана с изменениями температуры, чем в перламутровом слое. Кроме того из этого слоя легче отобрать пробы для исследования. В современных образцах концентрация стронция линейно возрастает с температурой в исследованных пределах (12—20° С) по уравнению:  $T = 347 \text{Sr} - 32,9$ . Эта концентрация во внешнем призматическом слое хорошо противостоит диагенетическим изменениям.

В некоторых образцах концентрация стронция циклически изменяется в соответствии с ростом раковины. Эти изменения интерпретируются как сезонные колебания температуры.

При сопоставлении различных методов определения палеотемператур, Додд считал наиболее достоверными методами скелетную структуру и определение отношения Sr/Ca. Однако в более поздней статье (1967) он приходит к заключению, что вследствие значительного физиологического контроля в распределении магния и стронция, можно думать, что определения палеотемператур по изотопам кислорода применимы в более широкой степени, так как изотопный состав кислорода не подвергается в такой степени воздействию этого фактора.

Соответственно порядку концентраций стронция в призматическом слое раковин для их определения применяются методы пламенной фотометрии, эмиссионной спектроскопии и флуоресценции рентгеновых лучей.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР ПО СТРУКТУРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ И ПО ИХ МИНЕРАЛЬНОМУ СОСТАВУ

Структура раковины и палеотемпературы. Додд (Dodd, 1963, 1964, 1965, 1966а) в раковине мидии, помимо периостракума, обнаружил три слоя: кальцитовый внешний призматический, арагонитовый перламутровый и кальцитовый внутренний призматический (см. фиг. 5). У *Mytilus californianus* и значительно менее отчетливо у других мидий (как рецентных, так и плейстоценовых) соотношение кальцитового внутреннего призматического и арагонитового перламутрового слоя раковины зависит от температуры: при повышении температуры полно развивается перламутровый слой (слой В на фиг. 5) и сокращается вплоть до полного исчезновения при соответствующих высоких значениях температуры внутренний призматический слой (слой Г на фиг. 5). Таким образом можно разработать шкалу определения температур по

степени развития этих слоев. Модификацией метода определения палеотемператур по скелетной структуре является предложенный также Доддом (Dodd, 1964, 1966а) метод определения температур по темпу роста раковины. Так как клинья перламутрового слоя раковины *Mytilus californianus* образуются годично (что, кстати, позволяет определять возраст моллюска), то по степени выражения этих клиньев можно определить скорость наращивания раковины. Скорость же роста, в свою очередь, прямо пропорциональна средней температуре среды обитания моллюска.

По оценке Додда, определения палеотемператур (он изучал плейстоценовые формы Калифорнии) по скелетной структуре наиболее надежны. Это объясняется тем, что структура раковины более устойчива в процессе диагенеза, чем ее химический и минеральный состав. Преимущество упомянутых методов по сравнению со всеми остальными заключается также в их простоте. Они не требуют специального оборудования. Структура раковины хорошо видна, легко устанавливаются все возможные ее нарушения.

Отношение арагонит/кальцит. Лоуенштам (Lorenz, 1954 а, б, в) на материале главным образом атлантических и тихоокеанских литоральных моллюсков (в частности, изучались мидии) установил, что содержание арагонита в раковинах зависит от температуры: при повышении температуры отношение арагонит/кальцит увеличивается. Однако, как показал Лоуенштам, способность реагировать на колебания температуры изменением отношения арагонит/кальцит у различных организмов выражена различно. Додд (Dodd, 1963, 1964, 1965, 1966а) продолжил начатое Лоуенштамом изучение отношения арагонит/кальцит в раковинах мидий. При этом способе выясняется не соотношение структурных элементов раковины, образованных тем или другим минералом, а рентгенометрически определяются процентные содержания минералов. Додд (1963, 1966 а) для определения среднегодовых значений температур обитания современной мидии (*Mytilus californianus*) предлагает следующее эмпирическое уравнение  $T = 0,392\% \text{ арагонита} + 6,1$ . Так как арагонит при диагенезе может переходить в кальцит, то по ископаемому материалу часто получаются заниженные значения температур. Установлено, что некоторые экземпляры современных мидий нетипичны по своей минералогии. Очевидно, подобные экземпляры могут встречаться и в ископаемых ассоциациях. Все эти обстоятельства заставляют с осторожностью относиться к палеотемпературным определениям по отношению арагонит/кальцит.

Наконец, было бы неверно ожидать, что всегда и всюду в холодных условиях раковины должны быть кальцитовыми, а в теплых условиях — непременно арагонитовыми. Так, на севере Охотского моря (севернее  $60^{\circ}$  с. ш.) в холодных водах достаточно обычны арагонитовые раковины двустворчатых моллюсков (*Macoma baltica* L., *Clinocardium californiense* Deshayes, *Venericardia* sp.).

Мы, как и Кеннеди и его соавторы (Kennedy et al., 1969), полагаем, что генетический контроль минерального состава раковин двустворок является первичным и основным. Что же касается контроля среды (и в том числе воздействия температуры), то он имеет второстепенное значение и проявляется лишь у немногих видов, у которых, следовательно, отношение арагонит/кальцит имеет температурную (и соответственно палеотемпературную) значимость.

## ВЫВОДЫ

1. Наряду с изотопной палеотермометрией, ныне развиваются другие методы оценки температур морей геологического прошлого: а) химико-аналитические методы и б) определения палеотемператур по структурным особенностям и минеральному составу скелетных карбонатов.

2. Содержание магния в скелетных карбонатах в общем возрастает с повышением температуры обитания организмов. Т. С. Берлин и А. В. Хабаков разработали простой химико-аналитический метод определения отношения Ca/Mg для оценки палеотемператур. Полученные ими по рострам верхнемеловых белемнитов Русской платформы цифры палеотемператур в целом изменяются так же, как и изотопные палеотемпературы. Однако абсолютные значения палеотемператур, рассчитанных по магнезиальности, на несколько градусов выше палеотемператур по отношению  $O^{18}/O^{16}$ .

3. Соотношение между отдельными слоями раковин некоторых двустворок изменяется с температурой, что было использовано Доддом для определения палеотемператур. Палеотемпературы можно определять также по отношению арагонит/кальцит: это отношение возрастает с повышением температуры (Люенштам, Додд).

4. Значительно осложняется применение всех перечисленных в данной главе методов, во-первых, вследствие зависимости определяемых величин (например, концентрации Mg, содержания арагонита и т. д.) при жизни организма не только от температуры, но и от многих других факторов (филогенетического положения организма, темпа роста скелета, солености воды обитания и т. д. и т. п.) и, во-вторых, в результате часто наблюдаемого искажения первичного значения этих величин в процессе диагенеза.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СКЕЛЕТНЫХ КАРБОНАТОВ ИСКОПАЕМЫХ МОЛЛЮСКОВ И ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Значительная часть накопленных в настоящее время определений палеотемператур, как у нас, так и за рубежом, получена по рострам мезозойских белемнитид. Выбор ростров в качестве основного объекта исследования объясняется, во-первых, особенностями их структуры: компактным расположением кристаллов карбонатов, обеспечивающим незначительную скорость диффузии и сохранность первичного изотопного состава кислорода в течение длительного времени и, во-вторых, широким пространственным распространением ростров многих видов и родов, что позволяет получать по ним интересные данные для палеогеографических построений. Поэтому настоящая глава в основном посвящена белемнитам. После кратких сведений о строении ростров, их химическом и минеральном составе, содержании органического вещества излагаются результаты послойных определений  $\delta O^{18}$  по рострам белемнитов, приводятся рассчитанные значения сезонных палеотемператур, рассматривается их соотношение со среднегодовыми палеотемпературами. Кроме того, в главе сообщаются результаты изучения сезонных изменений  $\delta O^{18}$  в раковинах некоторых ископаемых двустворчатых моллюсков и аммонитов.

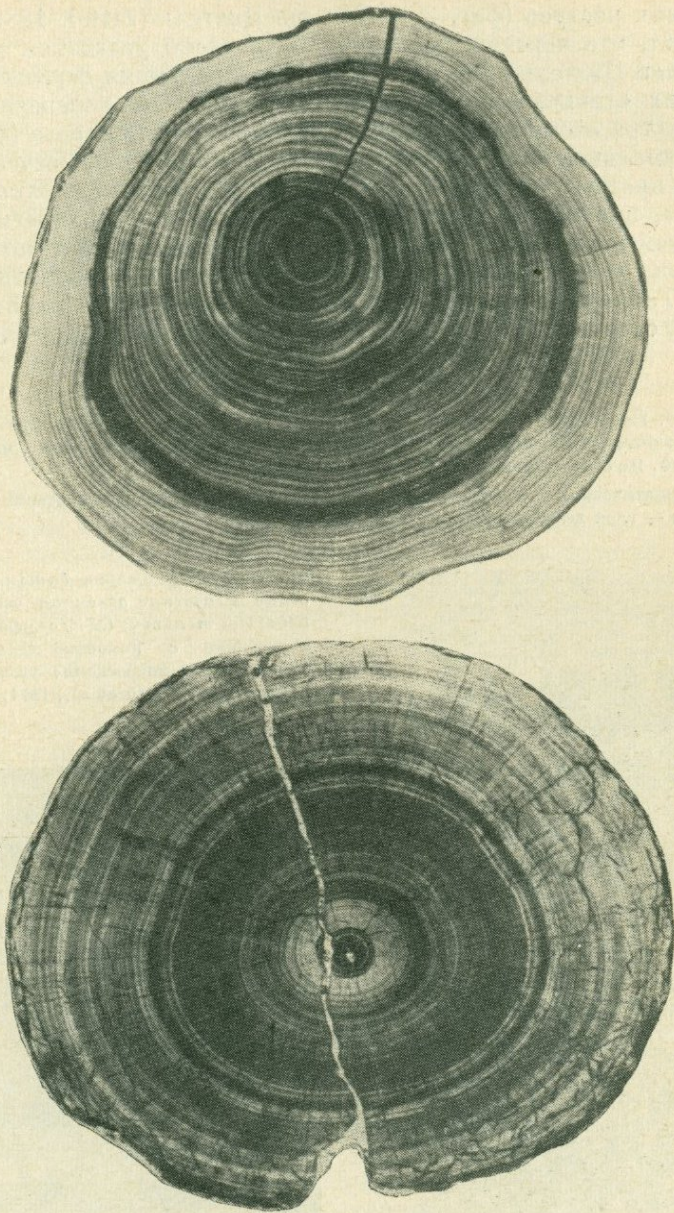
### РОСТРЫ БЕЛЕМНИТОВ

#### Общие сведения о рострах белемнитов

Ростры являются частью скелетных остатков белемнитов, — необычайно распространенных в мезозое головоногих моллюсков. В народе ростры называют «чертовыми пальцами». Другие части скелета белемнитов (фрагмокон и проостракум) сохраняются в ископаемом состоянии крайне редко.

Подробные сведения о строении и вещественном составе ростров можно найти в недавно опубликованных монографиях Г. К. Кабанова (1967) и Д. П. Найдина (1969).

Некоторые особенности строения ростров. Одной из самых замечательных особенностей строения ростров белемнитов является чередование слоев различной окра-



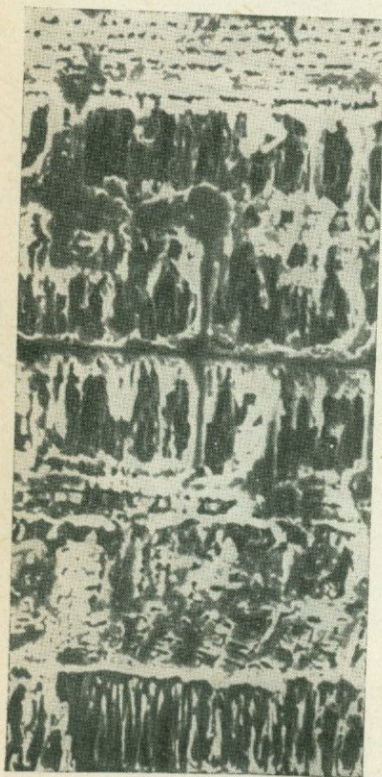
Ф и г. 29. Сравнение поперечных сечений ствола дерева и ростра белемнита  
1 — поперечник ствола дерева, уменьшено (Glock, Agerter, 1963, фиг. 2); 2 — сечение  
ростра белемнита, принадлежащего роду *Belemnellostoma* (брюшная сторона внизу), увел. 3  
(Найдин, 1969, рис. 13)

ски и толщины, что хорошо видно на продольных и поперечных сечениях ростров (фиг. 29, 30). Еще Циттель (Zittel, 1881—1885) заметил, что чередование слоев обусловлено развитием ростров. Эти слои Циттель сравнил с годовичными кольцами деревьев и назвал их «линиями нарастания». Действительно, поперечное сечение ростра очень напоминает поперечник ствола дерева (фиг. 29).

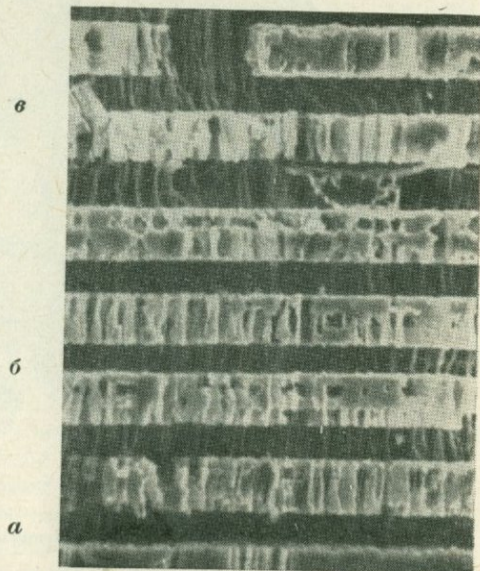
Радиальные «лучи», которые видны на поперечных сечениях ростров, представляют у ростров полной сохранности не единые кристаллы, проходящие от апикальной линии к поверхности ростра взрослой стадии развития, а состоят из мелких таблитчатых кристаллов, удлинённые оси которых расположены по радиусу ростра. Таблитчатые кристаллы светлого прозрачного кальцита образуют слои шириной в среднем несколько десятых долей мил-

Фиг. 30. Продольное сечение приальвеолярной части ростра *Neohibolites minimus* (Miller); фотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, увел. 1000. По Спэту (Spaeth, 1971, табл. 3, фиг. 1)

а — призматический слой стенки фрагмокона, б — перламутровый слой стенки фрагмокона, в и г — слои вещества ростра



Фиг. 31. Чередование *laminae pellucidae* и *laminae obscurae* ростра *Neohibolites minimus* (Miller); фотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, увел. 1300. По Спэту и др. (Spaeth et al., 1971, фиг. 12)



лимметра, редко 1—2 мм. Эти относительно широкие полосочки, которые Мюллер-Штолл (Müller-Stoll, 1936) назвал *laminae pellucidae*, чередуются со значительно более тонкими слоечками, образованными почти непрозрачным веществом, состоящим из аморфного карбоната и мельчайших зерен кальцита, лишенных какой-либо ориентировки (*laminae obscurae*, по Мюллер-Штоллу). Таким образом ростр представляет чередование относительно толстых слоечков кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и тоненьких слоечков, которые, по всей видимости, при жизни животного были обогащены органическим веществом (фиг. 31). Подобное чередование, несомненно свидетельствует о каких-то периодических изменениях в функционировании мантии.

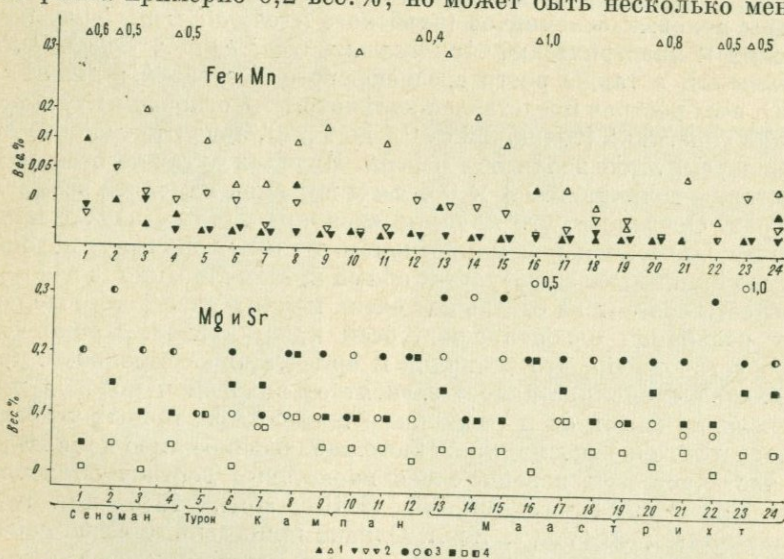
Исключительный интерес представляют сведения о строении ростра альбского *Neohibolites minimus*, полученные Спэтом (Späth, 1971) с помощью сканирующего электронного микроскопа: ростр не был массивным, а состоял из тончайших пластинок, был пористым и в целом по своему строению напоминал сепион каракатицы.

**Минеральный состав ростров.** Просмотр шлифов ростров юрских и меловых белемнитов показывает, что они сложены кальцитом. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, а также термического и спектрального (в инфракрасном диапазоне) анализов (Берлин, Хабаков, 1966б, 1970б). Феттер (Vetter, 1968) подверг рентгеноструктурному изучению ростры меловых белемнитов (альбского *Neohibolites minimus*, кампанских и маастрихтских *Actinocamax*, *Goniot euthis*, *Belemnitella*, *Belemnella*), а также ростр среднеюрского *Megateuthis giganteus*.  $\text{CaCO}_3$  всех ростров представлен кальцитом. В основном изучались тонкие пластинки (толщиной от 0,1 до 1 мм), ориентированные либо поперек, либо вдоль оси роста. Изучались также отдельные кристаллы величиной  $0,3 \times 0,6$  мм и порошок кальцита вещества ростров. Оказалось, что крупные «монокристаллы», наблюдаемые макроскопически и под микроскопом в тонких шлифах, которые обычно принимают за результат общей кристаллизации, в действительности состоят из отдельных очень мелких участков, обладающих различной ориентировкой осей кристаллитов. Кроме того было установлено, что величина и ориентировка отдельных кристаллитов «монокристаллов» зависят от видовой и родовой принадлежности ростров и различны в пределах различных участков одного и того же экземпляра. Часто наблюдаемое либо полное, либо частичное исчезновение слоев нарастания ростров объясняют диагенетическими изменениями (Müller-Stoll, 1936) или перекристаллизацией (Voigt, 1964). Однако приведенные выше наблюдения свидетельствуют о сохранении первичных особенностей структуры ростров. Правда, рентгеноструктурные исследования не могут объяснить известного еще Мюллер-Штоллу явления пропизывания линий нарастания (*laminae obscurae*) длинными кристаллами кальцита. По Хелмсу (Helms, 1970), белемнитовые

ростры образованы первичным кальцитом. Сложение ростров юрских и меловых белемнитов первичным кальцитом рентгеноскопически подтверждается и другими авторами (Fabricius et al., 1970 a, б; Jordan, Stahl, 1970; Tan et al., 1970).

Итак, результаты ряда исследований свидетельствуют о сложении ростров юрских и меловых белемнитов кальцитом. В свете этих результатов несомненный интерес представляет сообщение К. М. Султанова и его коллег (1968) о наличии арагонита в одном ростре верхнемелового белемнита, а также представления И. С. Барскова (1970) и Спэта (Spaeth, 1971), основанные на данных электронномикроскопического изучения ростров нижнемеловых белемнитов, о возможно первичной арагонитовой природе этих ростров. Ростры более древних представителей отряда либо арагонитовые (австротейтис, Kaltenecker, 1967), либо, наподобие гладиусов современных кальмаров, существенно сложены органическим материалом (хитинотеутиды, Müller-Stoll, 1936).

**Химический состав ростров.** Карбонат ростров всегда содержит магний и стронций. В табл. 19 и на фиг. 32 приведены результаты спектрального анализа ростров верхнемеловых белемнитов. Содержание Sr в рострах достаточно устойчиво, обычно изменяясь от 0,10 до 0,15—0,20 вес. %. Во вмещающих отложениях стронция всегда меньше: 0,05 вес. % и меньше, редко до 0,08—0,10 вес. %. Концентрация магния в рострах в среднем равна примерно 0,2 вес. %, но может быть несколько меньше



Фиг. 32. Содержание стронция, магния, железа и марганца в рострах верхнемеловых белемнитов и во вмещающих породах

1 — железо, 2 — марганец, 3 — магний, 4 — стронций; черный знак — ростр, белый знак — порода, черно-белый знак — равные концентрации элемента в ростре и в породе; цифры 1—24 — номера проб табл. 19

## Результаты спектрального анализа (в вес. %) ростров верхнемеловых белемнитов и вмещающих пород

№ на фиг. 32	№ образца	Белемнит Порода	Местонахождение	Возраст	Sr	Mg	Fe	Mn	Si
1	5110-1	<i>Neohibolites</i> sp. Песчаник известковистый	г. Сельбухра (Крым)	Сеноман	0,05	0,2	0,15	0,04	3
					0,01	0,2	0,6	0,025	5
2	5523	<i>Neohibolites</i> sp. Мергель глинистый	Дагестан	»	0,15	0,3	0,05	0,1	0,05
					0,05	0,3	0,5	0,1	5
3	6329-3	<i>Neohibolites ultimus</i> Известняк сильно песчанистый	с. Незвиска (Ивап-Франковская обл.)	»	0,1	0,2	0,01	0,05	0,05
					0,005	0,2	0,2	0,06	5
4	7009-6	<i>Neohibolites ultimus</i> Мергель	г. Сельбухра (Крым)	»	0,1	0,2	0,03	0,003	5
					0,05	0,2	0,5	0,05	5
5	5322	<i>Actinocamax fragilis</i> Мел сильно песчанистый	д. Обольяниновка (Саратовская обл.)	Турон	0,1	0,1	0,001	0,002	5
					0,1	0,1	0,15	0,06	5
6	002	<i>Belemnelloamax mammillatus</i> Известняк детритовый	Ю. Швеция	Кампан	0,15	0,2	0,001	0,003	0,5
					0,015	0,1	0,08	0,05	0,5
7	7/2	<i>Belemnitella mucronata</i> Мергель	Ворошиловоградская обл.	»	0,15	0,1	0,001	?	0,15
					0,08	0,08	0,08	0,01	1,0
8	5400-16	<i>Belemnitella langei</i> Песчий мел Песчий мел	р. Утва (Западно-Казахстанская обл.)	»	0,2	0,2	0,08	0,002	0,01
					0,08	0,1	0,15	0,04	0,01
					0,1	0,1	0,15	0,05	0,02
9	831	<i>Belemnitella mucronata</i> Кремнеземистый мергель	с. Менчикур (Ворошиловоградская обл.)	»	0,1	0,2	0,001	—	0,5
					0,05	0,1	0,2	0,003	10

138  
Таблица 19 (продолжение)

№ на фиг. 32	№ образца	Белемнит Порода	Местонахождение	Возраст	Sr	Mg	Fe	Mn	Si
10	831-1	<i>Belemnitella mucronata</i> Кремнеземистый мергель Кремнеземистый мергель Кремнеземистый мергель	с. Менчикур (Вороши- ловградская обл.)	Кампан	0,1	0,1	0,005	0,001	8
					0,05	0,1	0,2	0,002	7
					0,05	0,2	0,3	0,003	5
					0,05	0,2	0,3	0,003	5
11	817	<i>Belemnitella</i> sp. Мергель	с. Нижнее (Ворошилово- градская обл.)	»	0,1	0,2	0,001	0,001	0,02
					0,05	0,1	0,15	0,01	5
12	4/385	<i>Belemnitella</i> sp. Мергель	р. Эмба (Актюбинская обл.)	»	0,2	0,2	0,005	0,001	0,008
					0,03	0,1	0,4	0,06	5
13	108A	<i>Belemnitella</i> cf. <i>rotunda</i> <i>Belemnitella</i> cf. <i>rotunda</i> Мергель Мергель	Дагестан	Маас- трихт	0,15	0,3	0,05	0,001	2
					0,1	0,1	0,002	0,001	5
					0,05	0,2	0,15	0,04	5
					0,05	0,2	0,3	0,06	10
14	103A	<i>Belemnitella rotunda</i> Мергель	Дагестан	То же	0,1	0,1	0,001	0,001	1
					0,05	0,3	0,2	0,05	4
15	103A-1	<i>Belemnitella rotunda</i> Мергель	Дагестан	»	0,1	0,3	0,002	0,001	2
					0,05	0,2	0,15	0,04	3
16	6208	Белемнит Песчанистый мел	Амвросиевка (Донецкая обл.)	»	0,2	0,2	0,08	0,001	1,5
					0,015	0,5	1,0	0,003	10
17	987	Белемнителла Песчаный мел	с. Могрица (Сумская обл.)	»	0,15	0,2	?	0,001	0,007
					0,1	0,1	0,08	0,015	0,1

Таблица 19 (окончание)

№ на фиг. 32	№ образца	Белемнит Порода	Местонахождение	Возраст	Sr	Mg	Fe	Mn	Si
18	145	<i>Belemnella lanceolata</i> Писчий мел	Хвалынский (Саратовская обл.)	Маас- трихт	0,1 0,05	0,2 0,2	0,001 0,05	0,01 0,03	0,01 0,05
19	145	<i>Belemnella lanceolata</i> Писчий мел	Хвалынский (Саратовская обл.)	То же	0,1 0,05	0,1 0,2	0,001 0,02	0,001 0,03	1,0 0,05
20	741	<i>Belemnella lanceolata</i> <i>Belemnella lanceolata</i> Песчаник	Балка Коноплянка (Во- рошиловоградская обл.)	»	0,15 0,15 0,03	0,2 0,2 0,1	0,002 0,03 0,8	? ? 0,001	0,01 0,1 6
21	57	<i>Belemnella lanceolata</i> Мергель	г. Бешкош (Крым)	»	0,1 0,05	0,2 0,08	0,001 0,1	? 0,002	0,1 5
22	6209-2a	<i>Belemnella cf. lanceolata</i> Кремнеземистый мергель	пос. Успенка (Вороши- ловоградская обл.)	»	0,1 0,015	0,3 0,08	0,03 0,5	0,002 0,002	0,1 7
23	5535	<i>Belemnitella</i> sp. Известняк кристаллический	Дагестан	»	0,15 0,05	0,2 1,0	0,002 0,5	0,002 0,07	0,05 1,7
24	5533	<i>Belemnitella</i> sp. Мергель Мергель	Дагестан	»	0,15 0,05 0,05	0,2 0,2 0,2	0,04 0,2 0,08	0,001 0,05 0,02	0,03 0,015 1,5

Примечание. Анализы выполнены в спектральной лаборатории ВСЕГЕИ.

(до 0,10%) или больше (до 0,30%). Вмещающие породы содержат от 0,10 (редко меньше) до 0,2—0,3% (и больше). Содержание Mg обычно выше в рострах, чем в породе, но могут быть и обратные соотношения, а также равные концентрации этого элемента и во вмещающих отложениях.

Во всех рострах содержатся незначительные количества (обычно тысячные и сотые весовых процентов) алюминия, марганца, железа. Как правило, вмещающие породы характеризуются заметно большими концентрациями железа, чем ростры. Во всех рострах присутствует от 0,01 до 0,3 вес. % натрия. Всегда содержится кремний. Обычно его содержание невелико, что соответствует прижизненным концентрациям. В сводке А. П. Виноградова (1944) отмечается кремнезем в скелетных образованиях современных головоногих. В ряде ростров, отличающихся большим нерастворимым остатком, концентрации Si превышают 1%. Это связано с загрязнением вещества ростра вмещающей породой, а также развитием процессов окремнения. Зарегистрированы очень незначительные концентрации и ряда других элементов (Берлин, Хабаков, 1968а; Найдин, 1969).

Органическое вещество ростров. Недавно в рострах юрских и меловых белемнитов было обнаружено органическое вещество (Дроздова, 1969; Дроздова и др., 1973). В рострах белемнитов содержатся разные количества и набор аминокислот, что, очевидно, связано с условиями захоронения и процессами диагенеза. Из некоторых ростров было выделено органическое вещество типа керогена. Обнаруженное органическое вещество представляет продукт изменения белковой фракции скелета животного. Присутствие органического вещества в рострах свидетельствует о достаточно благоприятных условиях сохранности во вмещающих породах.

О первоначальном минеральном составе ростров. Как было показано ранее, ростры юрских и меловых белемнитов сложены кальцитом. Однако даже данные о сохранности первичной структуры ростров не являются однозначным доказательством первичной минеральной формы карбоната. Баттерст (Bathurst, 1964б) отмечает сохранность первичной структуры стенок раковины моллюсков при инверсии арагонита в кальцит.

При определенных условиях о первоначальной минеральной форме скелетных карбонатов можно получить информацию по содержанию в них рассеянных элементов — прежде всего стронция и магния. Концентрации этих элементов отчетливо коррелируются с минеральной формой карбоната (см. главу III). По данным Кальпа и его соавторов (Kulp et al., 1952), Sr относительно много в тех ископаемых формах, современные представители которых обладают арагонитовыми скелетами. Если наблюдаемые концентрации стронция в ископаемом органогенном кальците выше обычного для этого минерала, то это может свидетельствовать о первоначально арагонитовой природе скелетного карбоната. Именно

подобным образом трактуют К. М. Султанов и С. А. Исаев (1968) результаты проведенного ими рентгенометрического изучения ископаемых (апшеронских) двустворок Азербайджана. Раковины сложены кальцитом, но содержание стронция превышает концентрации магния и не соответствует концентрациям, характерным для чисто кальцитовых раковин. Это дает основание предполагать, что при жизни моллюска их раковины были смешанного кальцит-арагонитового состава.

При истолковании получаемых значений концентраций Mg и Sr необходимо иметь в виду, что возможны процессы как выноса, так и привноса этих элементов в скелетные карбонаты, осуществляемые с различным темпом и интенсивностью на различных стадиях формирования и диагенеза скелетных карбонатов.

Стронций по сравнению с магнием более устойчив в процессе диагенеза. Эти различия, по-видимому, начинаются еще в ходе метаболических процессов в организме (Keith, Weber, 1965). Есть данные о стабильном и независимом от концентраций во вмещающих породах содержании стронция в раковинах ископаемых моллюсков (Суздальский, 1964). Очевидно, более обычна утрата стронция при диагенезе (Siegel, 1960; Stehli, Hower, 1961 и многие другие работы). Но отмечается также и обогащение карбонатов стронцием в процессе диагенеза (Turekian, Armstrong, 1961; Pilkey, Goodell, 1964). По данным Турекиана и Армстронга, содержание стронция (и магния) возрастает в скелетных остатках некоторых меловых ископаемых США в результате адсорбции Sr на поверхности арагонитовых раковин. Вероятность такого процесса не исключается Ю. Д. Захаровым и В. О. Худоложкиным (1969), которые установили у головоногих моллюсков триаса Сибири несколько более высокие концентрации стронция в наружных частях раковин по сравнению с перегородками. Галлам и Прайс (Hallam, Price, 1966) объясняют полученные Турекианом и Армстронгом данные тем, что исследованные ими раковины происходят из карбонатных конкреций и, следовательно, тесный контакт с известковыми растворами обеспечил обмен.

Более высокую степень подвижности магния по сравнению со стронцием отмечают многие исследователи (Chave, 1954, 1964; Krinsley, 1960; Curtis, Krinsley, 1965; Lowenstam, 1961; Glasser et al., 1962; Dodd, 1967; Weber, Raup, 1968 и многие другие работы). Чем выше первичное содержание Mg в карбонате, тем быстрее этот элемент выносится из решетки карбоната; чем выше первичная магнезиальность скелетных карбонатов, тем быстрее они разрушаются. Низкомагнезиальные кальциты обычно сохраняются значительно лучше, чем высокомагнезиальные кальциты. Уже на морском дне может начаться процесс растворения высокомагнезиальных карбонатов (Chave, 1964; Chave et al., 1962).

Не все еще до конца раскрыто в сложных процессах изменения метастабильных карбонатов. В последнее время появились данные, несколько по иному освещающие роль магния в этих про-

цессах. В пресной воде магний быстро выносится из кристаллических решеток кальцита и арагонита. Но в морской воде, если Mg адсорбируется на поверхности кристаллов арагонита и высокомагнезиального кальцита, резко повышается их стабильность (Bernier, 1966a,б; Bischoff, 1968; Bischoff, Fyfe, 1968; Weber, 1969). Точно так же перекристаллизация метастабильных карбонатов в морской воде сдерживается образованием защитной органической пленки на минеральных зернах (Chave, 1965).

Большая подвижность магния по сравнению со стронцием объясняется меньшими размерами катиона Mg по сравнению с катионом Sr. Это позволяет подойти к определению устойчивости кристаллической решетки карбоната. Высказываются представления о том, что при перемещениях такого небольшого катиона как Mg кислородный костяк кальцитовой решетки остается неизменным; если же доказано передвижение крупного катиона Sr, то это может свидетельствовать о нарушении стабильности решетки (Glasser et al., 1962; Lowenstam, 1961; Curtis, Krinsley, 1965).

Концентрации Sr и Mg и их соотношение в рострах верхнемеловых белемнитов соответствуют низкомагнезиальному кальциту. Концентрации в процессе диагенеза изменены в сторону их некоторого уменьшения. Вынос магния был более значительным по сравнению с потерями стронция (см. также главу III).

По-видимому, картина отличия первоначальных концентраций магния и стронция от ныне наблюдаемых в рострах должна напоминать установленные Лерманом (Lerman, 1965<sub>a</sub>) различия в содержании (в мол. %) этих двух элементов в кальците современных и ископаемых устриц (табл. 20).

Таблица 20

Содержание SrCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> в современных и верхнемеловых устрицах. По Лерману (Lerman, 1965a)

Устрица и ее возраст	SrCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
Современная <i>Crassostrea virginica</i>	0,08—0,09	1,1—1,6
Верхнемеловая <i>Exogyra cancellata</i>	0,04—0,13	0,5—1,5

В какой-то мере о минеральной форме скелетных карбонатов ископаемых организмов можно судить по минеральному составу скелетов современных представителей тех же групп. Например, ископаемые иглокожие и брахиоподы обладали кальцитовыми скелетами, как и современные представители этих двух типов. Однако подобный униформистский подход, очевидно, может привести и к неверным заключениям. Вполне возможно, что минеральный состав современных и ископаемых представителей одной и той же группы беспозвоночных животных мог быть различным.

Так, например, появились сведения о наличии арагонита в раковинах некоторых палеозойских брахиопод (Jaanusson, 1966).

Современные головоногие моллюски обладают арагонитовой раковиной. Ростры некоторых белемнитов сложены арагонитом (Kaltenegger, 1967). Эти факты, однако, не позволяют предполагать, что у всех белемнитид ростр был непременно арагонитовым. Основные скелетные арагонитовые образования современных головоногих — сепии и спироулы — гомологичны первичной раковине белемнитид — фрагмокону; ростр же белемнитид является вторичной раковиной (Найдин, 1969). Ранее (см. главу III) приводились данные о том, что ростры белемнитов кальцитовые, а фрагмоконы арагонитовые. У современных восьминогих *Argonauta* специфическое образование (которое называется «раковиной»), не гомологичное собственно раковине других головоногих моллюсков, также сложено кальцитом. Вспомним, что и арагонитовые раковины аммонитов сочетаются с кальцитовыми аптихами, а арагонитовые раковины наутилоидей — с кальцитовыми ринхолитами (см. главу III). Следовательно, и ростры — вторичная раковина — не подлежали генетическому контролю и могли быть как кальцитовыми (у большинства форм), так и арагонитовыми; не исключено, что могли возникать ростры смешанного состава.

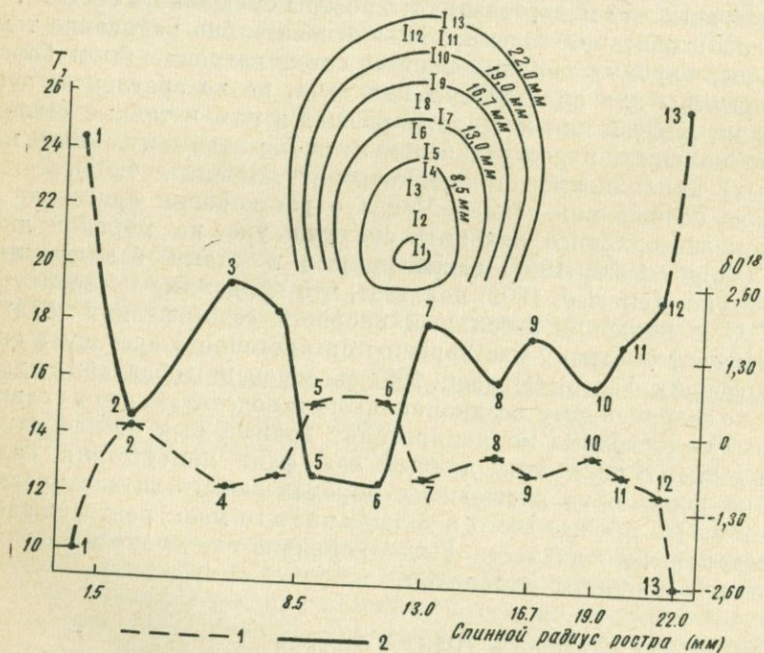
Условия обитания белемнитов — относительно невысокие температуры, глубина порядка первых сотен метров — были более благоприятны для образования кальцита, но не арагонита; очевидно, на определенных стадиях развития или в теплые сезоны помимо кальцита в рострах белемнитов (по-видимому, лишь некоторых) накапливался также арагонит (Найдин, 1969).

Выше сообщались данные Чейва о растворении арагонита и высокомагнезиального кальцита скелетов уже на морском дне. Фогт (Voigt, 1929, 1964) давно пришел к этому заключению. Джефферис (Jefferies, 1962) полагает, что придонные температуры 5—10° С и ниже при небольшой скорости седиментации благоприятствуют быстрому растворению органогенного арагонита еще до погребения. Гадзон (Hudson, 1967) на основании сравнения с данными по современному осадконакоплению подсчитал, что в позднемеловых мелководных морях арагонит должен был растворяться еще на дне. В свете этих данных сам факт присутствия кальцитовых ростров во вмещающих породах любого литологического состава (и прежде всего в толщах пещего мела) подтверждает, что подавляющая их часть была первично сложена стабильным низкомагнезиальным кальцитом.

### Послойные колебания $O^{18}/O^{16}$ ростров как отражение сезонных температур

Если отобрать пробы  $CaCO_3$  по радиусу ростра хорошей сохранности с отчетливо видимыми линиями нарастания от его центра к периферии и определить в этих пробах  $\delta O^{18}$ , то во многих слу-

чаях окажется, что значения  $\delta$  подвержены заметным колебаниям. Особенно отчетливы эти колебания по рострам юрских и нижнемеловых белемнитов (табл. 21; см. также Жирмунский и др., 1967, стр. 548—551; Берлин и др., 1966, стр. 23—24). Полученные колебания изотопного состава в послойно отобранных пробах  $\text{CaCO}_3$  ростров мы, как и Юри и его коллеги (Urey et al., 1951), Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1954) и Боуэн (Bowen, 1966), объясняем сезонными изменениями температуры среды обитания белемнитов. Рассчитанные по  $\delta$  температуры, как правило, лежат в пределах вполне реальных значений. По росту *Lagonibelus kostromensis* (Geras.) — зона *Aulacostephanus mutabilis*, верхний кимеридж, р. Левая Боярка получены четыре минимума температурами 12,5—15,9° и три максимума с температурами 17,7—19,5° и, кроме того, два резко выраженных максимума для приосевой части роста (24,5°) и для его внешней обложки (26°). Вполне вероятным представляется связывать указанные четыре минимума и три максимума с сезонными изменениями, т. е. считать, что слои с наибольшими температурами отвечают летним сезонам, а с наименьшими — зимним. Амплитуда колебаний



Фиг. 33. Графики сезонного изменения изотопного состава кислорода ( $\delta \text{O}^{18}$ ) и рассчитанных значений температур (T) по росту *Lagonibelus kostromensis* (Geras.) Эка. 23/7. Верхняя юра (верхний кимеридж), р. Боярка (Таймыр)

1 — изотопный состав кислорода ( $\delta \text{O}^{18}$ , ‰), 2 — температура (T, °C). Вверху дана схема отбора проб 1—13 (см. табл. 21) на поперечном сечении роста

Данные послыоного определения  $\delta O^{18}$  в рострах белемнитов и рассчитанные значения T

Номер слоя	Радиус роста, мм	$\delta$ , ‰	T, °C	Номер слоя	Радиус роста, мм	$\delta$ , ‰	T, °C	
<i>Lagonibelus kostromensis</i> . Экз. № 23/7 (фиг. 33). Верхний кимеридж, р. Боярка (Таймыр)								
1	1,5	-2,34	24,5	8		-0,38	16,2	
2		-0,05	14,7	9		16,7	-0,77	17,8
3	8,5	-1,14	19,5	10		-0,40	16,2	
4		-0,92	18,5	11		-0,70	17,6	
5		+0,41	12,7	12		-1,07	19,2	
6		+0,45	12,5	13		22,0	-2,60	25,9
7	13,0	-0,85	18,2					
<i>Acroteuthis lateralis</i> . Экз. № 84-69. Нижний валанжин, р. Ижма (бассейн Печоры)								
1	9,0	-3,18	28,4	9		-0,25	15,6	
2		-1,10	19,3	10		16,1	-0,30	15,8
3		-0,57	17,0	11		-0,70	17,6	
4		-0,74	17,7	12		-0,57	17,0	
5		-0,82	18,1	13		-1,01	18,9	
6		-0,20	15,4	14		-0,34	16,0	
7		-0,30	15,8	15		-0,57	17,0	
8		-0,34	16,0	16		24,0	-0,60	17,1
<i>Pachyteuthis acuta</i> . Экз. № 42/5 (фиг. 34). Нижний валанжин, р. Боярка (Таймыр)								
1	4,0	-1,67	21,8	11		-0,97	18,7	
2		-1,06	19,1	12		+0,05	14,3	
3		-0,47	16,6	13		0,00	14,5	
4		-2,48	25,4	14		0,00	14,5	
5		-1,64	21,7	15		0,00	14,5	
6		-0,09	14,9	16		13,0	-0,30	16,2
7		-0,10	14,9	17		-0,12	15,0	
8		-2,77	26,6	18		0,00	14,5	
9		-0,08	14,8	19		-0,10	14,9	
10		-1,15	19,5	20		15,5	-0,46	16,5
<i>Belemnella licharewi</i> . Экз. № 953/2. Основание маастрихта, Купянск (Харьковская обл.)								
1	3,2	-0,72	17,6	5		-0,42	16,3	
2		-0,44	16,4	6		4,7	-0,26	15,6
3		-0,37	16,1	7		-0,06	14,8	
4		-0,27	15,7	8		7,2	-0,05	14,7

Таблица 21 (окончание)

Номер слоя	Радиус роста, мм	$\delta$ , ‰	T, °C	Номер слоя	Радиус роста, мм	$\delta$ , ‰	T, °C
<i>Belemnella sumensis occidentalis</i> . Экз. № 6197/8. Нижний маастрихт, Крымское (Ворошиловградская обл.)							
1	2,8	-0,67	17,4	6	5,0	+0,13	13,9
2		-0,17	15,2	7		-0,06	14,8
3		-0,10	14,9	8		+0,17	13,8
4		+0,14	13,9	9	8,0	+0,16	13,8
5		0,00	14,5				
<i>Belemnella sumensis occidentalis</i> . Экз. № 6104/8. Нижний маастрихт, Большая Чернечина (Сумская обл.)							
1	3,3	-0,44	16,4	6	6,3	0,00	14,5
2		-0,14	15,1	7		+0,10	14,1
3		-0,33	15,9	8		0,00	14,5
4		-0,17	15,2	9	12,0	0,00	14,5
5		-0,12	15,0				

от 3 до 7°. Напомним, что амплитуда колебания температуры по современной сепии составляет 6°. Что касается резко повышенных значений для апикальной линии роста и для его внешних слоев, то, очевидно, они связаны с нарушением первичного изотопного состава кислорода карбонатов роста вследствие вторичного обмена с кислородом грунтовых вод. Конечно, возможно, что эти значения отражают действительно много более высокие температуры начальных и конечных стадий развития животного. Кладка яиц у белемнитов, как и у современных кальмаров, проходила в прибрежной, хорошо прогреваемой зоне моря: здесь появлялись юные особи и здесь же погибали взрослые животные (белемниты, как и многие современные кальмары, погибали после нереста — Найдин, 1969). Но подобное объяснение хотя и возможно, но маловероятно.

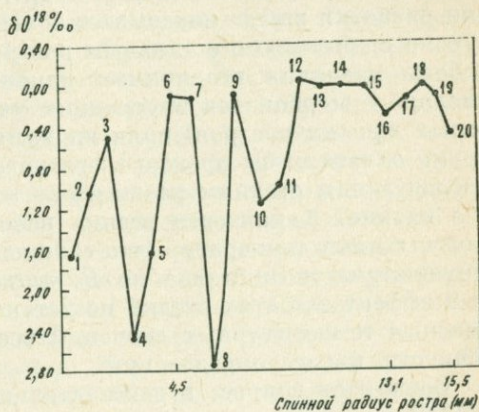
Послойное определение  $\delta O^{18}$  в росте *Acroteuthis lateralis* (Phill.) из нижнего валанжина р. Ижмы (бассейн Печоры) выявило, если отбросить аномально низкие значения ( $-3,18\text{‰}$ , что соответствует температуре 28,4°; вероятен вторичный обмен) для осевой части роста, небольшие колебания значений  $\delta$ : от  $-0,20\text{‰}$  до  $-1,01\text{‰}$ , что в пересчете на температуры соответствует колебаниям от 15,4° до 18,9°; амплитуда колебаний температуры всего 2—3°.

По росту *Pachyteuthis acuta* Blüthg. (нижний валанжин, р. Боярка) установлены достаточно резкие колебания значений  $\delta$  (фиг. 34) для проб ранней стадии развития роста (пробы №№ 1—9): от  $-0,08\text{‰}$  (14,8°) до  $-2,77\text{‰}$  (26,6°), а для последующей стадии развития (пробы №№ 12—20) характерно сглаживание

амплитуды колебания  $\delta$ : от  $+0,05\%$  ( $14,3^\circ$ ) до  $-0,46\%$  ( $16,5^\circ$ ). Не исключено, что в пробах №№ 1—9 первичное отношение  $O^{18}/O^{16}$  искажено обменом.

Юри и другие (Urey et al., 1951, фиг. 1 и 2) впервые обнаружили сезонный эффект накопления  $O^{18}$  в кальците юрского белемнита с о-ва Скай (Гибридские острова). Диаметр роstra в месте взятия проб равен 2,5 см. Пробы самой юной стадии развития отобрать не удалось. В результате обработки полученных данных была составлена температурная кривая роста этого белемнита. Эта кривая позволила установить, что после юной стадии роста белемнит прожил три лета и четыре зимы. В юности, возможно, этот экземпляр обитал в более теплой воде, чем во вторую половину жизни. Амплитуда колебаний температуры равна  $6^\circ$ ; средняя температура  $17,6^\circ$  С.

Боуэн (Bowen, 1961a, в, г, 1962b, 1963a, б) получил данные о сезонных температурах роста некоторых мезозойских белемнитов. Сезонный эффект отмечается у юрских белемнитов Западной Европы, Аргентины, Австралии, Северной Америки и Индии. Амплитуда колебаний  $2-5^\circ$  С. У аптских белемнитов Мозамбика сезонный эффект не был установлен, что, по мнению Боуэна, возможно, говорит о постоянстве температурных условий в течение их онтогенеза (1963б; стр. 566—670). В другой статье (1961г; стр. 1081) Боуэн приводит результаты определения сезонных температур нарастания ростров двух меловых белемнитов Англии. У белемнита из спитонских глин (валанжин — готерив) отмечено три



Фиг. 34. Колебания значений  $\delta O^{18}$  в послыбно отобранных пробах роста *Pachyteuthis acuta* Blüthg. Экз. 42/5. Нижний мел (нижний валанжин), р. Боярка, Таймыр (см. табл. 21)

«максимума» ( $18-22^\circ$  С) и «минимума» ( $15-16^\circ$  С), общая амплитуда сезонных вариаций составляет примерно  $7^\circ$  С. Другой ростр происходит из толщи «белемнитовых мергелей» (верхний сеноман или нижний турон). У этого роstra также зарегистрировано три «максимума» (до  $22,3^\circ$  С) и три «минимума» (до  $9,3^\circ$  С). Амплитуда колебаний изменяется от 2 до  $8^\circ$  и даже до  $12^\circ$  С.

Боуэн, как и Юри и другие, также приходят к выводу о том, что юрские и нижнемеловые белемниты жили до 3—4 лет.

Наиболее полные сведения о колебаниях  $\delta O^{18}$  в послонно отобранных пробах вещества ростров содержатся в монографии Боуэна (Bowen, 1966, стр. 150, 228—232). Приводятся результаты изучения 14 ростров белемнитов средней и верхней юры различных регионов Мира. После исключения двух экземпляров, у которых значения  $\delta$  проб осевой и поверхностной частей ростра аномально низкие (Боуэн объясняет это явление, как и мы, вторичным обменом), в остальных 12 рострах получены колебания рассчитанных значений температур в диапазоне от 1,7—2,6° до 5,4—7,4° С.

По верхнемеловым белемнитам послонные определения  $\delta O^{18}$  (кроме приведенных выше цифр, по-видимому, искаженных вторичным обменом по белемниту из «белемнитовых мергелей» Англии) проводили Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1954). По ростру *Belemnelloccamax mammillatus* (Nils.) из нижнего кампана Швеции получен температурный график, своим характером не отличающийся от графиков по юрским белемнитам с амплитудой колебания температуры 6,5° (от 17,8 до 24,3°). По *Belemnitella mucronata* (Schloth.) из верхнего кампана Англии температурный график получился сглаженным: температуры меняются в диапазоне всего лишь 2,4° С.

Очень интересными оказались результаты послонного определения отношения  $O^{18}/O^{16}$  в рострах некоторых верхнемеловых белемнитов Украины (Найдин и др., 1966): ростр начальной стадии развития всегда показывает более высокие значения температур по сравнению с остальным ростром (фиг. 35). Объяснить подобные различия вторичными изменениями изотопного состава кислорода карбонатов внутренних участков ростра (как у некоторых юрских ростров) вряд ли возможно, ибо вторичные изменения охватили бы прежде всего поверхностные слои ростра. По последующим стадиям развития — температуры значительно более низкие. Характерен весьма небольшой диапазон изменения рассчитанных температур (что сближает этот результат с данными Лоуенштама и Эпштейна по *B. mucronata*). Практически сезонный эффект для этих стадий не установлен, так как диапазон изменения температурных значений всего 1—2°, что соответствует точности наших определений.

Возникает вопрос, а действительно ли колебания отношения  $O^{18}/O^{16}$  по радиусу ростра белемнитов отражают изменения температур?

В самом деле, колебания  $O^{18}/O^{16}$  можно объяснить не только сезонными температурными колебаниями, но и воздействием иных факторов, например сезонными перемещениями животных в водах с различной температурой, изменениями солёности воды и т. д. Может быть, правы Нэйрн и Торлей (Nairn, Thorley, 1961), предполагая, что каждая пара максимумов и минимумов на бе-

лемнитовых графиках не является годом, а представляет неизвестный интервал времени?

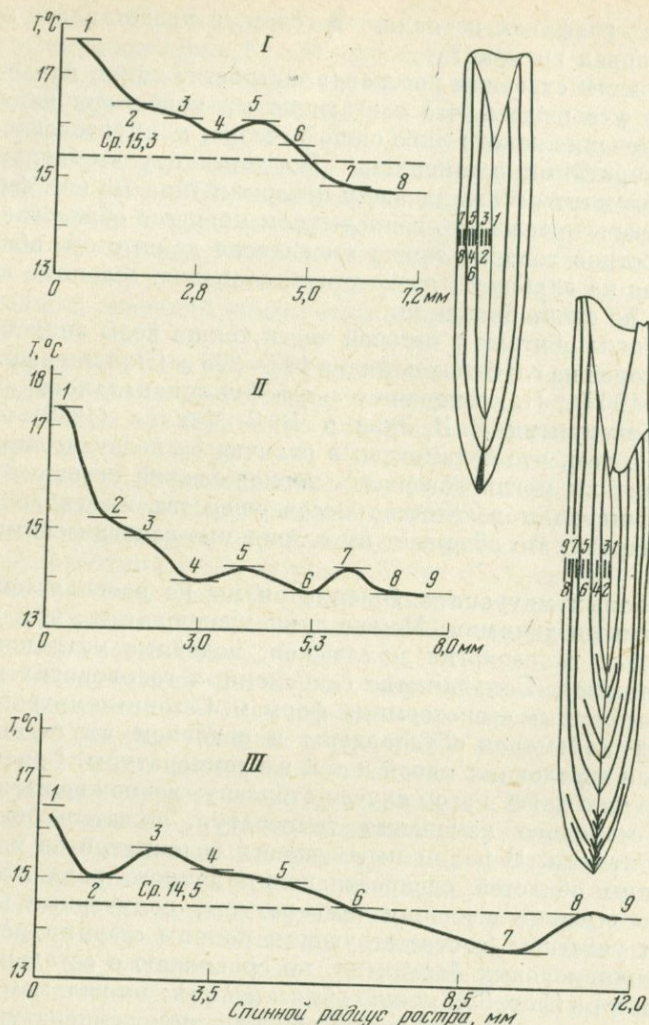
Особенности строения ростров (в частности, линии нарастания) позволяют утверждать, что слагающие их карбонаты наращивались не в течение какого-либо одного сезона, а круглогодично, но с очень короткими остановками. По характеру «температурной записи» белемниты принадлежали к формам типа «а» (см. фиг. 15). О так сказать прерывисто-непрерывном процессе образования вещества ростров говорят также имеющиеся данные об обитании белемнитов на глубинах, на которых, очевидно, сезонные колебания были не очень большими.

Белемниты обитали в нижней части толщи воды эпиконтинентальных морей на глубинах порядка 100—200 м (Найдин и др., 1966; Найдин, 1969). На основании морфофункционального анализа скелета белемнитид Г. В. Зуев и В. З. Махлин (1969) пришли к выводу о том, что белемниты, в отличие от пелагических кальмаров, едва ли могли совершать периодические суточные вертикальные миграции вследствие несовершенства их гидростатического аппарата; это сближает их с придонно-пелагическими каракатицами.

О сезонных миграциях белемнитов мы не располагаем никакими прямыми данными. Можно лишь предполагать, что, как и у современных головоногих моллюсков, подобные миграции были и у белемнитов. Большинство современных головоногих принадлежит к типичным стенотермным формам. Сезонные миграции современных кальмаров обусловлены в основном их стремлением оставаться в условиях одной и той же температуры. Однако, очевидно, трудно даже в этом случае отбросить возможность влияния общего сезонного изменения температур, охватывающего все среды обитания. В целом перемещения белемнитов не выходили за границы областей распространения данного рода или вида.

Более высокие значения температуры, полученные по центральным участкам (соответствующим ранним стадиям роста) ростров верхнемеловых белемнитид, по сравнению с остальными частями ростров (фиг. 35), можно объяснить так: по-видимому, только что появившиеся животные обитали при температуре более высокой, чем в последующие стадии развития; возможно, подобные температуры были связаны не только с сезоном года (весна — лето), но и с относительно мелководными условиями обитания; животные взрослых стадий, по которым не получены такие температуры, очевидно, никогда более не попадали в подобные мелководные зоны моря.

Конечно, действительная зависимость белемнитид от температуры была более сложной по сравнению с предлагаемой интерпретацией получаемых цифр. В частности, не исключено влияние на белемнитовый температурный график температуры тела животного, которая должна быть немного выше температуры окружающей воды (Берлин и др., 1966; Берлин и Хабаков, 1969). И в совре-



Ф и г. 35. Значение температур по отношению  $O^{18}/O^{16}$  в послышно отобранных пробах кальцита ростров верхнемеловых белемнител. По Найдину, Тейс, Задорожному (1966, рис. 1)  
 I — *Belemnella licharewi*, экз. 953/2, основание маастрихта, Куянск (Харьковская обл.);  
 II — *Belemnella sumensis occidentalis*, экз. 6197/8, нижний маастрихт, Крымское (Ворошиловградская обл.); III — тот же подвид, экз. 6104/8, нижний маастрихт, Большая Чернечина (Сумская обл.); цифры 1—9 — номера проб

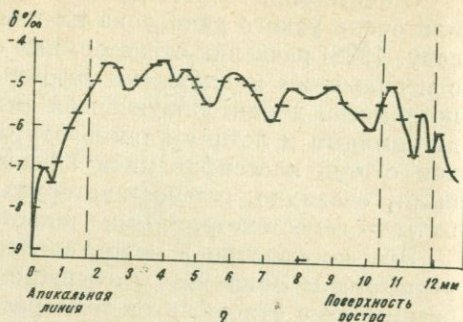
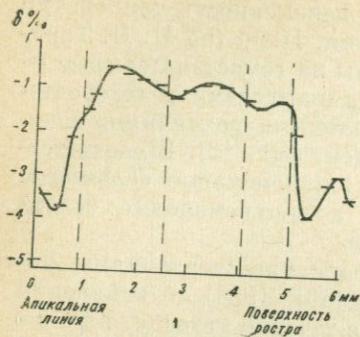
менных морях и океанах зависимость головоногих от температуры еще до конца не расшифрована. Общепринято представление о них как о выдержанных stenothermic формах. Но, например, спирала обитает в очень широком диапазоне температур: от  $+3-6^{\circ}$  на глубинах 1500—1700 м до  $+19^{\circ}$  С на глубинах 100—200 м (Bruun, 1943).

Стенотермность отнюдь не означает неизменность температур или очень узкого диапазона их изменения. Парр (по Н. И. Тарасову, 1938) разделил стенотермные формы на гомостенотермные — с небольшими и плавными сезонными амплитудами и гетеростенотермные, характеризующиеся значительными различиями между зимними и летними температурами (см. фиг. 16). В соответствии с этой классификацией юрские и нижнемеловые белемниты были, очевидно, гетеростенотермными, а верхнемеловые белемниты — гомостенотермными животными.

Это заключение в целом согласуется с представлениями Лоуэнштама и Эпштейна (Lowenstam, Epstein, 1954) об изменении белемнитами отношения к температуре в течение мезозоя. Юрские и нижнемеловые белемнитиды, характеризовавшиеся широким пространственным распространением, были эвритермными организмами. В альбе и позднемеловую эпоху отмечался сдвиг северных границ распространения белемнитов к северу; они характеризуют умеренный климатический пояс и окраину субтропического пояса; изменение пространственного распространения белемнитов было связано с резким сужением температурного диапазона их обитания, — они становятся стенотермными животными.

Воздействия возможного изменения солености на получение меняющихся значений  $\delta$  вероятно, хотя белемниты, как и подавляющая часть современных внутреннераковинных головоногих моллюсков, были стеногалинными животными. Этот вопрос тесно связан с проблемой водного фона в геологическом прошлом (см. стр. 91—103).

Переходим к рассмотрению вопроса сохранности во времени графика сезонных изменений температуры. Выше уже отмечалось, что в отдельных случаях некоторые цифры  $\delta$  заведомо искажены вторичным обменом. В частности, обмен может происходить по осевой линии ростра и в его поверхностном слое. С обменом связывали цифры  $\delta$ , получаемые по этим участкам ростра также Боуэн (Bowen, 1966), Клейтон и Стевенс (Clayton, Stevens, 1968a). По нашим наблюдениям, обмен в ряде случаев также возможен по кольцам ростра. Дело в том, что по зонам контакта соседних колец (эти зоны на поперечных сечениях представляют линии нарастания) связь вещества ростров, подвергшихся разрушению, ослаблена, ростры легко распадаются; конечно, по этим зонам могут проникать грунтовые воды. Однако далеко не у всех ростров (даже диагенетически измененных) упомянутые зоны являются ослабленными зонами. В этом отношении любопытные результаты получил Лонжинелли (Longinelli, 1969). В рострах с заведомо измененным общим изотопным составом кислорода (среднее значение  $\delta$  достигает в некоторых рострах —  $5,25\text{‰}$ ) тем не менее регистрируются колебания значений  $\delta\text{O}^{18}$  в послойно взятых пробах, причем эти колебания никак не связаны с линиями нарастания. Казалось бы, что вторичный обмен должен бы сглаживать и



Фиг. 36. Колебания значений  $\delta O^{18}$  в послойно отобранных пробах ростров белемнитов. По Лонжинелли (Longinelli, 1969, фиг. 1 и 4)

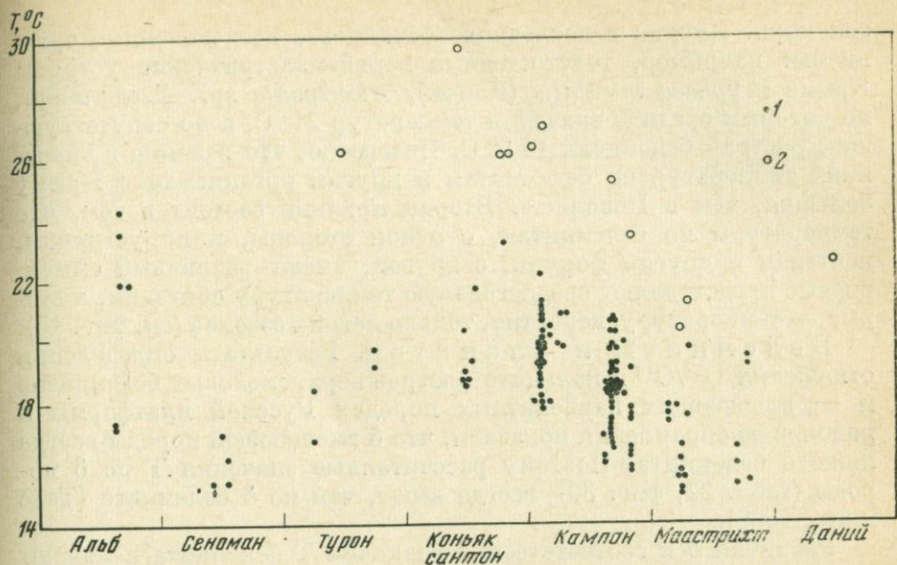
1 — *Pachyteuthis cf. densus*, келловей — оксфорд США; 2 — *Acroteuthis impressa*, валанжин Канады; вертикальные пунктирные линии — линии нарастания, видимые на рострах

затушевывать первичные колебания. Но построенные кривые изменения весьма напоминают графики сезонных колебаний (фиг. 36). По мнению Лонжинелли, какие-то диагенетические процессы имитируют сезонные температурные колебания. Спэт и другие (Spaeth et al., 1971) подобные колебания  $\delta$  также связывают с процессами диагенеза. По нашим представлениям, речь идет не об имитации сезонного эффекта, а о наложении на первичный график колебаний изотопного состава равномерно проявившегося по всему радиусу роства «вторичного фона».

### Различия изотопных палеотемператур по белемнитам и другим организмам

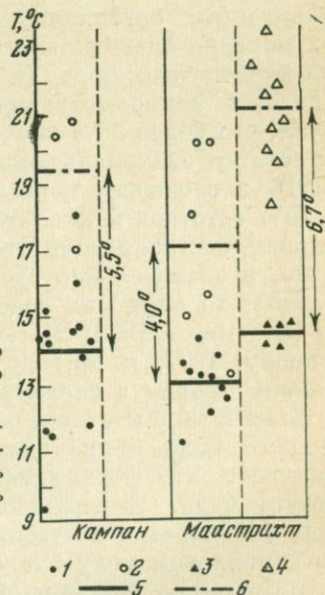
В настоящем разделе сравниваются значения температур, полученных по средним пробам  $CaCO_3$  ростров белемнитид, с одной стороны, и скелетных остатков некоторых других беспозвоночных, с другой. В среднюю пробу по белемнитам включается вещество всех линий нарастания роства, по двустворкам — все участки внешнего слоя раковины и т. д.

Белемниты и другие беспозвоночные. Исследования Лоуенштама и Эпштейна (Lowenstam, Epstein, 1954) показали, что многие организмы верхнего мела (серпулиды, брахиоподы, устрицы, иноцерамы) дают заметно более высокие значения температур по сравнению с находимыми совместно с ними белемнитами. В частности, это хорошо видно при сопоставлении данных по верхнемеловым белемнитам и брахиоподам Западной Европы (фиг. 37). По верхнемеловым двустворкам (устрицы, пектиниды) Русской платформы и Крыма рассчитанные значения температур всегда выше по сравнению с температурами по соот-



Ф и г. 37. Сравнение определенных температур по верхнемеловым белемнитам и брахиоподам Западной Европы. По Лоуенштаму и Эпштейну (Lowenstam, Epstein, 1954, фиг. 10)

1 — белемниты, 2 — брахиоподы



Ф и г. 38. Сравнение температур, полученных по верхнемеловым белемнитам и двустворкам. По Г. В. Тейс и др. (1965, рис. 8)

1 — белемниты Русской платформы, 2 — двустворки Русской платформы, 3 — белемниты Крыма, 4 — двустворки Крыма, 5 — средний уровень температур по белемнитам, 6 — средний уровень температур по двустворкам

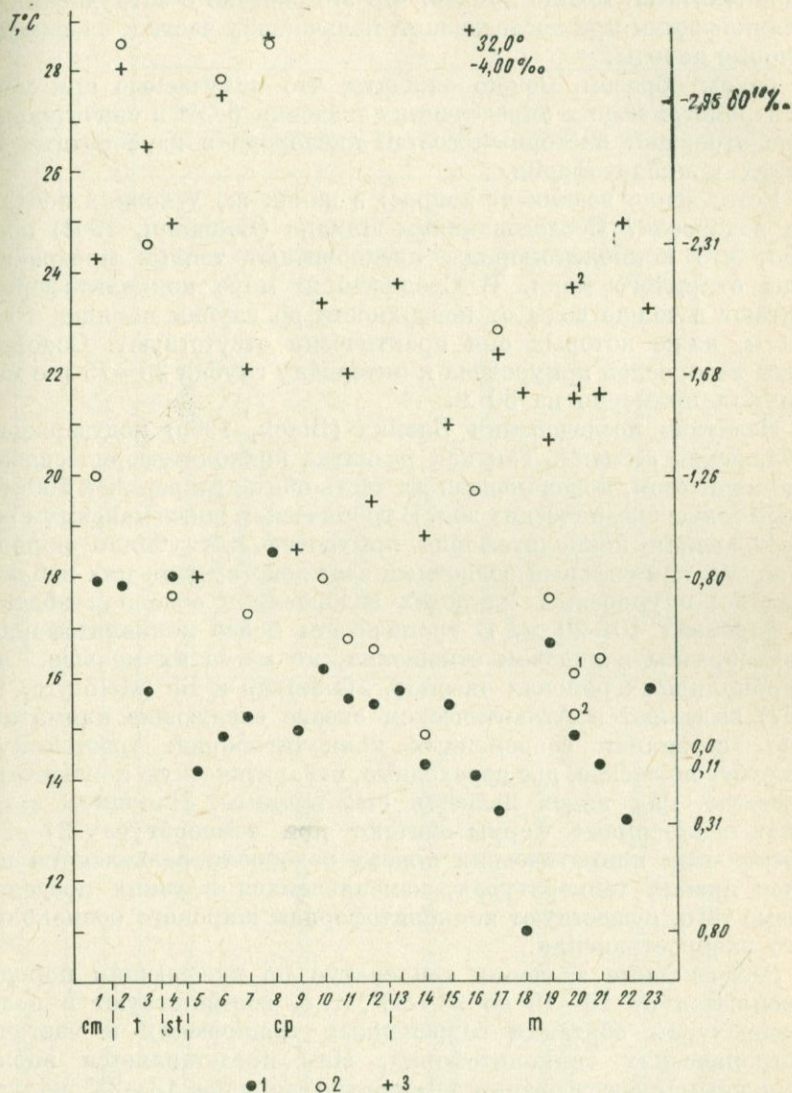
ветствующим белемнитам. Например, по двустворкам кампана и маастрихта температуры в среднем на 4—7° С выше белемнитовых температур (фиг. 38). Различия температур объясняются двумя причинами. Первая причина заключается в том, что белемниты населяли толщу воды на глубинах порядка 100—200 м, где температуры были ниже Т мелководных хорошо прогреваемых

зон моря. Именно в последних обитали все исследованные организмы: например, толстостенные верхнемаастрихтские устрицы Крыма *Gryphaea mirabilis* (Rouss.), *Alectryonia* sp., *Exogyra* sp., по которым средние значения температур  $21^{\circ}\text{C}$ , а по сопутствующим рострам белемнелл  $14,6^{\circ}\text{C}$ . Интересно, что разница в значениях температур по белемнитам и другим организмам в Крыму большая, чем в Поволжье. Вторая причина состоит в том, что температуры по белемнитам, с одной стороны, и по устрицам, пектенам и другим формам, с другой, имеют различный смысл: первые представляют среднегодовую температуру обитания, а вторые — температуру, вероятно, только летних сезонов (см. фиг. 15).

**Белемниты и планктон.** Результаты определения отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в кальците ростров верхнемеловых белемнитов и во вмещающих карбонатных породах Русской платформы и районов ее обрамления показали, что  $\delta$  вмещающей породы всегда ниже  $\delta$  белемнита. Поэтому рассчитанные значения  $T$  по  $\delta$  породы (табл. 22, фиг. 39) всегда выше, чем по  $\delta$  белемнита (Тейс и др., 1969).

Различия  $\delta$  и соответственно различия  $T$  белемнита и породы связаны с тем, что последние в основном сложены остатками планктонных организмов, которые обитали в более теплых зонах моря по сравнению с белемнитами. В сложении верхнемеловых карбонатных пород (и особенно мела) значительная роль принадлежит кокколитофоридам. А. Д. Архангельский (1912) отмечал, что более 50% писчего мела Русской платформы составляют остатки этих мельчайших водорослей. По Г. И. Бушинскому (1954), в сложении мергелей и мела принимают участие от 10 до 75% остатков кокколитофорид. Если учесть, что порошокватый кальцит, составляющий от 5 до 60% меловых пород, также, очевидно, в значительной своей части образован обломочками кокколитов, то общее их содержание еще выше. Работы последних лет (Bramlette, 1958; Black, Barnes, 1959; Burnaby, 1961; Hancock, Kennedy, 1967, и др.) подтверждают исключительное значение кокколитофорид в сложении карбонатных пород верхнего мела.

Значительно меньшая роль в формировании карбонатных толщ верхнего мела принадлежит фораминиферам. Г. И. Бушинский указывает, что фораминиферы составляют обычно лишь 5—6% писчего мела. В верхнекампанском мелу Белгорода их всего лишь 1%. Правда в отдельных разностях мела (например, в турон-коньякском мелу Старого Оскола) содержание фораминифер достигает 40%. Вильямс-Митчелл (Williams-Mitchell, 1948) присоединяется к заключению Иарланда (1939), опровергающему установившееся представление о меле как породе, в основном сложеной остатками глобигерин. По данным Иарланда, доля фораминифер не превышает 5% мела. Очевидно, процент фораминифер в карбонатных породах верхнего мела обычно несколько выше (это отмечает и Вильямс-Митчелл), но в среднем значительно уступает содержанию кокколитофорид. Даже если в породе уста-



Ф и г. 39. Изотопный состав кислорода ( $\delta O^{18}$ ) карбонатов ростров, поверхности ростров и вмещающих пород

1 — ростр, 2 — поверхность ростра, 3 — порода близ ростра, цифры 1—23 — номера образцов (см. табл. 22); см — сеноман, t — турон, st — сантон, ср — кампан, м — маастрихт; слева приведены рассчитанные значения температур

новлено более высокое содержание фораминифер, по сравнению с кокколитами, можно думать, что это связано с затруднениями, возникающими при исследовании мельчайших частиц, слагающих меловые породы.

Таким образом, можно ожидать, что получаемые при масс-спектрометрических определениях значения  $\delta O^{18}$  в значительной мере отражают изотопный состав кислорода в карбонатных остатках кокколитофорид.

Естественно возникает вопрос: в каких же условиях обитают эти водоросли? Исследованиями Ломана (Lohmann, 1902) показано, что кокколитофориды предпочитают теплые прозрачные воды открытого моря. В Средиземном море кокколитофориды обитают в толще воды от поверхности до глубин порядка 100—120 м, ниже которых они практически отсутствуют. Основная масса водорослей приурочена к интервалу глубин 25—75 м с максимумом примерно на 50 м.

Недавние исследования Блейка (Black, 1965) подтверждают наблюдения Ломана. Так как развитие кокколитофорид связано с фотосинтезом, подавляющая их часть обитает в верхней 100-метровой толще океанических вод. В тропическом поясе максимум распространения кокколитофорид приурочен к глубинам порядка 50 м, так как сильный солнечный свет действует на них неблагоприятно; в умеренных широтах водоросли в основном обитают на глубинах 10—20 м. В тропическом поясе кокколитофориды разнообразны в видовом отношении, но масса их меньше, чем в приполярных районах океанов. Макинтир и Бе (McIntyre, Bé, 1967) выделяют в Атлантическом океане следующие климатические ассоциации современных кокколитофорид: тропическую, две субтропические, две переходные, субарктическую и субантарктическую. Ряд видов является stenotherмным. Например, в тропиках stenotherмные формы обитают при температурах 21—28°; в остальных климатических поясах водоросли развиваются при более низких температурах, изменяющихся в узких пределах. Кроме того, существуют кокколитофориды широкого космополитного распространения.

Рассчитанные значения температур по вмещающим породам изменяются от 18—19 до 26—28°, т. е. соответствуют в целом температурам обитания современных тропических и частично субтропических кокколитофорид. Нам представляется вполне возможным существование температур порядка 18—25° на глубинах нескольких десятков метров в поздне меловых бассейнах исследованной площади (южная часть Русской платформы и прилегающие области). Однако полученные цифры нельзя рассматривать как какие-то определенные средние значения (например, среднегодовые температуры). Дело в том, что развитие кокколитофорид существенным образом зависит от сезона года. Так, например, Ломан (Lohmann, 1902) установил, что в Средиземном море близ Сицилии число особей кокколитофорид в мае примерно

Таблица 22

Изотопный состав кислорода  $\text{CaCO}_3$  ростров белемнитов, поверхности ростров и вмещающих пород и рассчитанные значения палеотемператур

№ на фиг. 39	№ образца	Местонахождение	Возраст	Название белемнита и породы	$\delta\text{O}^{18}$ , ‰	T, °C	T <sub>ср.</sub> °C
1	6086	с. Нижнев (Иван-Франковская обл.)	Сеноман	<i>Neohibolites ultimus</i> — ростр	-0,70	17,7	28,0
				Поверхность ростра	-1,26	20,0	
				Сильно песчанистый мергель с гравием фосфоритов	-2,24	24,3	
2	9317	д. Маловка (Ульяновская обл.)	Турон	<i>Act. verus</i> — ростр	-0,75	17,8	
				Поверхность ростра	-3,21	28,5	
				Песчанистый известняк	-3,22	28,6	
					-2,95	27,3	
3	5322	д. Оболяниновка (Саратовская обл.)	Верхний турон	<i>Act. verus</i> — ростр	-0,28	15,8	
				Поверхность ростра	-2,30	24,6	
				Песчаный мел с мелкими фосфоритами	-2,73	26,5	
4	6164	Лутугино-Успенка (Ворошиловградская обл.)	Сантон	<i>Act. verus</i> — ростр	-0,81	18,0	
				Поверхность ростра	-0,71	17,6	
				Глинистый мергель	-2,40	25,0	
5	1025	Новгород-Северский (Черниговская обл.)	Кампан	<i>B. mucronata senior</i> — ростр	+0,11	14,2	
				Писчий мел	-0,78	18,0	
6	5300	Р. Эмба (Актюбинская обл.)	Кампан	<i>Belemnitella</i> sp. — ростр	-0,08	14,9	
				Поверхность ростра	-3,05	27,8	
				Серый мергель	-2,94	27,5	

Таблица 22 (продолжение)

№ на фиг. 39	№ образца	Местонахождение	Возраст	Название белемнита и породы	$\delta O^{18}$ , ‰	T, °C	T <sub>ср</sub> , °C
7	7080	Ворошиловград	Верхний кампан	<i>B. langei minor</i> — ростр Поверхность ростра Слабо песчанистый мергель	-0,15 -0,62 -1,67	15,3 17,3 21,9	
8	9307	Вольск (Саратовская обл.)	Основание верхнего кампана	<i>B. mucronata</i> — ростр Поверхность ростра Мергель	-0,92 -3,21 -2,95 -3,49	18,5 28,5 27,4 29,8	28,6
9	9304	Вольск (Саратовская обл.)	Верхний кампан	<i>B. mucronata</i> — ростр Мергель	-0,11 -0,86 -0,94	15,0 18,3 18,6	18,5
10	5400	Р. Утва (Западно-Казахстанская обл.)	Верхняя часть кампана	<i>B. langei langei</i> — ростр Поверхность ростра Мел	-0,40 -0,80 -2,02	16,2 18,0 23,4	
11	6004-1	Мангышлак	Кровля кампана	<i>B. langei langei</i> — ростр Поверхность ростра Белый мел	-0,23 -0,51 -1,68	15,6 16,8 22,0	
12	6004-2	Мангышлак	Кровля кампана	<i>B. langei langei</i> — ростр Поверхность ростра Белый мел	-0,20 -0,47 -1,11	15,5 16,6 19,5	
13	5535	Р. Цмурчай (Дагестан)	Нижний маастрихт	<i>Belemnitella</i> sp. — ростр Песчанистый известняк	-0,18 -2,10	15,4 23,8	

Таблица 22 (продолжение)

№ на фиг. 39	№ образца	Местонахождение	Возраст	Название белемнита и породы	δO <sup>18</sup> , ‰	T, °C	T <sub>ср</sub> , °C
14	24/145	Р. Бодрак (Крым)	Нижний маастрихт	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр Поверхность ростра Серый мергель	+0,06 -0,07 -0,97 -0,97	14,3 14,9 18,8 18,8	18,8
15	6005	Мангышлак	То же	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр Белый мел	-0,45 -0,23 -1,47	15,3 15,6 21,0	15,5
16	9306	Вольск (Саратовская обл.)	» »	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр	+0,06 +0,14	14,2 13,9	14,1
17	9308	Вольск (Саратовская обл.)	» »	Поверхность ростра Мергель <i>Bel. lanceolata</i> — ростр	-1,19 -4,00 +0,20 +0,14	19,7 32,0 13,6 13,1	13,4
			» »	Поверхность ростра Песчий мел	-1,92 -1,79 -1,80	22,9 22,3 22,4	22,4
18	9302	Саратов	» »	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр Мергель	+0,80 +0,83 -1,67	11,0 10,9 21,6	11,0
19	6—1	Р. Северный Донец (Во-рошиловградская обл.)	Верхняя часть нижнего маастрихта	<i>Belemnella</i> sp. — ростр Поверхность ростра Желтоватый песчаный мергель	-0,46 -0,48 -0,69 -1,40	16,6 16,3 17,6 20,7	16,7

Т а б л и ц а 22 (окончание)

№ на фиг. 39	№ образца	Местонахождение	Возраст	Название белемнита и породы	$\delta O^{18}$ , ‰	T, °C	$C_{\text{ср}}$ , °T
20	6—2	Р. Северный Донец Во- рошиловградская обл.)	Верхняя часть нижнего маас- трихта	<i>Belemnella</i> sp. — ростр	—0,07	14,9	} 21,5
				Брюшная поверхность ростра	—0,34	16,1	
				Спинная поверхность ростра	—0,15	15,3	
				Желтоватый песчанистый мер- гель, прилегающий к брюшной стороне ростра	—1,73	22,2	
					—1,41	20,8	
				Желтоватый песчанистый мер- гель, прилегающий к спинной стороне ростра	—2,04	23,4	
	—2,11	23,8	} 23,6				
21	6000	То же	Нижний маас- трихт	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр	+0,06	14,3	
				Поверхность ростра	—0,41	16,4	
				Кремнеземистый мергель (про- ба соскоблена с поверхности ростра)	—1,59	21,6	
				Кремнеземистый мергель (про- ба на расстоянии 2—3 мм от ростра	—1,62	21,7	
22	145/1	Хвалыньск (Саратовская обл.)	То же	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр	+0,21	13,7	} 13,2
					+0,46	12,6	
				Песчий мел	—2,37	25,0	
23	145/2	То же	» »	<i>Bel. lanceolata</i> — ростр	—0,28	15,8	
				Песчий мел	—1,99	23,3	

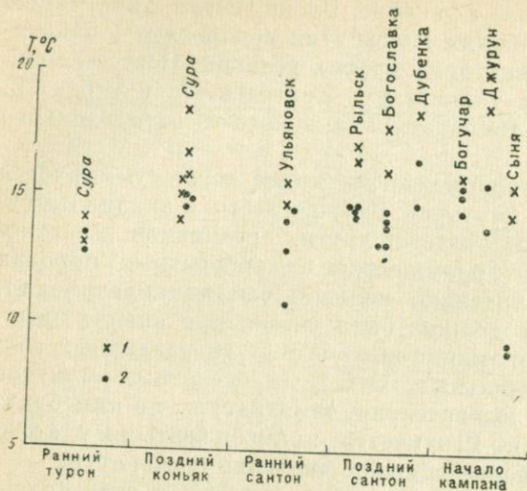
в 80 раз превышает их число в декабре. Блейк (Black, 1965) также подчеркивает резкие колебания массы этих водорослей в зависимости от сезонов года и некоторых других условий. Поэтому можно думать, что значения температур, приведенные в табл. 22, в основном обусловлены температурами какого-то определенного сезона года.

Но в каждой из полученных цифр, кроме того, суммируется влияние и многих других факторов. Прежде всего, в анализ поступают обломки карбонатных скелетов других организмов, в частности фораминифер. Хотя фораминифер в карбонатных породах Русской платформы значительно меньше, чем кокколитофорид, тем не менее их наличие должно быть учтено при оценке цифр. Так как планктонные фораминиферы обитают на различных глубинах, вплоть до значительных,  $\text{CaCO}_3$  их скелетных остатков будет обогащен  $\text{O}^{18}$ , и, следовательно, температуры по ним будут ниже, чем по кокколитах. Разумеется, примесь бентосных фораминифер в осадке еще более снижает значение температур.

Наконец, не исключена возможность, указанная еще Лоуэнштамом и Эпштейном (Lowenstam, Epstein, 1954), некоторого изменения первичного отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  еще в породе. Это изменение прежде всего может быть вызвано циркулирующей грунтовыми вод, обедненных  $\text{O}^{18}$ , что соответственно приводит к завышению температуры. Этот вопрос должен быть исследован дополнительно.

### О различиях значений температур в зависимости от систематической принадлежности белемнитов

Установлены несколько различающиеся значения палеотемператур по верхнемеловым белемнитам различных родов, но происходящим из одного местонахождения (Найдин и др., 1966). Заметные различия значений  $T$  получены по «мелким актинокамаксам» (*Actinocamax verus fragilis* Arkh., *Act. laevigatus* Arkh. и др.) и сопутствующим им другим белемнитам (роды *Belemnitella*, *Goniocamax*, *Paractinocamax*). Так, например, в Поволжье нижнесантонские «мелкие актинокамаксы» показали немного более высокие температуры (14,7—15,6°), чем ростры одновозрастной *Belemnitella propinqua* (Mob.) (12,9—14,6°). Нижнекампанские «мелкие актинокамаксы» бассейна р. Сыни (низовья Оби) показали (фиг. 40) более высокие значения  $T$  (14,4—15,6°), чем парактинокамаксы (9,1—9,3°). Эти различия, вероятно, обусловлены различиями в глубинах обитания. «Мелкие актинокамаксы» проявляющие, как правило, более высокие температуры, обитали, видимо, на меньших глубинах по сравнению с другими белемнитами. По той же причине нижнемаастрихтская *Belemnitella junior* Now. Украины проявляет более высокие  $T$  (16,6—16,8°), чем одновозрастные белемнителлы (13,0—14,5°). Возможно, более вы-



Фиг. 40. Сопоставление значений изотопных палеотемператур по различным белемнитам из одного местонахождения. По Д. П. Надину и др. (1966, рис. 8)

1 — «мелкие актинокамаксы»,  
2 — другие белемниты

сокие температуры, полученные по белемнеллокамаксам, также связаны с тем, что они обитали на меньших глубинах по сравнению с одновозрастными белемнителлами.

Подобное объяснение нам представляется более вероятным, чем предположение Фритца (Fritz, 1964) о возможности объяснения различающихся значений  $T$  по белемнитам швабской юры, происходящим из одного и того же горизонта (по белемнитам группы «*paxillosi*» получены несколько более высокие значения  $T$  по сравнению с  $T$  по белемнитам группы «*clavati*»), существованием среди белемнитов, как и среди двустворок, «летних» (наращивавших карбонат в основном летом) и «зимних» (образовывавших роств преимущественно зимой) форм.

Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1954) приводят для коньяк-сантона Англии, Дании (о. Борнхольм) и Швеции значения палеотемператур от 18,5 до 23,2° (восемь цифр). Эти значения получены главным образом по *Actinocamax westfalicus* Schlüt. (*Gonicamax westfalicus*). Коньяк-сантонские белемнитовые температуры Русской платформы по *Belemnitella propinqua* (Mob.), *Gonicamax lundgreni* (Stoll.) 13,2—15,1°, а по «мелким актинокамаксам» 14,0—15,6° C; между тем по подвиду *Gonicamax westfalicus mujnakensis* Najd., но происходящему из бассейна Аральского моря, значения  $T$  заметно выше (20,1—21,3° C) (Тейс и др., 1965). Конечно, это прежде всего объясняется более южным положением Аральского моря. Но может быть, что вид *Gon. westfalicus* и на северо-западе Европы также был приспособлен к обитанию в более теплых прогретых зонах моря.

Обитанием в более теплых зонах моря, вероятно, можно объяснить высокие значения  $T$  по неогиболитам сеномана юго-западной окраины Русской платформы. По ним получены цифры 18,9; 20,6 и 20,8°, а по сеноманским преактинокамаксам близких

районов — всего лишь 16,2—16,7° С. Средиземноморские неогиболиты обитали только на юго-западной периферии платформы, очевидно, в теплых зонах моря, а преактинокамаксы — формы Европейской палеобиогеографической области — населяли более холодные участки этого же моря.

Может быть и такой случай, когда белемнитовые температуры оказываются примерно одинаковыми для весьма удаленных районов, заведомо принадлежавших различным палеобиогеографическим областям. Так, например, для поздней юры приводятся примерно одинаковые температуры как для ФРГ (Fritz, 1964), так и для Гренландии (Bowen, 1962<sub>a</sub>). Это, по-видимому, обусловлено тем, что для Гренландии определения проводились по пахитейтисам, обитавшим, очевидно, в прибрежных зонах моря, а для ФРГ — по гиболитам, обитавшим на больших глубинах.

Как видно, при оценке белемнитовых температур необходимо учитывать принадлежность форм той или иной палеобиогеографической области, что совершенно справедливо подчеркивается Стевенсом (Stevens, 1965).

## ■ ДРУГИЕ МОЛЛЮСКИ

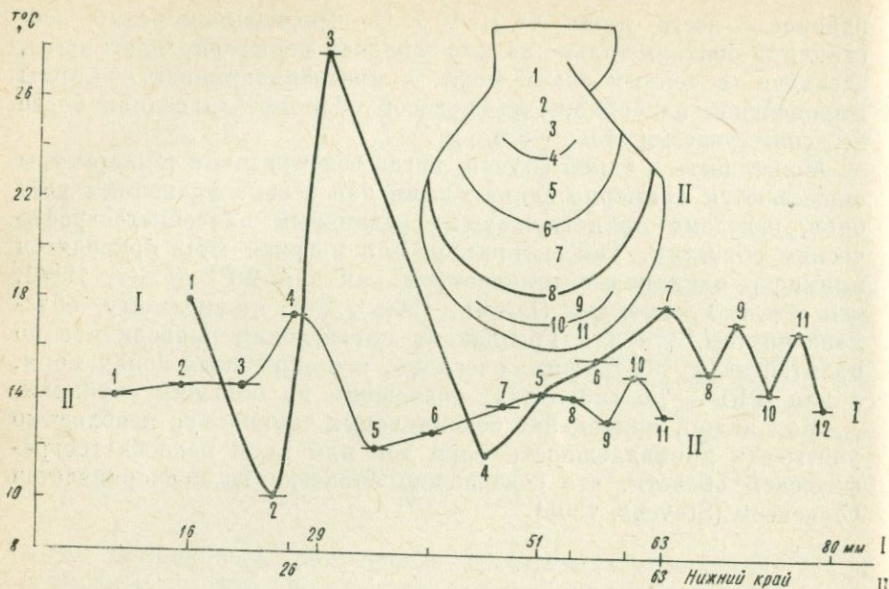
Колебания изотопного состава кислорода, которые можно связать с сезонными процессами нарастания скелетных карбонатов, установлены не только в рострах белемнитов, но и по раковинам некоторых других моллюсков.

## ■ Двустворки и гастроподы

Тортело и Рай (Tourtelot, Rye, 1969; Tourtelot et al., 1970) исследовали створки иноцерамов (*Inoceramus sublaevis* и *In convexus*) из верхнекампанских и маастрихтских отложений США. В створках сохранились как внутренний — арагонитовый, так и внешний — кальцитовый слой.

Так как иноцерамы фракционируют изотопный состав кислорода, то арагонитовый слой их створок обогащен  $O^{18}$  по сравнению с кальцитовым. Однако значения  $\delta O^{18}$  как по кальцитовому, так и по арагонитовому слоям проявляют циклические колебания, характерные для сезонных изменений. Значения  $\delta C^{13}$  также испытывают циклические колебания, однако не имеющие видимой связи с колебаниями  $\delta O^{18}$ .

Упомянутые исследователи установили, что выявление сезонного эффекта накопления  $O^{18}$  и  $C^{13}$  зависит от способа отбора проб. При точечном отборе проб карбонатов раковины иноцерамов и бакулитов (см. далее) колебания между минимальными и максимальными значениями  $\delta$  оказываются небольшими, кривая получается сглаженной, неясной. Если же пробы отбирать по



Ф и г. 41. Сезонные температуры роста раковин гребешков верхнего миоцена (этолонская свита) Камчатки

I — *Chlamys cosibensis* (Yok.), Восточная Камчатка; II — *Chlamys (Swiftopecten) swifti kindei* (Dall), Западная Камчатка

линиям нарастания, то различия между получаемыми минимальными и максимальными значениями  $\delta$  более отчетливы.

Из внешнего слоя раковины ископаемого представителя вида *Chlamys (Swiftopecten) swifti*, принадлежащего подвиду *kindei* (Dall) и происходящего из отложений верхнего миоцена Западной Камчатки, были отобраны пробы  $\text{CaCO}_3$  в соответствии с зонами нарастания раковины. К сожалению, вследствие недостаточной сохранности, получена неполная температурная кривая (фиг. 41). В целом характер кривой близок к кривым по рецентным *Chl. swifti swifti*, но кривая более сглажена: рассчитанные температуры изменяются в пределах  $12,1-17,5^\circ\text{C}$ .

По створке *Chlamys cosibensis* (Yok.) \* из верхнего миоцена Восточной Камчатки получены в общем сходные колебания  $\delta\text{O}^{18}$ . Соответственно график изменения температур (фиг. 41) для взрослых стадий развития (высота раковины более 45 мм) принципиально такой же как и для *Chl. swifti swifti* (фиг. 10 и 12), но амплитуда колебаний значений температуры несколько меньше — от  $12,1-14,3^\circ$  до  $17,5-18^\circ$ .

Общий характер изменения температур взрослых стадий одинаков как у рецентных, так и ископаемых гребешков. Сходным

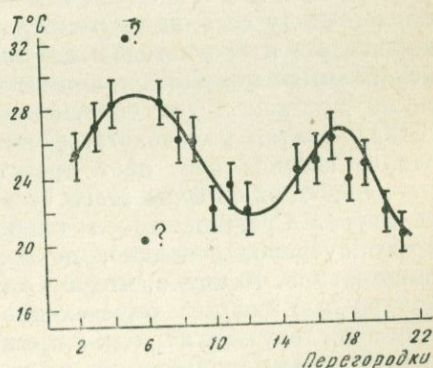
\* Эта форма ранее называлась *Chlamys swifti* (Жирмунский и др., 1967, стр. 545 — 546, рис. 3).

является и то, что характер изменения температур юных раковин отличается от характера изменения температур взрослых раковин. Но у *Chl. cosibensis* из верхнего миоцена для начальных стадий развития створки получены резко меняющиеся значения температур. Различия температур ранних стадий нарастания створок ископаемых и рецентных пектинид, видимо, объясняются тем, что на ранних стадиях животные не нуждаются в определенных температурах, наоборот, необходимых взрослым особям, особенно при размножении (Жирмунский и др., 1967, стр. 548).

Эмилиани и Маяда (Emiliani, Mayeda, 1964) определили по раковинам некоторых литоральных моллюсков плейстоцена Марокко и Португалии колебания значений  $T$  амплитудой  $4-6^{\circ}$ , соответствующей диапазону изменения современных температур этих регионов. Опубликованы также некоторые данные о температурах нарастания раковин позднечетвертичных гастропод *Patella* и *Trochus* Средиземноморья (Emiliani, Cardini et al., 1964).

### Аммониты

Шталь и Иордан (Stahl, Jordan, 1969; Jordan, Stahl, 1970) определяли  $\delta O^{18}$  арагонита перегородок раковин некоторых юрских аммонитов. Оказалось, что изотопный состав кислорода в последовательно расположенных перегородках изменяется циклически, что авторы связывают с сезонным характером нарастания перегородок. По перегородкам раковины *Staufenia staufensis* (Orpel) (верхний аален, ФРГ) амплитуда сезонных колебаний около  $8^{\circ}$ ; так как обнаружена примесь кальцита в перегородках, что свидетельствует о возможности вторичного обмена, то абсолютные значения рассчитанных палеотемператур, очевидно, несколько завышены (фиг. 42). По перегородкам раковины *Quensstedtoceras (Eboracicerias) sp.* (верхний келловей, Польша) амплитуда сезонных колебаний температур равна  $9^{\circ}$ .



Фиг. 42. Изотопные температуры по перегородкам раковины аммонита *Staufenia staufensis*, Средняя юра (верхний аален), Нижняя Саксония (ФРГ). По Шталю и Иордану (Stahl, Jordan, 1969, фиг. 3)

Данные Шталя и Иордана свидетельствуют о том, что раковины аммонитов растут в течение всего года, т. е. так же как ростры белемнитов, но не как раковины большинства двустворок. Интересно, что круглогодично растут и раковины, и перегородки. Следовательно, перегородки не являются сезонными образованиями.

Изучение содержания  $O^{18}$  в последовательно расположенных перегородках раковин некоторых юрских аммонитов позволило Шталю и Иордану определить темп нарастания этих раковин: *Staufenia staufensis* (Oppel) — 12 перегородок ( $2/5$  оборота раковины) в год; *Quenstedtoceras* (*Eboracicerus*) — 5 перегородок (от  $1/3$  до  $1/4$  оборота) в год.

Тан, Гадзон и Кейт (Tan, Hudson, Keith, 1970) установили, что арагонитовые раковины *Kosmoceras* sp. из оксфордских глин о. Скай (Шотландия) обеднены  $O^{18}$  по сравнению с кальцитовыми рострами *Cylindroteuthis* sp. Если  $\delta O^{18}$  ростров изменяется от  $-0,96$  до  $-1,60\%$  (что соответствует  $T 20,7-23,7^\circ C$ ), то  $\delta$  раковин аммонитов колеблется от  $-2,58$  до  $-2,85\%$  ( $T 28,5-29,9^\circ C$ ). Полученные различия пока не имеют удовлетворительного объяснения. Одно из возможных объяснений — это различные условия обитания: аммониты обитали в прибрежных теплых водах, а белемниты — в более глубоких и холодных зонах моря.

По пробам арагонита последовательных участков нарастания раковины *Baculites scotti* (верхний мел США) Тортело и Рай (Tourtelot, Rye, 1969) получили нечетко выраженные циклические колебания  $\delta O^{18}$ , которые, по всей видимости, связаны с сезонными изменениями  $T$ .

### СЕЗОННЫЕ И СРЕДНЕГОДОВЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ. ИЗОТОПНЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

При оценке климатов прошлого крайне желательно получить представление о среднегодовых значениях температур определенного района и о тенденции изменения этих значений во времени. Связь между сезонными температурами наращивания скелетных карбонатов и среднегодовыми температурами, рассчитанными по ископаемым формам, принципиально, очевидно, должна быть такой же, как и для современных организмов. Средняя проба  $CaCO_3$ , взятая из скелета, сформировавшегося только в течение одного сезона года, дает представление лишь об осредненном значении температуры этого сезона, но не о среднегодовой температуре. Средняя проба карбоната скелета, развивавшегося круглосуточно, очевидно, дает представление о среднегодовой температуре. Понятно, что и в том, и в другом случае привязать получаемые цифры к определенному району можно только тогда, когда исследуется карбонат прикрепленных форм. Если же изучаются формы подвижные, то в таком случае следует говорить

о температуре не района, а среды обитания. Например, по рострам белемнитов, нараставшим круглогодично, получаютcя среднегодовые температуры среды обитания, ибо, несомненно, белемниты в течение года перемещались в различные зоны моря.

Весьма осложняется интерпретация данных изотопного анализа при наличии диморфизма у изучаемой группы. Например, у одного и того же вида фораминифер могут быть микро- и мегасферические формы, причем зимой обычно наиболее распространены микросферические, а летом — мегасферические формы. Как показали Эмилиани и Эпштейн (Emiliani, Epstein, 1953), это обстоятельство необходимо учитывать при истолковании значений  $\delta O^{18}$ . В частности, температуры, близкие среднегодовым значениям, по подобным фораминиферам можно получить при равном числе мега- и микросферических форм.

Сделать вывод о температурном режиме того или иного бассейна геологического прошлого можно только по комплексу ископаемых остатков. Наиболее пестрые значения температур дадут формы литоральные; в общем случае они не могут дать представления о среднегодовых температурах. Более ценные данные о среднегодовых температурах могут дать пелагические организмы: планктонные фораминиферы, нектонные белемниты и т. п.

Мы применяем выражения «изотопные палеотемпературы» и «белемнитовые температуры» — правомерны ли они?

Как уже подчеркивалось ранее, определения палеотемператур основываются на допущении неизменности изотопного состава кислорода океанических вод в течение мезозоя и кайнозоя (см. главу V). Это допущение в известной мере является слабой стороной палеотермометрии. Крэг (Craig, 1961) показал, что даже современные океаны несколько отличаются от изотопного состава «средней океанической воды». Максимально эти различия достигают  $0,14\text{‰}$ , что соответствует температуре  $0,6^\circ\text{C}$ . Очевидно, и в бассейнах прошлого существовали местные колебания изотопного состава кислорода. Так как мы принимаем изотопный состав мезозойских морей неизменным, тем самым осредняя полученные значения, эпитет «изотопные» в применении к палеотемпературам вполне уместен. Под термином «белемнитовые температуры» понимаются изотопные температуры среды обитания белемнитов, т. е. изотопные температуры определенных зон мезозойских морей.

## ВЫВОДЫ

1. Основная масса определений мезозойских палеотемператур осуществлена по  $\delta O^{18} CaCO_3$  ростров белемнитид. Особенности строения, химический и минеральный состав ростров, а также имеющиеся сведения об условиях обитания белемнитов позволяют предполагать, что ростры белемнитов полной сохранности сложены первичным низкомагнезиальным кальцитом. Это обеспечивало сохранение в рострах первичного отношения  $O^{18}/O^{16}$ .

2. В пробах  $\text{CaCO}_3$ , отобранных по радиусу роста последовательно от его осевой части к периферии, регистрируются колебания значения  $\delta\text{O}^{18}$ , которые связываются с сезонными изменениями температуры. Амплитуда колебаний рассчитанных значений температур хорошо выражена у юрских и нижнемеловых белемнитов Евразии, у которых она достигает 3—7° С. По рострам верхнемеловых белемнитов в основном получены небольшие и плавные изменения сезонных температур.

3. По рострам белемнитов всегда получают более низкие значения температур по сравнению со всеми остальными организмами. Это связано прежде всего с тем, что белемниты обитали в более глубоких и, следовательно, менее теплых зонах моря. В частности, по рострам верхнемеловых белемнитов Русской платформы получены температуры порядка 14—16° С, а по вмещающим карбонатным породам, сложенным в основном остатками кокколитофорид, рассчитанные значения температур достигают 26—28° С. Вторая причина различий в значениях температур по белемнитам и другим организмам состоит в том, что ростры белемнитов наращивались круглогодично (и при этом фиксировались температуры всего года), а скелеты других организмов (например, раковины двустворок) характеризовались накоплением  $\text{CaCO}_3$  лишь в теплые месяцы года (следовательно, при этом регистрировались температуры только этих месяцев).

4. Верхнемеловые белемниты из одного местонахождения, но принадлежащие различным родам, показывают несколько отличающиеся значения палеотемператур. Это, вероятно, связано с различиями в глубинах обитания.

5. Сезонный эффект накопления  $\text{O}^{18}$  установлен также в скелетах некоторых других ископаемых моллюсков: в створках миоценовых пектинид Камчатки; в раковинах иноцерамов верхнего мела Северной Америки (Туртело и Рай); в раковинах юрских аммонитов Европы (Шталь и Иордан).

6. Представление о среднегодовых палеотемпературах можно получить по  $\delta\text{O}^{18}$  средних проб карбоната кальция скелетов, формировавшихся круглогодично; по скелетам, которые росли с перерывами в течение года, можно получить лишь сезонные температуры роста скелета. Полученные значения  $T$  по прикрепленным формам можно интерпретировать как температуры (среднегодовые или определенного сезона) места обитания, а по подвижным формам — как температуры среды обитания.

7. Так как при определении палеотемператур предполагается, что изотопный состав кислорода океанических вод в мезозое и кайнозое был постоянным и не учитываются возможные местные колебания этого состава, то получаемые средние значения  $T$  уместно называть «изотопными палеотемпературами».

8. К сожалению, часто на первичную «температурную запись» (и, в частности, отражающую сезонные колебания  $T$ ) накладывается «вторичный фон» — первичный изотопный состав кислорода нарушается в процессе диагенеза.

## ДАННЫЕ О ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ МОРЕЙ ПРОШЛОГО, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОЙ ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИИ

### ПАЛЕОЗОЙ

Первичный изотопный состав кислорода в органогенных карбонатах палеозойского возраста, как правило, диагенетически существенно изменен. Поэтому по палеозойским органическим остаткам лишь в отдельных случаях удается получить значения  $\delta O^{18}$ , пригодные для палеотемпературных определений.

### Раннепермские температуры Австралии

Компстон (Compston, 1960) определял содержание  $O^{18}$  и  $C^{13}$  в карбонатах пермских органических остатков Австралии (в частности, в раковинах брахиопод). По брахиоподам он получил значения  $T$ , изменяющиеся от 6,5 до 28° С. Дорман и Жилл (Dogman, Gill, 1959б) приводят цифры 19,4; 21,4 и 22,5°, которые они получили по пермским моллюскам Тасмании. Дорман (Dogman, 1968) приводит некоторые цифры определения палеотемператур по каменноугольным и пермским брахиоподам Нового Южного Уэльса — от 16 до 25,5° С. Но все это отрывочные данные.

Наибольший интерес представляют результаты, полученные Лоуэнштамом (Lowenstam, 1964а) по брахиоподам из раннепермских отложений Западной Австралии. Экземпляр из отложений группы Лайонс (сакмарский ярус), развитых в бассейне Карнарвон, показал  $T$  7,7°. В настоящее время поверхностная  $T$  воды Индийского океана вблизи бассейна Карнарвон, находящегося на широте 23° ю. ш., равна 24°. Группа Лайонс сложена так называемыми тиллитами с прослоями морских отложений. По мнению Лоуэнштама, полученная низкая температура подтверждает ледниковое происхождение основной части отложений этой группы. Из более высоких горизонтов нижней перми также были собраны брахиоподы для изотопного анализа. Это морские отложения группы Нунканба (верхняя часть артинского яруса) бассейна Фидрой, расположенного в 750 милях северо-восточнее бассейна Карнарвон. По четырем экземплярам были получены  $T$  17,4°; 23,0°; 19—23°; 24—26° (последние два определения несколько неопределенны: они произведены с учетом водной поправки, т. к. экземпляры, очевидно, происходят из осадков бассейнов с повы-

## МЕЗОЗОЙ

Среди мезозойских ископаемых значительно больше (по сравнению с палеозойскими) таких, в карбонатах которых отношение  $O^{18}/O^{16}$  сохраняется неизменным или почти неизменным, и по ним можно рассчитывать изотопные палеотемпературы. Подавляющая часть определений мезозойских палеотемператур произведена по рострам белемнитов.

### Температуры триаса Северных Альп

По арагонитовым рострам *Austroteuthis kuehni* Jel. et Zapfe из рэтских отложений Штирии (Австрия) Кальтенэггер (Kaltenegger, 1967) получил значения палеотемператур, которые колеблются от 21,5 до 24,5° С. Подобные цифры получены по рострам хорошей сохранности, в которых всего лишь 2,5—2,8% кальцита, а в шлифах не заметны следы перекристаллизации. По арагонитовой раковине рэтского аммонита *Arcestes* sp. была определена температура 21,6° С.

Фабрициус и его коллеги (Fabricius, Friedrichsen, Jacobshagen, 1970а, б) опубликовали результаты определения палеотемператур по 172 пробам (кальцитовым рострам белемнитов и вмещающим карбонатным породам), собранным в полосе от Зальцбурга на востоке до Рейна на западе. Стратиграфический диапазон отбора проб: норийский ярус верхнего триаса — средний лейас. Отмечается некоторое снижение температур североальпийского бассейна от норийского века (Т порядка 25—26°) к раннему лейасу (21—22°).

### Температуры юрских морей

За рубежом основные публикации по юрским палеотемпературам различных районов мира — Европы, Гренландии, Северной и Южной Америки, Индии, Австралии, Новой Гвинеи — принадлежат Боуэну (Bowen, 1961а, б, в, 1962а, б, 1963а, в, 1964, 1966). Имеются публикации других авторов по Европе (Maug, 1964; Fritz, 1964; Bowen, Fritz, 1963; Fabricius, Friedrichsen, Jacobshagen, 1970а, б) и Новой Зеландии (Clayton, Stevens, 1968а, б; Stevens, 1967, 1971).

Основные результаты, к которым приходит Боуэн, следующие. В мезозое существовали значительно более однообразные климатические условия, чем в настоящее время. Отсутствие постоянных ледниковых шапок у полюсов обуславливало менее значительные колебания изотопного состава кислорода воды палеоокеанов по сравнению с современными. Однако климатическая зональность существовала. В целом юрский период был более теплым и менее разнообразным климатически по сравнению с меловым. Боуэном сделано обобщение изменения температур в течение этих двух периодов. Опираясь главным образом на европейские данные, Боуэн представляет ход изменения температур так: условия теплого моря в начале юры сменяются затем более холодными, а в дальнейшем вновь более теплыми в конце юры и опять более холодными условиями в раннемеловую эпоху. Окончание мезозойской эры знаменуется постепенным понижением температуры в течение маастрихтского века.

В течение юрского периода тропические и субтропические пояса были очень широкими, а районы полюсов много теплее, чем ныне. Юрские температуры, полученные для большинства районов, являются тропическими или субтропическими (например, для Австралии от 18,5 до 29,2°, Франции от 19,5 до 24,9°, Польши в поздней юре 27—28,4° и т. д.). Аляска (в средней юре 16,9°), Индия (18,2—19,1°), Новая Гвинея (в поздней юре 15,9°) принадлежали к умеренным поясам.

Для отдельных районов в течение юрского периода отмечались значительные температурные колебания. Так в Западной Европе в плинсбахские морские бассейны были умеренно теплыми (16—24°), в тоаре было повышение температуры (23—30°), а затем заметное снижение значений температур в позднем байосе (14—18°) (Bowen, Fritz, 1963). В Восточной Гренландии (Земля Джексона и Земля Милна) в течение юрского периода происходило сначала постоянное повышение температуры от байоса (19,1; 20,3°) до конца кимериджа (25,2°), а затем понижение в порланде, продолжавшееся и в раннемеловую эпоху.

В течение мезозоя в большинстве районов земного шара, по Боуэну, происходило понижение температуры. Но для Южной Америки по немногим измерениям отношения  $O^{18}/O^{16}$  в рострах аргентинских белемнитов Боуэн дает следующую последовательность изменения температур: в позднем лейасе от 16,6 до 29,6°, для среднего байоса 19,7—28,6°, для мелового периода 30,7—32,7°. На этом основании делается вывод о повышении температур в Южной Америке в течение мезозоя.

Боуэн не согласен с высказываемым некоторыми исследователями (Аркеллом, Шварцбахом и др.) утверждением о более холодных климатических условиях в лейасе по сравнению со средней и поздней юрой. Это утверждение обычно основывается на относительно нешироком распространении в лейасе карбонатных фаций. По данным Боуэна, в лейасе Западной Европы темпера-

туры были не ниже, чем в последующую среднеюрскую эпоху. Наоборот, на окончание лейаса приходится повышение температуры — тоарский максимум (Bowen, Fritz, 1963).

В этой связи интерес представляют результаты определения Фритцем (Fritz, 1964) изотопных палеотемператур по рострам белемнитов из юрских отложений (южная часть ФРГ). На основании полученных отношений изотопов кислорода Фритц устанавливает следующие значения температур юрских морей южной части ФРГ. Для раннего синемюра  $21,1-26,9^\circ$ , позднего синемюра  $16,7-26,4^\circ$  (четыре значения  $16,7-19,6$ , два значения  $24,7$  и  $26,4^\circ$ ), раннего плинсбаха  $21,2-22,6^\circ$ , раннего тоара  $20,0-22,6^\circ$ . В позднем тоаре — раннем байосе (под ранним байосом автор понимает аален) определены самые высокие для Швабской Юры значения  $T$  — от  $22-23$  до  $28-29^\circ$ . Затем, в среднеюрскую эпоху отмечается заметное снижение  $T$  — в позднем байосе — бате до  $13,2-18,1^\circ$ .

По заключению Фабрициуса и его соавторов (Fabricius, Friedrichsen, Jacobshagen, 1970a), раннелейасовое снижение температуры североальпийского моря (см. выше) привело к исчезновению кораллов, имевших широкое развитие в позднем триасе. В целом это похолодание, по их мнению, имело региональное значение и, в частности, подтверждается данными Фритца об относительно низких белемнитовых температурах в синемюре Швабии. По Фабрициусу и другим, повышение температуры началось не в конце лейаса, как это предполагает Фритц, а раньше, уже в среднем лейасе ( $23-24^\circ$ ).

Фритц обращает внимание на тот факт, что в верхнем тоаре — нижнем байосе юга ФРГ резко преобладают толщи обломочных осадков, лишь с одиночными тонкими карбонатными прослоями и не обнаруживающие никаких палеонтологических доказательств образования их в условиях повышенных  $T$ . С другой стороны, именно в верхнебайосских отложениях (по белемнитам из которых определены наименьшие значения  $T$ ) появляются рифостроящие кораллы, крупные устрицы и другие двустворки, значительно возрастает роль карбонатов — все как будто бы говорит о более высоких температурах их формирования. Поэтому Фритц допускает, что определенные им значения  $\delta O^{18}$  в ряде случаев не отражают температурные условия. Так, в позднем тоаре — раннем байосе в южной части ФРГ располагалась прибрежная зона моря, изотопный состав кислорода, несомненно, изменялся в результате притока пресных вод. В эпиконтинентальном бассейне, существовавшем в южной части ФРГ в позднем байосе, обособленном от открытого Северогерманского моря и Тетиса, изотопный состав кислорода также отличался от среднего изотопного состава океана; в этом случае, возможно, происходило повышение содержания  $O^{18}$  вследствие испарения.

В поздней юре в южной части ФРГ, по Фритцу, преобладали температуры  $18-24^\circ$ , т. е. такие же, как и в раннем и среднем

лейасе; однако в течение поздней юры наблюдалось общее незначительное повышение температуры. Следовательно, по Фритцу, общая тенденция изменения температур морей Западной Европы была такой же, какую предлагает Боуэн. Подобного же порядка температуры (от 18,8 до 25,3°; среднее из 11 определений 22° С) рассчитали Тан, Гадзон и Кейт (Tan, Hudson, Keith, 1970) по рострам келловейских и оксфордских *Cylindroteuthis* о. Скай (Шотландия).

Энгст (по Майру, 1964) изучал палеотемпературы по белемнитам мальма-дельта Франконской Юры. Он получил значения температур от 19,3 до 31,6° С, в среднем  $26,4 \pm 2,6^\circ$  С. Подавляющая часть определений (несколько десятков) лежит в интервале 22,2—29,8° С. Крайние значения («дезертиры», по Майру) Энгст не учитывает, считая, что они отражают изотопный обмен или загрязнение белемнитов.

Полученные высокие значения температур для позднеюрского шельфового моря Баварии (по Майру, его глубины не превышали 150 м) согласуются с другими данными (наличием кораллов, признаками аридного климата на прилежащих участках суши).

Клейтон и Стевенс (Clayton, Stevens, 1968a, б; Stevens, 1967) приводят рассчитанные по  $\delta O^{18}$  значения палеотемператур по верхнеюрским белемнитам (*Belemnopsis alfurica*) Новой Зеландии (ростры происходят из отложений в основном соответствующих кимериджу; широта района сбора 38,5° ю. ш.), изменяющиеся от 14,7 до 30° С (фиг. 43). Несомненно, при таком разбросе завышенные значения  $\delta$  обусловлены вторичным обменом. Поэтому Клейтон и Стевенс отбрасывают все значения выше полученного наименьшего как недостоверные (см. стр. 118) и принимают цифру 14,7° в качестве наиболее вероятного значения  $T$ . По их данным, сезонные колебания  $T$  по росту *Belemnopsis alfurica* заключены в диапазоне от 12,5 до 17,2°, а по росту *Belemnopsis aucklandica trechmanni* — от 11,1 до 19,8° С. Диапазон сезонных колебаний 11—20°, исходя из современных гидрологических условий Тихого океана у берегов Новой Зеландии, по Стевенсу (1967), можно истолковать двояко. Первое объяснение — белемниты мигрировали горизонтально;  $T$  порядка 11° характерна для поверхностных вод на широте около 52° ю. ш. летом и на широте примерно 45° ю. ш. зимой. Второе объяснение — белемниты перемещались вертикально; диапазон 11—20° соответствует разнице между поверхностной температурой воды и  $T$  на глубине 300—400 м к северу от Новой Зеландии. Оба объяснения свидетельствуют, что Новая Зеландия в юрском периоде, вероятно, находилась в средних широтах с умеренным климатом.

Приведенный краткий обзор зарубежной литературы показывает, что юрские данные отрывочны и не позволяют составить обоснованное представление о характере изменения температур в течение периода (быть может, исключение составляют европейские материалы).

Мы присоединяемся к той критической оценке, которую дал Стевенс (Stevens, 1963, 1965) результатам определения мезозойских температур, полученным Боуэном. Белемниты, по которым определялись температуры, часто не обработаны палеонтологически (иногда без указания видов и даже родов; например, из верхнеюрских и верхнемеловых отложений Польши приводятся *Belemnites* sp.). Материал, которым располагал Боуэн, обычно крайне неточно привязан стратиграфически. При интерпретации изотопных данных Боуэн часто не различает принадлежность образцов к определенным фаунистическим областям. Кроме того, некоторые выводы Боуэна основываются на весьма ограниченном числе определений (в частности, для Южного полушария).

Неполноценность юрских данных в значительной мере объясняется тем, что помимо Европы, неизвестны относительно небольшие районы, в которых разрезы юрских отложений достаточно полно были бы охарактеризованы белемнитами. Кроме того, ростры юрских белемнитов часто бывают плохой сохранности.

Этими причинами обусловлена фрагментарность и отечественных данных по юрским палеотемпературам (Берлин и др., 1966, 1970; Сакс, 1969; Тейс и др., 1968).

Наиболее полные сведения получены по юрским палеотемпературам Севера СССР от Печоры до Лены по рострам белемнитов, собранным В. Н. Саксом. Определения проводились как по  $O^{18}/O^{16}$ , так и по  $Ca/Mg$ . Для ростров, происходящих из осадков открытого моря, получено удовлетворительное совпадение результатов обоих методов. Однако по  $O^{18}/O^{16}$  ростров из заведомо прибрежных отложений рассчитанные значения  $T$  выше (обычно на  $5-10^\circ C$ ) цифр, даваемых кальций-магниевым методом.

По лейасовым белемнитам практически данные отсутствуют. Полученные значения  $\delta O^{18}$  по нескольким рострам тоарских *Passaloteuthis* и *Nannobelus* из бассейнов Анабара и Вилюя несомненно не представляют «температурную запись»: они изменяются от  $-3,57\text{‰}$  до  $-7,10\text{‰}$ , что соответствует изменению «температуры» от  $30,1$  до  $45,6^\circ$ . Очевидно, это следует объяснить, как и в случае с белемнитами Швабской Юры, тем, что исследованные ростры происходят из осадков заливов, вода которых была опреснена. Для среднего тоара бассейна Анабара и низовьев р. Лены по отношению  $Ca/Mg$  получены  $T$   $20-23^\circ$ , что согласуется с широким распространением в это время фауны в Арктическом бассейне (Гольберт и др., 1968).

Средне- и позднеюрские изотопные температуры Севера СССР определялись главным образом по рострам представителей *Cylindrotheuthis*, *Pachyteuthis* и *Lagonibelus*. Для средней юры значения изотопных температур несколько снижаются, но в целом они представляются более высокими по сравнению с предполагаемыми по палеонтологическим и литологическим данным, что, возможно, отражает какие-то отклонения в гидрохимическом режиме Арктического бассейна (Гольберт и др., 1968).

На севере Средней Сибири изотопные температуры постепенно повышались с конца средней юры (14—15°) к ранневожжскому и средневожжскому времени, когда средние  $T$  были порядка 16—17°. Затем с конца средневожжского времени и особенно в поздневожжское время происходит некоторое понижение температуры воды, продолжавшееся и в берриасе — валанжине. Это похолодание, по мнению В. Н. Сакса (1969), возможно, было обусловлено ослаблением связи Арктического бассейна с южными морями в результате разрастания мезозойских складчатых структур Северо-Востока Азии.

При сопоставлении палеотемпературных данных удаленных друг от друга районов возникает проблема их стратиграфической привязки. Особенно большие затруднения могут появиться при сопоставлении материалов различных авторов. Но уже сейчас можно в первом приближении намеченную выше направленность изменения температур воды со второй половины средней юры и в течение поздней юры проследить также в Европе и в Восточной Гренландии (см. выше). Конечно, имеются и некоторые несоответствия полученных данных. Так, например, белемнитовые температуры для первой половины поздней юры выше в бассейне Печоры, чем в средней части Русской платформы; кимериджские температуры Прикаспия и бассейна Печоры примерно одинаковы и т. п. \* Это может быть связано с воздействием различных причин (действием течений, колебаниями водного фона и т. п.), но в равной мере быть случайным явлением, ибо данных пока очень мало.

Интересно, что при общей направленности изменения  $T$  в поздней юре абсолютные их значения на востоке ниже, чем на западе. Так, средне- и позднейюрские температуры севера Средней Сибири на 4—5° ниже, а ранневожжские  $T$  даже на 7° ниже гренландских температур. Возможно, это различие связано с влиянием теплового течения, предположительно вторгавшегося в Арктический бассейн с юга, затем направлявшегося на восток вдоль берега Евразии; это течение, естественно, прежде всего сказывалось на температурах воды у берегов Гренландии, а к берегам Средней Сибири оно приходило уже охлажденным (Тейс и др., 1968).

Мы уже неоднократно подчеркивали, что по материалу из заливов и прибрежных зон моря, находящихся под воздействием континентальных вод, нельзя получить достоверные значения палеотемператур по отношению  $O^{18}/O^{16}$ . Кроме того, и солевой состав воды Арктического бассейна в целом, как полагают И. С. Грамберг и Н. С. Спиро (1965), в мезозое отличался от солености современных океанов. Галлам (Hallam, 1969) считает, что юрские бассейны северной части Северного полушария могли быть опресненными (до 30‰). Поэтому не исключено, что раз-

\* Цифры юрских изотопных палеотемператур для СССР приведены в статье Р. В. Тейс и др. (1968).

личия рассчитанных значений  $T$  для Севера СССР и для более западных регионов связаны также и с действием этого фактора. Тем не менее значения палеотемператур в общем хорошо увязываются с представлениями о среднегодовых температурах воды (полученными на основании изучения морской фауны и процессов морского осадконакопления) и температурах воздуха (по палеоботаническим данным, по условиям выветривания на суше). Это позволяет считать, что белемнитовые температуры лишь незначительно отличаются от реальных (Гольберт и др., 1968).

Среднегодовые температуры воды до  $15^\circ$  и сезонные колебания порядка  $5-7^\circ$  (см. фиг. 33), которые можно принять для поздней юры севера Евразии, в современных морях примерно соответствуют условиям полосы, пограничной между субтропической и умеренной зонами; это заключение вполне согласуется с разнообразием морской фауны (много головоногих моллюсков, двустворок, в частности, устриц и т. п.) и характером осадконакопления (в частности, широко образовывался глауконит) в пределах этого региона в поздней юре (Сакс, 1969; Тейс и др., 1968; Гольберт и др., 1968).

### Температуры раннемеловых морей

Некоторые данные по раннемеловым температурам Европы содержатся в статьях Боуэна и Фонте (Bowen, 1961b, 1961g; Bowen, Fontes, 1963). Единичные определения приведены Боуэном для Мозамбика (1963b), Индии, Японии (1961g), Австралии (1961a). Общие выводы о меловых температурах приведены в других работах этого автора (1962b, 1964, 1966).

Для Европы, по результатам определения  $O^{18}/O^{16}$  в рострах белемнитов и в аптихах аммонитов, Боуэн и Фонте (1963) намечают снижение температуры с берриаса ( $20-22,8^\circ$ ) до баррема ( $17-20,5^\circ$ ), а затем постепенное повышение  $T$  к альбу. Для апта Франции характерны температуры  $19,2; 20,5; 28,0; 23,7^\circ$ . Для альба Франции и Англии  $T$  изменяются от  $20$  до  $25,1^\circ$ , по Боуэну (1961g), и от  $21,8$  до  $24,5^\circ$  по Лоуэнштаму и Эпштейну (1954), достигая на юго-востоке Франции  $27,7-28,1^\circ$  (Боуэн, Фонте, 1963). Повышение температуры от апта к альбу составляет около  $7^\circ$  (Bowen, 1964). Затем в сеномане (см. далее) намечается снижение  $T$ .

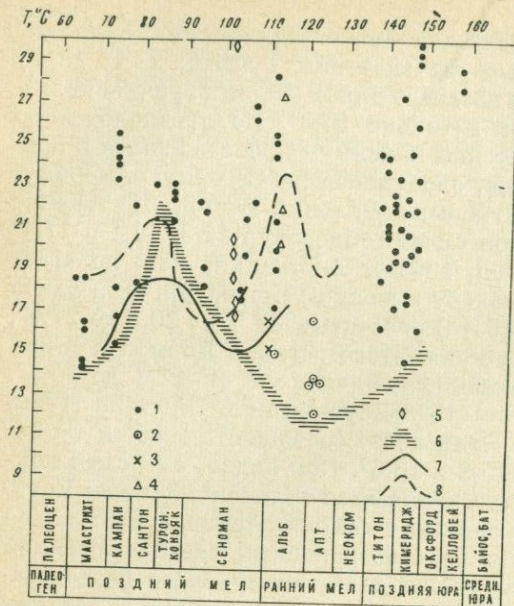
По Энгсту (Maug, 1964), в раннемеловую эпоху температуры морей Германии были значительно ниже (в среднем на  $13^\circ$ ), чем в поздней юре. Затем в позднемеловую эпоху вновь было теплее, но температуры не были такими высокими, как в позднеюрскую эпоху.

Американские исследователи (Lowenstam, Epstein, 1959; Lowenstam, 1964a; Bowen, 1961a, б, г, 1963b, 1964, 1966), опираясь в целом на единичные определения по различным континентам, придают альбскому максимуму почти глобальный характер.

Лоуенштам и Эпштейн (1959) для альба Калифорнии приводят цифру 19,4°. Еще более высокие значения T (21,4; 22,1; 22,4°) приводит Боуэн (1961г) для позднего альба Индии (Тричинополи). Правда, для альба Японии T только 16,8°. По предположению Боуэна, альбский климатический максимум прослеживался в пределах весьма широкого пояса, охватывавшего Северную Америку, Европу, Индию, но не включавшего Дальний Восток. По Африке имеются лишь цифры белемнитовых температур 14,3; 16,1 и 17,4° для апта Мозамбика (Bowen, 1963б). Австралия, как полагает Боуэн, в альбе входила в полосу высоких температур. Для альба Южной Австралии Боуэн (1961а) рассчитывает T от 20,3 до 27,9°, тогда как для апта (группа Рома) этого региона Дорман и Жилл (1959б) опубликовали значения, меняющиеся от 12,2 до 16,5°, а для альба (группа Тамбо) 15°. Лоуенштам и Эпштейн (1954) для альба (группа Тамбо; Квинсленд) сообщают значения температур такого же порядка: 15,2 и 16,6°. Как видно, альбский максимум для Южной Австралии намечается только по данным Боуэна. Малоубедительны его данные о высоких температурах альба в Западной Австралии. Из распространенных здесь отложений группы Арлинга, соответствующей альб-туруну, было исследовано 13 ростров, давших температуры от 17,5 до 20,6°. Вот как Боуэн устанавливает положение этих ростров в разрезе: так как в Европе минимальные температуры приходится на сеноман, а максимальные на альб, то и в Австралии, очевидно, белемниты, давшие низкие значения температур, происходят из сеноманской части, а остальные образцы — из альбской части группы Арлинга (!?). На графике Клейтона и Стевенса (см. фиг. 43) данные Боуэна по Западной Австралии отнесены к сеноману.

Низкие значения альбских температур, полученные другими авторами, Боуэн (1966) связывает с возможным влиянием холодного течения. Лоуенштам (1964а) полагает, что эти значения занижены, так как образцы происходят из осадков бассейнов с повышенным испарением. По его мнению, испарение должно было возрасти во время климатических максимумов, подобных альбскому. Предлагаются также иные объяснения. Так, Людбрук (Ludbrook, 1966) низкие значения палеотемператур по белемнитам объясняет тем, что эти животные обитали на относительно больших глубинах порядка 180 м. Другие авторы (Clayton, Stevens, 1968б; Day, 1969) полагают, что белемниты обитали на меньших глубинах (и, в частности, по этой причине по рострам австралийских димитобелид Дорман и Жилл получили сезонные колебания T). Дей (Day, 1969) отвергает предположение Лоуенштама о повышенной солености воды бассейнов Рома и Тамбо, так как населявшая их фауна обладает всеми признаками нормально морской.

Наконец, Клейтон и Стевенс подчеркивают, что Лоуенштам, допуская существование альбского максимума, недооценивает неблагоприятное воздействие вторичного обмена: возможно,



Фиг. 43. Юрские и меловые температуры по белемнитам Новой Зеландии и Австралии. По Клейтону и Стенсену (Clayton, Stevens, 1968б, фиг. 1)

- 1 — данные по новозеландским белемнитам и по *Dimitobelinae* Австралии;
  - 2 — по Дорману и Жиллу, 1959б;
  - 3 — по Лоуэнштаму и Эпштейну, 1954;
  - 4 — по Боуэну, 1961а (альб Южной Австралии);
  - 5 — по Боуэну, 1961а (альб-турон Западной Австралии).
- Средние значения температур:
- 6 — для Новой Зеландии и Австралии (учтены наименьшие значения температур);
  - 7 — для Западной Европы, по Лоуэнштаму и Эпштейну, 1954 (учтены наименьшие значения температур);
  - 8 — по Боуэну, 1961б, в (средние данные)

высокие значения альбских  $T$ , рассчитанные американскими авторами, обусловлены именно этой причиной.

В СССР определения палеотемператур по нижнемеловым белемнитам проводились для северных районов (бассейн Печоры, восточные склоны Северного Урала, р. Хета на Таймыре, бассейн Анабара) и для Крыма.

Для Севера СССР были исследованы ростры, принадлежащие преимущественно роду *Acroteuthis* и происходящие из нижней части разреза нижнего мела (берриас — готерив) (Берлин и др., 1966, 1970; Тейс и др., 1968). Установлено, что понижение температуры, начавшееся в конце юрского периода, продолжалось в берриасе. В позднем валанжине — раннем готериве температуры были на уровне 14—16°. Опубликованные высокие значения изотопных температур для валанжина севера Средней Сибири — порядка 21—23° (Тейс и др., 1968), возможно, связаны с тем, что исследованные ростры происходят из осадков хорошо прогретого, теплого прибрежного мелководья. Конечно, не исключено также влияние континентальных вод на водный фон, хотя общий облик фауны (белемниты, аммониты, двустворки) не позволяет предполагать существенное опреснение.

Крымский разрез нижнего мела (реки Кача и Бодрак) хорошо охарактеризован белемнитами. Из готеривских известковистых песчаников известны представители *Conobelus*, *Pseudobelus*, *Hibolites*; из цефалоподовых известняков баррема — *Mesohibolites*; для аптских глин характерны дювалии, неогиболиты (*Neohibo-*

*lites ewaldi*, *N. inflexus*), мезогиболиты (*Mesohibolites elegans*); для верхнеальбских известковистых песчаников — неогиболиты. По рострам этих белемнитов было определено отношение  $O^{18}/O^{16}$ . Опубликованные рассчитанные значения изотопных температур (Тейс и др., 1957, 1960) в дальнейшем были пересмотрены после сопоставления нашего стандарта с чикагским стандартом (Тейс и др., 1964). По рострам готеривских, барремских и аптских белемнитов, происходящим из литологически разнородных отложений, в общем получены одинаковые значения  $T$  порядка  $14,6^\circ$ , что, вероятно, является одним из доказательств обитания белемнитов на одинаковых глубинах без связи с донными осадками. По неогиболитам верхнего альба получены заметно более высокие значения:  $19,8$ ;  $21,6$ ;  $22,8^\circ$ . Подобного же порядка цифра ( $20,8^\circ$ ) рассчитана по ростру верхнеальбского неогиболита Северного Кавказа (р. Хэу).

Имеющиеся данные по раннемеловым температурам очень малочисленны и отрывочны — определения произведены по различным единичным формам, принадлежащим различным палеобиогеографическим областям. Много неясно. Например, почему аптские белемнитовые температуры Крыма ( $14,6^\circ$ ), Мозамбика ( $14,3-17,4^\circ$ ), Австралии ( $12,2-16,5^\circ$ ) примерно одного уровня, а для апта Франции сообщаются заметно более высокие цифры ( $19,2-23,7^\circ$ )? Причины могут быть самыми разнообразными: различные формы дают различные  $T$ , действие течений, колебания водного фона, вторичный обмен, но какие именно должны быть привлечены для объяснения этого явления — неизвестно. Достаточно определено можно говорить лишь, во-первых, о более холодных условиях раннемеловых морей (валанжин — апт) по сравнению с позднеюрскими и, во-вторых, о повышении температуры в конце раннемеловой эпохи, в течение альбского века.

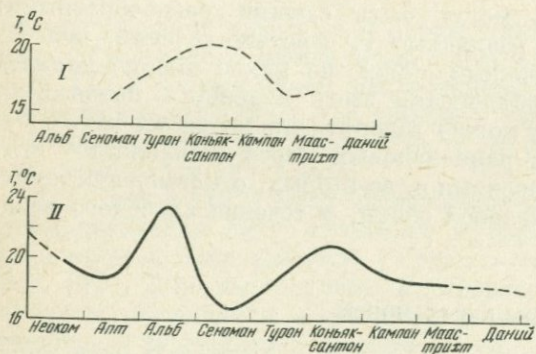
### Температуры позднемеловых морей

Данные об изотопных палеотемпературах позднего мела Евразии и Северной Америки и в меньшей степени некоторых других регионов опубликованы американскими исследователями (Urey et al., 1951; Lowenstam, Epstein, 1954, 1959; Lowenstam, 1964a; Bowen, 1961b, г, 1963a; Tourtelot, Rye, 1969; Tourtelot et al., 1970). Некоторые сведения имеются о белемнитовых температурах позднего мела Австралии (Bowen, 1961a; Dorman, Gill, 1959b) и Новой Зеландии (Clayton, Stevens, 1968b).

По представлениям американских авторов (Lowenstam, Epstein, 1954; Bowen, 1961b, г) после альбского максимума в Европе следовало отчетливое снижение  $T$ :  $15,4^\circ$  в Дании; от  $13,5$  до  $16,9^\circ$  в Англии;  $16,8^\circ$  в Польше. Затем происходило повышение средних температур. Наибольшие значения  $T$  регистрируются для коньяк — сантонского интервала по различным актинокамаксам. Так,

по рострам *Actinocamax westfalicus* из Дании и Швеции (7 экземпляров) определены  $T$  от 18,5 до 21,7°; по одному образцу *Actinocamax* sp. из Англии 23,2°; по роstrу *Actinocamax verus* из Франции 21,9°; по шести рострам белемнитов Польши среднее значение температуры 21,5°. После достижения максимума в коньяк — сантоне, во вторую половину поздне меловой эпохи, по данным Лоуенштама и Эпштейна (1954, 1959), температуры понизились к маастрихту (фиг. 37, 44). Так, по нижнемаастрихтским белемнитам Западной Европы (около 10—12 определений) изотопные температуры порядка 15—17°. Боуэн (19616) даже высказывает предположение, что понижение  $T$  в конце поздне меловой эпохи было причиной вымирания динозавров.

Основываясь главным образом на европейских данных (как видно, не слишком обширных) и привлекая разрозненные материалы по другим регионам (например, по двум рострам коньякского *Actinocamax berriensis* из Монтаны определена  $T$  22,5—22,8°, а по нескольким десяткам ростров *Belemnitella americana* из маастрихтских отложений восточных штатов США  $T$  в среднем 17—20°), температурному максимуму в середине позднего мела Лоуенштам и Эпштейн придают глобальный масштаб. Боуэн (19616) также на своей температурной кривой показывает максимум в коньяк — сантоне (фиг. 44).



Фиг. 44. Графики меловых изотопных палеотемператур  
I — по Лоуенштаму и Эпштейну (Lowenstam, Epstein, 1954, фиг. 20);  
II — по Боуэну (Bowen, 19616, фиг. 2)

Лоуенштам (Lowenstam, 1964a) разделяет приведенные выше представления о двух максимумах белемнитовых температур в послепалеозойское время: в альбе и в коньяк — сантоне. Для Восточного полушария Лоуенштам сдвигает второй максимум на сантон — начало кампана. Общая тенденция изменения температур в послепалеозойское время, по Лоуенштаму, прослеживается во всем мире.

Несомненно, и в поздне меловую эпоху в некоторых бассейнах, как и в течение юры и раннего мела, водный фон был изменчивым. По Туртелло и Раю (Tourtelot, Rue, 1969, Tourtelot et al., 1970), рассчитанные изотопные температуры для моря Пьерр, занимавшего в позднем кампане — маастрихте центральную часть Северной

Америки (изучен материал, происходящий с территории, охватывающей штаты Южная Дакота, Монтана, Вайоминг, Небраска и др. и прилегающие участки Канады; 35—50° с. ш.), выше, чем для морей, заливавших окраины современного континента. Изотопные температуры для центра (измеренные главным образом по бакулитам) 21—30°, а для восточного побережья США (главным образом по белемнитам) 17—23°. Предполагается, что полученные различия в определенной мере отражают действительно существовавшие температурные условия. Однако основная причина, по-видимому, связана с более легким изотопным составом вод моря Пьерр, вследствие обильного притока пресных вод.

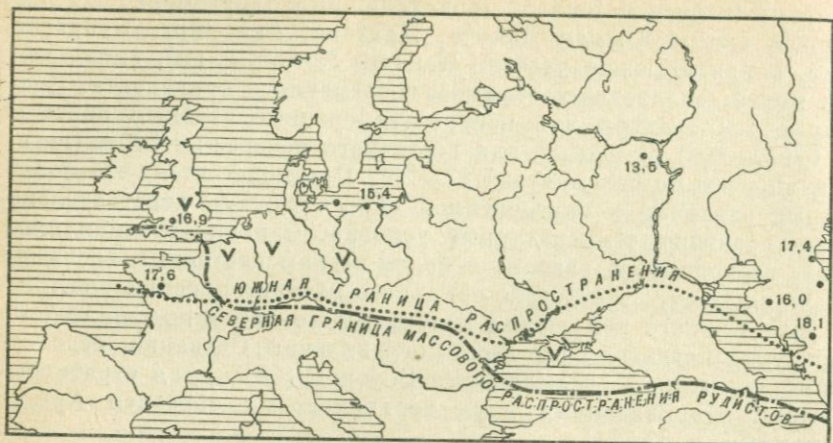
Для Южного полушария материалы по изотопным палеотемпературам позднего мела весьма ограничены. Очевидно, недостоверны значения Т, приведенные Боуэном (1963а) для стратиграфически непривязанных двух верхнемеловых образцов Аргентины: 30,7 и 32,7° С.

Для Австралии некоторые цифры, сообщенные Боуэном (1961а), возможно, должны быть отнесены к сеноману (см. выше).

Большой интерес представляют данные Клейтона и Стевенса (Clayton, Stevens, 1968б) по верхнемеловым димитобелидам Новой Зеландии. В альбе — сеномане температуры постепенно повышались. В туроне — сантоне температуры были наибольшими, порядка 22° (эта цифра соответствует современным среднегодовым значениям Т на широте 30° ю. ш.; ростры же собраны в районах, широта которых 40°45' — 42° ю. ш.). В кампане — маастрихте Т постепенно понизилась до 14—16° (изученный материал собран в пунктах, широта которых 43—46° ю. ш.; современная среднегодовая Т воды 14,3° наблюдается на широте 42°25' ю. ш.). По мнению Вебба (Webb, 1968), цифры Клейтона и Стевенса по рострам маастрихтского *Dimitobelus hectori* отражают температуры мелководных прибрежий. Эти температуры не являются характерными для маастрихтского бассейна в целом, так как бентосные и планктонные фораминиферы, происходящие из осадков более глубоководных и удаленных от берега участков маастрихтского моря, по-видимому, свидетельствуют о температурах порядка 20°. По предположению Вебба, в маастрихтских бассейнах Новой Зеландии на коротких расстояниях существовал заметный перепад вертикальных значений Т, подобно тому как это ныне характерно для этого региона.

В Советском Союзе произведены определения позднемеловых изотопных температур для Русской платформы и ее обрамления (Найдин и др., 1956, 1964, 1966; Тейс и др., 1957, 1960, 1964, 1965, 1968, 1969; Tejs, Najdin, 1969).

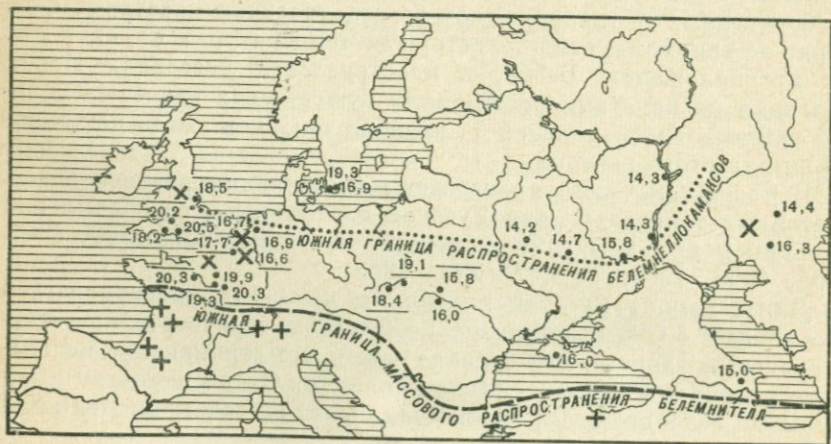
Для сеномана Русской платформы мы почти не располагаем значениями  $\delta O^{18}$ , которые можно было бы трактовать как «температурную запись». Это связано с тем, что сеноманские ископаемые платформы обычно сильно изменены. Очень немногие изменения по белемнитам (преактинокамаксам) из сеномана Брянской



А

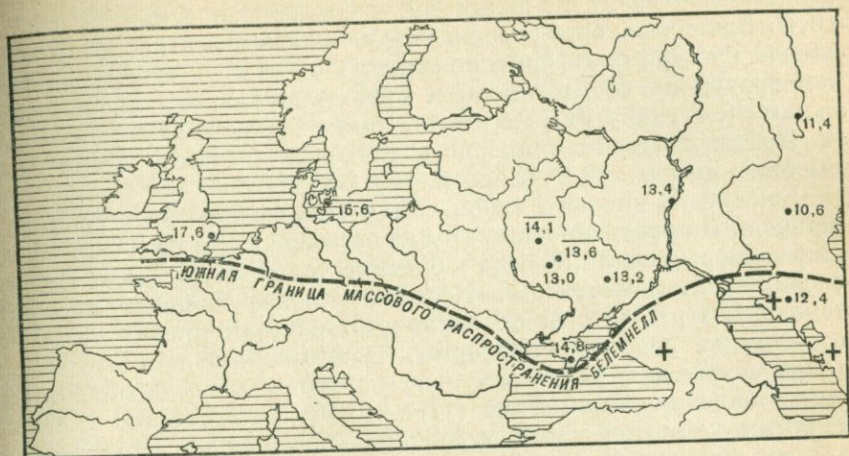


Б

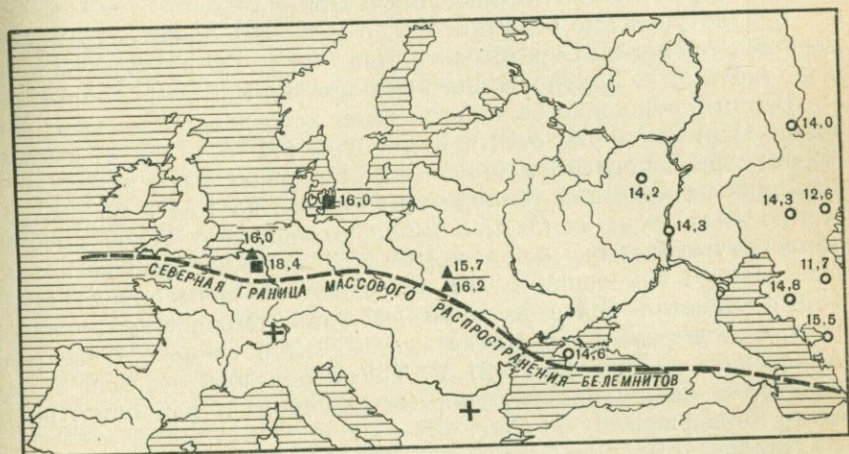


В

Г



Д



14,3	1	∇	4	■	7
16,9	2	+	5	▲	8
17,7	3	×	6	○	9

Ф и г. 45. Определение изотонных температур по верхнемеловым белемнитам Европы и прилегающих районов Азии

А — нижний турон (точками показана южная граница распространения преактинокамаксов), Б — коньяк — сантон, В — кампан, Г — нижний маастрихт, Д — верхний маастрихт; 1 — наши данные (Найдин и др., 1964, 1966; Тейс и др., 1964, 1965); 2 — данные Лоуенштама и Эпштейна (1954, 1959); 3 — данные Боуэна (1961б, г); 4 — единичные находки рудистов; 5 — то же для белемнителл и белемнителл; 6 — то же для белемнителлокамаксов; 7 — белемниты; 8 — *Belemnitella junior*; 9 — *Belemnella arkhangelshii* (последние три знака только для Д). В каждом пункте даны средние значения  $T^{\circ}C$ .

области показали, по-видимому, реальные значения  $T$  16,2—16,7°. Единичные определения по сеноманским неогиболитам юго-запада Русской платформы показали  $T$  от 18,9 до 20,8°. Различия температур по неогиболитам и преактинокамаксам вполне объяснимы (см. главу VI). По неогиболитам верхнего альба и сеномана Крыма получены примерно одинаковые и притом достаточно высокие цифры: 19,8—22,8° и 17,8—22,0°.

Белемниты нижнего турона были исследованы из нескольких районов. По преактинокамаксам из бассейна Суры получены средние температуры 12,8—13,4°; близкие температуры дали ростры «мелких актинокамаксов». Несколько более высокие значения температур рассчитаны по единичным рострам преактинокамаксов других районов платформы. Наиболее высокие изотопные температуры для раннего турона получены по закаспийским и амударьинским белемнитам (17,4—18,1°). Это связано с более теплыми климатическими условиями, несомненно, существовавшими в туронский век в Закаспии и Приаралье.

Верхнетуронские белемниты удовлетворительной сохранности имелись только из Саратовского Поволжья. По рострам *Gonicotax intermedius* получены значения температур от 14,5 до 15,1°.

Верхнеконьякские белемниты были исследованы из трех районов: 1) р. Сожа (54° с. ш.), 2) р. Суры (54° с. ш.) и 3) южного берега Аральского моря (43° с. ш.). В первых двух районах гоникомаксы показали температуры от 13,2 до 15,1°. По рострам *Actinotax verus subfragilis* выявлены ощутимо более высокие температуры (четыре измерения от 15,1 до 18,4°; одно несколько выпадающее измерение 14,0°; в среднем по пяти определениям 15,8°). Заметно более высокие значения температур показали ростры *Gonicotax westfalicus mujnakensis* с южного побережья Аральского моря — 20,1—21,3°. Таким образом, разница в температурах между платформенными районами и районом Аральского моря равна 6—7° (фиг. 45—47).

Нижнесантонские белемниты, которые были исследованы на  $O^{18}/O^{16}$ , происходят только из Поволжья. По рострам «мелких актинокамаксов» температуры немного более высокие (14,7—15,6°), чем по *Belemnitella propinqua* (от 12,9 до 14,6°).

Верхнесантонские белемнителлы центральных областей Русской платформы показали в основном довольно устойчивые температуры в интервале 14,4—16,6°; однако имеется два замера с выпадающими значениями температур: 13,2 и 17,3°.

По ростру *Actinotax verus* из верхнего сантона Крыма получено значение температуры 18,9°.

Белемниты основания нижнего кампана (из «птериевых слоев»), которые были исследованы методом изотопной палеотермометрии, происходят из заведомо различных климатических поясов: 1) бассейна р. Сыни (65° с. ш.), 2) Прикаспия (48° с. ш.) и 3) верхнего течения Дона (50° с. ш.).

По белемнитам р. Сыни (левый приток Оби) получены отчет-

ливо различные значения в зависимости от их систематической принадлежности. Парактинокамаксы показали более низкие  $T$  ( $9,1-9,3^\circ$ ), чем «мелкие актинокамаксы» ( $14,4-15,6^\circ$ ). По белемнителлам верхнего течения Дона  $T$   $14,5-15,6^\circ$ , по белемнителлам и парактинокамаксам Прикаспия  $T$   $13,9-15,6^\circ$ .

По двустворкам основания нижнего кампана (*Oxytoma tenuicostata*) определены более высокие  $T$  по сравнению с одновозрастными белемнитами (см. фиг. 38).

Из более высоких горизонтов нижнего кампана было определено отношение  $O^{18}/O^{16}$  в рострах *Belemnitella mucronata mucronata* и *B. m. senior* из Подвалья на Волге и Пушкарей на Десне. Определенное отношение изотопов соответствует  $T$   $13,8-14,7^\circ$ .

По рострам белемнителл (*B. mucronata senior*, *B. langei*) верхней части нижнего кампана и верхней части верхнего кампана Русской платформы (включая Прикаспий) и Крыма рассчитанные значения  $T$  изменяются от  $14,3$  до  $16,3^\circ$ . Среднее значение  $T$  многих измерений по белемнитам из верхних горизонтов верхнего кампана равно  $15,4^\circ$ .

По белемнителлам (*Belemnella licharewi*) основания нижнего маастрихта Волги и Десны средние значения  $T$   $14,5^\circ$  (фиг. 46, 47).

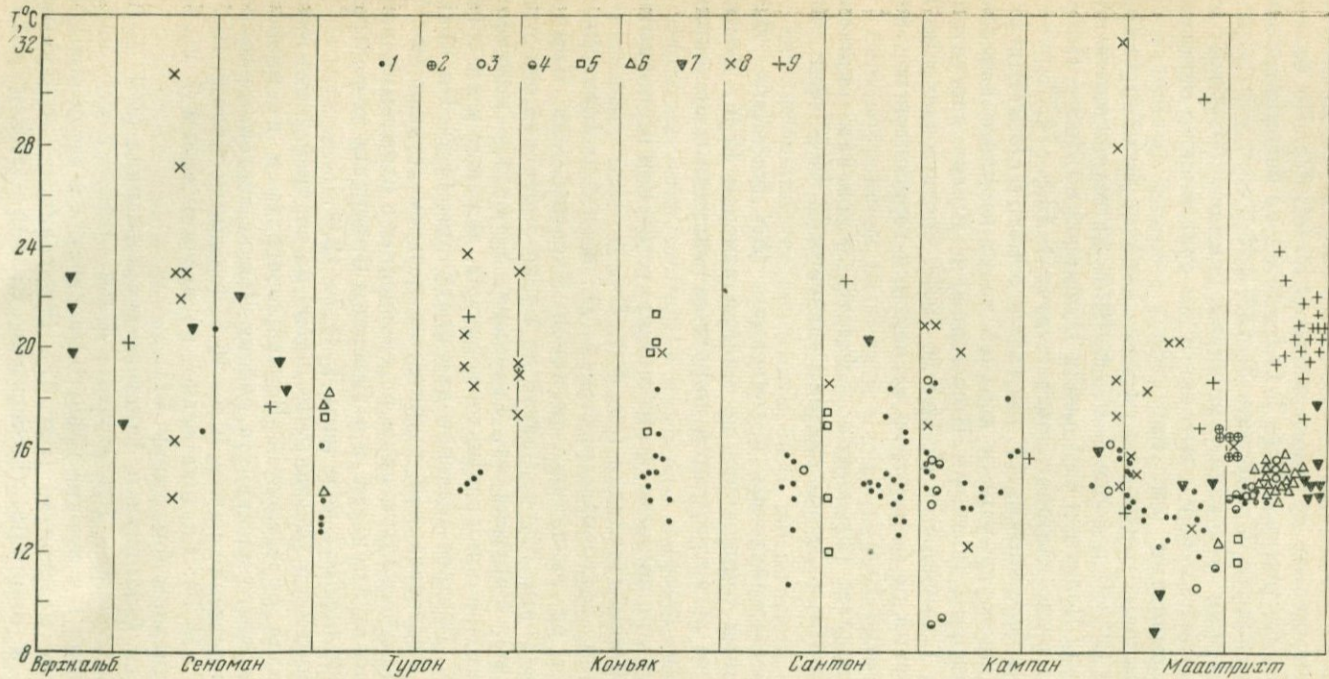
По нижнемаастрихтским белемнителлам (*Bel. lanceolata*, *Bel. sumensis*) средняя температура по многим замерам  $12,9^\circ$ . Достаточно отчетливо регистрируются широтные различия в значениях температур (см. далее).

Температуры по нижнемаастрихтским двустворкам всегда выше значений по белемнителлидам (см. фиг. 38).

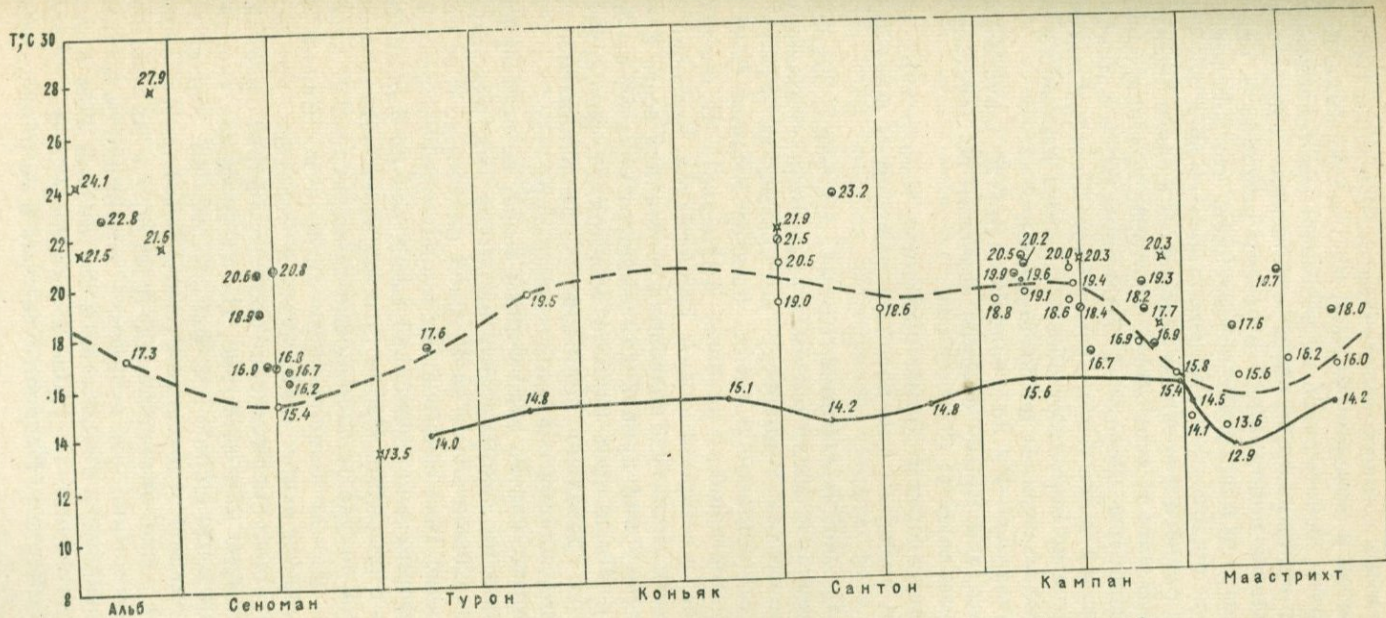
По рострам верхнемаастрихтской *Belemnella arkhangelskii*, происходящим из различных регионов Евразии — из Крыма, с Русской платформы (Сура, Волга), из Урало-Эмбенской области, Зауралья (Аят), Мангышлака, Туаркыра, Устюрта, — получены в общем достаточно однородные температуры, лежащие в интервале  $13,9-15,9^\circ$ . Среднее значение для платформы  $14,2^\circ$ . На крайнем востоке исследованной территории позднемаастрихтские  $T$  по белемнителлам несколько ниже по сравнению с западными районами: в низовьях Амударьи и в Северном Приаралье по рострам *Belemnella arkhangelskii* получены  $T$   $11,7-12,6^\circ$ .

По белемнителлам (*Belemnitella junior*) из верхней части нижнего маастрихта окрестностей Ворошиловограда и из нижних горизонтов верхнего маастрихта района Львова изотопные температуры соответственно равны  $16,6-16,8^\circ$  (среднее значение  $16,7^\circ$ ) и  $14,2-16,6^\circ$  ( $15,7^\circ$ ). Следовательно, по белемнителлам  $T$  выше, чем по белемнителлам (см. главу VII).

В целом по белемнителлам филогенетического ряда (*Bel. licharewi* → *Bel. lanceolata* → *Bel. sumensis* → *Bel. arkhangelskii*) намечается снижение  $T$  в течение раннего маастрихта и затем повышение в позднем маастрихте (фиг. 47). Это совпадает с данными Лоуэнштама и Эпштейна (Lowenstam, Epstein, 1954, стр. 242,



Ф и г. 46. Изотопные температуры по верхнемеловым белемнитам Русской платформы и сопредельных областей. По Найдину и др. (1966, фиг. 2)  
 Белемниты: 1 — Русской платформы (без Прикаспия), 2 — Русской платформы (только по *Belemnites junior*), 3 — Прикаспия, 4 — Зауралья; 5 — Северного Приуралья и низовьев Амударьи, 6 — Закаспия, 7 — Крыма. Двустворки: 8 — Русской платформы, 9 — Крыма



Фиг. 47. Температурные кривые для псадного мела Русской платформы по данным различных авторов. По Найдину и др. (1966 рис. 3) Данные Найдина, Тейс, Задорожного (1966): 1 — единичные значения по неогиболитам, 2 — единичные значения по преактинокамсам, 3 — средние значения по различным белемнитам (для маастрихта только по белемнеллам), 4 — температурная кривая. Данные Лоуэнштама и Энштейна (Lowenstam, Epstein, 1954, 1959):

по данным различных авторов. По Найдину и др. (1966 рис. 3) 5 — Франция, Англия, Бельгия, Голландия; 6 — Дания, Швеция, Польша, СССР; 7 — температурная кривая для Дании, Швеции Польши и СССР. Данные Боуэна (Bowen, 1961b, r) — Франция, Англия, Бельгия; 9 — Польша

фиг. 15, 20), а также с выводами, сделанными Елецким (Jeletzky, 1951) по белемнитам и Вичером (Wicher, 1953) по фораминиферам. В частности, Вичер, основываясь на исчезновении теплолюбивых глоботрункан в нижнемаастрихтских отложениях северо-запада Европы, предполагал понижение  $T$  в раннем маастрихте, сменявшееся затем в позднем маастрихте потеплением, что доказывается распространением тепловодной *Pseudotextularia elegans*. По Елецкому, на рубеже раннего и позднего маастрихта в связи с развитием белемнителл (*B. junior*) отмечалось некоторое кратковременное повышение температуры. Вероятно, белемнителлы, в отличие от белемнелл, обитали в более теплых зонах моря. Поэтому полученные по ним цифры не нарушают общей картины изменения температур в течение маастрихта по белемнеллам,

Резко различаются  $T$  по белемнеллам и двустворкам (см. фиг. 38). Так, для Крыма средние значения по двустворкам  $21,0^\circ$ , а по белемнеллам  $14,6^\circ$ .

По датским двустворкам Крыма изотопные температуры примерно на уровне значений для позднего маастрихта (средняя  $T$   $22,2^\circ$ ).

В целом для Русской платформы, Крыма, Закаспия, Зауралья в течение позднемеловой эпохи (сеноман — маастрихт) амплитуда колебания белемнитовых температур не превышала  $10-11^\circ C$ : от  $9-11^\circ$  (начало кампана; р. Сыня, нижнее течение Оби) до  $20,1-21,3^\circ$  (поздний коньяк; низовья Амударьи). В пределах только платформы, в северной полосе Европейской палеобиогеографической области амплитуда колебания составляла всего  $3-4^\circ$ . Общий ход температурной кривой для позднего мела очень спокойный (фиг. 47). Лишь для раннего маастрихта фиксируется незначительное, но довольно устойчивое, прослеживаемое на большом числе определений снижение температур.

По нашим данным, кратко изложенным выше, не подтверждается существование ни сеноманского минимума, ни максимума в середине позднемеловой эпохи на Русской платформе и ее ближайшем обрамлении. Так, сеноманские температуры по преактинокамаксам платформы даже несколько выше, чем по белемнитам из более высоких горизонтов. Кроме того, по неогиболитам альба и сеномана Крыма получены одинаковые температуры. В нашей интерпретации и данные американских авторов по Европе не подтверждают существование максимума в середине позднего мела (см. фиг. 47). Наши американские коллеги говорят о «коньяк-сантонском» максимуме или оптимуме. На их графиках «коньяк-сантон» дается как нечто единое (см. фиг. 37, 44, 50). Между тем коньякские и сантонские отложения Русской платформы и сопредельных областей резко отличаются друг от друга литологическим составом. Несомненно, эти отличия — отражение различных условий, существовавших в коньякский и сантонский века в морских бассейнах платформы. В туроне и коньяке они были тесно связаны с южными морями. Начиная с сантона и до раннего кам-

пана, отмечается связь с северными морями (кремнистые осадки, появление окситом и т. п.). Следовательно, говорить о «коньяк-сантонском» максимуме нельзя.

Привлекают внимание более низкие (на 2—5°) абсолютные значения  $T$  нашей кривой по сравнению с американской (см. фиг. 47) при общем сходном их характере для турон—маастрихтского интервала.

Лоуенштам (1964а) специально рассмотрел этот вопрос. Объяснение различий белемнитовых температур запада и востока (американские данные относятся преимущественно к Западной Европе, а наши — к Европейской части СССР) обитанием белемнитов на различных глубинах должно быть отброшено, ибо все определения осуществлялись по одним и тем же видам, населявшим в различных районах позднемеловых морей Европы одни и те же интервалы глубин. Возможная стратиграфическая неувязка образцов, исследованных различными лабораториями, не могла быть большой и не сказывалась на характере генерализованных температурных кривых.

Остаются еще два объяснения. Первое: наш стандарт отличается от стандарта  $PDB_1$ . Лоуенштам (1964а) не исключает подобную возможность. Сравнивая единичные цифры определения изотопных температур по рострам *Goniatites quadrata* из нижнего кампана окрестностей с. Маяки (Донецкая обл.), которые приведены в статьях Д. П. Найдина, Р. В. Тейс и М. С. Чупахина (1956) и Г. А. Лоуенштама и С. Эпштейна (1959), он приходит к выводу, что наши определения занижены на 4°. Нами (Тейс и др., 1964) были опубликованы результаты пересмотра нашего стандарта, а также данные определения температур верхнемеловых белемнитов из тех же местонахождений (Львов, с. Маяки, некоторые пункты Черниговской и Сумской областей), из которых происходят ростры, исследованные Лоуенштамом и Эпштейном в 1959 г. Эти определения хорошо совпали (в частности, по ростру *Goniatites quadrata* из с. Маяки была получена цифра 18,6°, близкая значениям 18 и 19,5°, приводимым Лоуенштамом и Эпштейном по этой форме из того же местонахождения), на основании чего мы пришли к выводу, что наши цифры можно рассматривать как значения, отнесенные к стандарту  $PDB_1$ , и считать их сравнимыми с цифрами американских авторов.

Второе объяснение затрагивает самое уязвимое место метода изотопной палеотермометрии — изменение водного фона. Более низкие  $T$ , полученные для восточных районов (в частности, по сантонским белемнитам), по Лоуенштаму, возможно, связаны с некоторым возрастанием солености и соответственно с обогащением  $O^{18}$  вод позднемеловых бассейнов Русской платформы в результате повышения испарения.

Разумеется, вероятность подобного эффекта нельзя отрицать. Однако в равной мере необходимо допустить возможность изменения позднемеловых бассейнов в обратную сторону: их опресне-

ние вследствие притока континентальных вод и понижение отношения  $O^{18}/O^{16}$  (кстати, напомним, что именно подобный вариант предполагают Тортело и Рай для бассейна Пьерр центра Северной Америки).

В сантоне — раннем кампане моря Русской платформы были обширными. Именно в это время они были связаны как с северными, так и со средиземноморскими бассейнами. Едва ли колебания водного фона были значительными, хотя несомненно они были и в какой-то степени сказывались на значениях  $\delta O^{18}$ . Но в основном более низкие значения  $T$ , полученные нами, по сравнению с данными Лоуенштама и Эпштейна, по-видимому, следует связывать с действительно существовавшими различиями температурных условий востока и запада позднемеловых бассейнов Европы (см. далее).

В. М. Сеницын (1966) также отмечает, что сантонский максимум американских авторов не подтверждается геологическими материалами.

Стевенс (Stevens, 1963, 1965) не согласен с заключением американских авторов об относительно высоких температурах в альбе и коньяк-сантионе. Особенно серьезные возражения он высказывает относительно построений Боуэна. Прежде всего Боуэн оперирует точно не определенными и не привязанными стратиграфически рострами белемнитов; его выводы основываются на весьма ограниченном количестве определений.

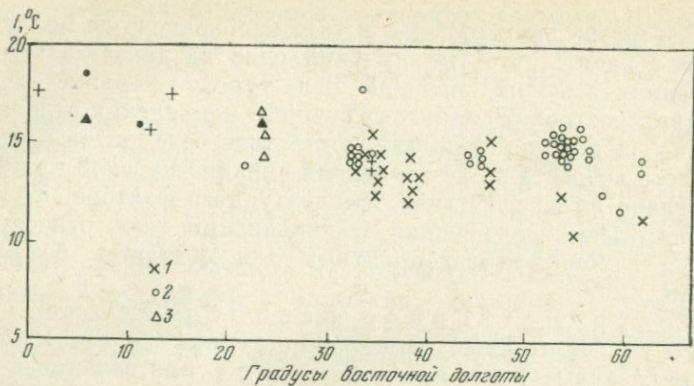
По мнению Фогта (Voigt, 1964), если предлагаемая Лоуенштамом, Эпштейном и Боуэном кривая изменения послепалеогеновых температур верна, то все ее значительные перегибы должны отразиться на фауне. В морских бассейнах севернее Тетиса, т. е. в Европейской палеобиогеографической области, теплолюбивые группы фауны (рудисты, рифовые кораллы, некоторые фораминиферы и др.) наиболее широко были распространены в сеномане и позднем маастрихте. Фогт подчеркивает, что подобный характер распределения фауны не связан с широким распространением относительно мелководных условий в указанные отрезки времени, так как теплолюбивые элементы прослеживаются и в относительно глубоководных фациях сеномана и верхнего маастрихта. Таким образом, снижение  $T$  в сеномане, существование которого принимается американскими исследователями, палеонтологическими данными не только не подтверждается, но и отрицается.

Цесьлинский (Cieśliński, 1964, фиг. 7; Cieśliński, Witwicka, 1962, фиг. 2) построил температурную кривую для позднего мела Средней Европы на основании предположения, что толщина створок иноцерамов возрастает с повышением температуры в моменты широких трансгрессий. Наиболее крупные и толстостворчатые иноцерамы жили в позднетуронское — коньякское время. Именно в это время, по Цесьлинскому, позднемеловые бассейны Средней Европы были наиболее теплыми. Фогт (Voigt, 1964) не согласен с предполагаемой Цесьлинским упрощенной зави-

симостью между температурой и толщиной раковины моллюсков. Следует добавить, что Цеслянский одно из доказательств существования высоких значений  $T$  в туроне — коньяке видит в отсутствии ростров белемнитов в турон — коньякских отложениях Польши. Однако, по-видимому, отсутствие белемнитов в отложениях этого возраста на юго-западной окраине Русской платформы обусловлено не воздействием температурного фактора, а существованием здесь в туронский и коньякский века относительно больших глубин, неблагоприятных для обитания белемнитов (Найдин, 1969).

Пространственное распределение температур. Изотопный палеотемпературный анализ подтверждает высказанные ранее представления о существовании в Евразии на одной и той же широте более холодных условий на востоке по сравнению с западом. Именно подобное распределение температур обуславливает субширотные простирания границ распространения белемнителлид, рудистов и ряда других организмов (Найдин, 1954; см. фиг. 45). В формировании климата позднемеловой эпохи, очевидно, значительную роль играли морские течения. В частности, несомненно, именно с воздействием сильного южного течения («Гольфстрима» Рёмера — Römer, 1852; Schwarzbach, 1961), проходившего примерно вдоль западного побережья современной Европы, далеко на север проникали рудисты, орбитиды и другие южные формы. Особенно заметны различия в значениях изотопных температур восточных и западных районов по раннемаастрихтским белемнителлам. Формы из Дании, Швеции, Англии и Голландии ( $0-15^{\circ}$  в. д.), по Лоуенштаму и Эпштейну (1954), дают соответственно  $15,6; 17,7; 17,6$  и  $19,7^{\circ}$ . По тем же авторам (1959), белемнителлы из Сумской и Черниговской областей дали температуры  $13,6$  и  $14,1^{\circ}$ . По нашим данным (Найдин и др., 1964, 1966), в пределах Украины ( $30-40^{\circ}$  в. д.) раннемаастрихтские белемнителлы показали значения  $T$  от  $12,2$  до  $15,5^{\circ}$ . Восточнее ( $55^{\circ}$  в. д.) значения белемнитовых температур для раннего маастрихта  $10,6-12,4^{\circ}$ ; еще восточнее, в Зауралье ( $62^{\circ}$  в. д.)  $11,4^{\circ}$  (фиг. 48). Низкие температуры Зауралья, возможно, в какой-то мере связаны с влиянием Зауральского холодного течения, направленного вдоль восточного склона Урала (Балабанова и др., 1959).

К сожалению, лишь из немногих стратиграфических горизонтов верхнего мела Русской платформы и ее обрамления можно добыть ростры, происходящие из районов, местоположение которых значительно различается по широте. Так, по нижнетуронским и верхнеконьякским белемнитам Закаспия и низовьев Амударьи рассчитаны более высокие значения  $T$  по сравнению с  $T$  Русской платформы (фиг. 49, правый график). Это прежде всего связано с более южным положением Закаспия и Приаралья, но не исключена также возможность влияния теплого Ферганского течения, которое, по предположению А. Д. Архангельского



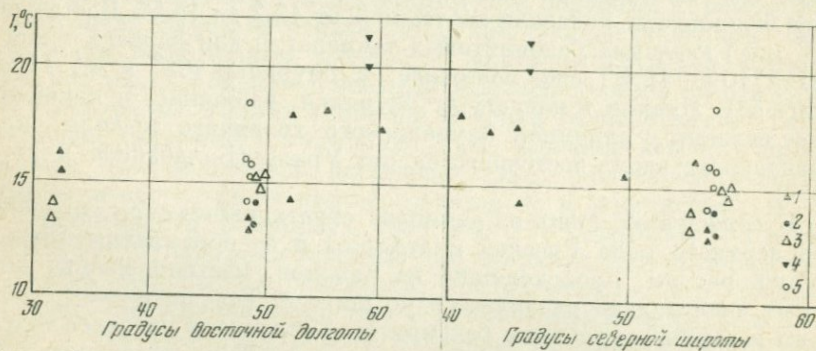
Ф и г. 48. Широтное распределение белемнитовых температур в маастрихте в западной части Евразии. По Найдину и др. (1966, рис. 7)

1 — раннемаастрихтские белемеллы; 2 — *Belemnella arkhangeliskii* и близкие формы (поздний маастрихт); 3 — *Belemnella junior* (поздний маастрихт). Те же и близкие формы по Лоуенштаму и Эпштейну (Lowenstam, Epstein, 1954, 1959) показаны соответственно прямыми крестиками, черными кружками и треугольниками.

(1916), в первую половину позднего мела направлялось из района Ферганы к Аральскому морю и далее на запад и северо-запад в пределы Мангышлака и Уральской области.

Широтным положением, очевидно объясняются различия в значениях белемнитовых температур основания кампана («птериевые слои»): для бассейна Сыни (65° с. ш.) по парактинокамкамсам получены цифры 9,1—9,3°; для верхнего течения Дона (50—52° с. ш.) по белемнителлам 14,5—15,6°; для Прикаспия (48—50° с. ш.) по белемнителлам и парактинокамкамсам 13,9—15,6°.

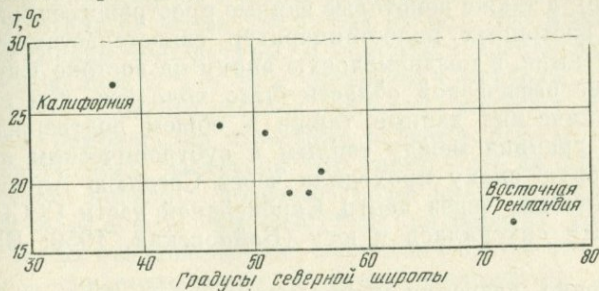
Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1959; Lowenstam, 1964a) для ряда горизонтов верхнего мела располагали



Ф и г. 49. Географическое распределение белемнитовых температур в туронский и коньякский века для Европейской части СССР и прилегающих областей Азии

Ранний турон: 1 — *Praeactinocamax plenus*; 2 — *Actinocamax verus antefragilis*. Поздний коньяк: 3 — *Goniocamax lundgreni*; 4 — *Gon. westfalicus mujnahensis*; 5 — *Act. verus subfragilis*

определениями палеотемператур из точек, существенно различающихся по широте. Построены интересные графики широтного распределения температур. Один из графиков Лоуенштама и Эпштейна здесь воспроизводится (фиг. 50). Обращают внимание высокие значения белемнитовых температур (16,8; 17,3; 17,7°) для Восточной Гренландии (о-ва Географического общества).



Фиг. 50. Широтное распределение белемнитовых температур в течение доильского и сантонского веков в Северном полушарии. По Лоуенштаму и Эпштейну (Lowenstam, Epstein, 1959, фиг. 2)

Замечания о климатических условиях Европейской палеобиогеографической области. Реконструкция климатических условий позднемеловой эпохи обширных площадей Русской платформы и сопредельных регионов, заливавшихся морем, может быть осуществлена только после изучения особенностей расселения различных групп морских организмов, выяснения характера распределения различных типов осадков, анализа особенностей распространения флоры на окружающих участках суши. Изотопные температуры могут дать представление лишь о весьма существенной слагающей палеоклимата — о температуре воды морских бассейнов. Температура среды обитания белемнитов, т. е. толщи воды на глубинах порядка 100—200 м в позднемеловых бассейнах Русской платформы и некоторых соседних районов, составляла примерно 12,5—16,5°. Температуры поверхностных вод были более высокими. Так, в прибрежных мелководьях Крыма в позднем маастрихте летние температуры (по-видимому, температуры сезона наращивания раковин двустворок, по которым производилось определение  $O^{18}/O^{16}$ ) были порядка 20—22°. Они несколько выше значений средних зимних температур Атлантического океана у Бермудских островов (Epstein, Lowenstam, 1953).

Еще Генниг (Hennig, 1899) предполагал, что температуры поверхностных вод позднемеловых бассейнов Западной Европы были близки температурным условиям современного Атлантического океана примерно на параллели 40° с. ш. у берегов Португалии. Цесьлинский и Витвицкая (Cieśliński, Witwicka, 1962) приходят к выводу о существовании в позднемеловую эпоху на тер-

ритории Польши климатических условий сходных с условиями современной Португалии. Палеоботанические данные (Nowak, 1907; Kostyniuk, 1952) позволяют предполагать существование в Средней Европе в позднем мелу умеренно-теплого до субтропического климата. Субширотные простирания границ распространения ряда позднемеловых организмов (в частности, белемнитов; см. фиг. 45), а также некоторые данные пространственной приуроченности изотопных палеотемператур свидетельствуют о том, что, как и ныне, в позднемеловую эпоху на востоке Европейской палеобиогеографической области было холоднее, чем на западе. Палеоботанические данные также в общем подтверждают это. По флоре граница между теплым и субтропическим поясами в позднемеловую эпоху проходила через Среднюю Англию, к югу от Скандинавии, через центр Европейской части СССР и далее вдоль Волги спускалась к югу (Байковская, 1959; Вахрамеев, 1959).

Достаточно уверенно можно предсказать, что посленакопления данных массовых палеотемпературных определений на схемах недалекого будущего позднемеловые изотермы эпиконтинентальных бассейнов западной части Евразии будут иметь простирание ЗСЗ — ВЮВ. Разумеется, это общее простирание в ряде районов и в различные отрезки позднемеловой эпохи осложнялось действием течений.

Об общей тенденции изменения поверхностных температур позднемеловых морей можно судить по кривой белемнитовых температур (см. фиг. 47). Однако абсолютные значения поверхностных температур были на несколько градусов (очевидно, на 5—7°) выше.

## КАЙНОЗОЙ

Основная масса определений температур кайнозойских морей проведена по фораминиферам. В меньшей степени были использованы моллюски и некоторые другие группы организмов.

### Температуры палеогеновых морей Европы

Аллегре и другие (Allègre et al., 1963) определяли  $\delta O^{18}$  в раковинах эоценовых и олигоценовых (от ипрского до стампийского яруса) нуммулитов Аквитании. Было изучено 8 популяций (в каждой от 2 до 4 образцов), причем оказалось, что значения температур колеблются от 23 до 31° (если отбросить ненормально высокие цифры по двум образцам, что, очевидно, связано с накоплением заключающих эти образцы отложений в условиях регрессии). Намечается общее снижение  $T$  от ипрского (29,4—31°) к стампийскому веку (23,1)°. Эти цифры, полученные по нуммулитам — бентосным обитателям мелководных морей (глубины 20—

40 м), — свидетельствуют, по мнению авторов, об условиях тропического климата на юго-западе Европы.

Весьма осторожно подходят к оценке температурных условий палеогеновых морей Парижской котловины Летоль и Тиволье (Létolle, Tivollier, 1966; Tivollier, Létolle, 1968). Степень связи этих морей с океаном на протяжении палеогена непрерывно изменялась. Изотопный состав кислорода их вод, несомненно, не был функцией только температуры. В моменты возрастания испарения воды обогащались  $O^{18}$ , а при увеличении притока пресных вод концентрация тяжелого изотопа кислорода уменьшалась. Летоль и Тиволье, опираясь на известные палеогеографические данные, для каждого века палеогена (от танетского до стампийского) предприняли попытку подсчета возможной величины водной поправки А к определению  $\delta O^{18}$  по карбонатам раковин моллюсков. По их предположению, фаунистические и флористические материалы свидетельствуют о существовании на протяжении всего палеогена в Парижской котловине тропических условий. Средняя Т вод морей, заливавших котловину была порядка  $25 \pm 3^\circ C$ .

На юго-востоке Европы (Нижнее Поволжье, р. Урал), по данным определения отношения  $O^{18}/O^{16}$  в раковинах нуммулитов и оперкулин (Подгорецкий, Поповин, 1968), эоценовые бассейны, так же как и в Западной Европе, характеризовались высокими температурами, причем в течение эоцена здесь, по-видимому, также происходило снижение Т: ранний эоцен  $30,6^\circ$  (среднее из 10 определений), средний эоцен  $27,3^\circ$  (2 определения), поздний эоцен  $25,7^\circ$  (9 определений). Для Крыма имеются лишь отрывочные данные определения кайнозойских изотопных палеотемператур (Тейс и др., 1957, 1964). В частности, по толстостенным устрицам *Gryphaea rarilamella* и нуммулитам среднего эоцена получены одинаковые значения Т— $23-24^\circ$ .

### Температуры кайнозойских морей Австралии и Новой Зеландии

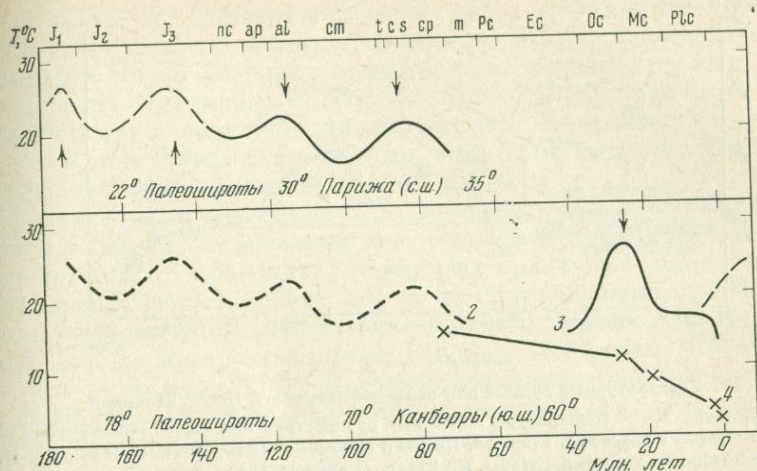
На основании изучения изотопного состава кислорода в раковинах мелководных моллюсков из палеогеновых и неогеновых отложений штата Виктория ( $38^\circ$  ю. ш.) Дорман и Жилл (Dorman, Gill, 1959а, б) приводят следующие изотопные палеотемпературы. По палеоэоценовым представителям кардид *Lahilla* получены низкие температуры ( $11-12^\circ$ ), для эоцена по остреям и пектенам  $12-13^\circ$ . В олигоцене получены более высокие значения температур (по *Chlamys* порядка  $20^\circ$ , по *Ostrea*  $17-18^\circ$ , по *Glycymeris*  $13-14^\circ$ ). Примерно такие же цифры получены для первой половины миоцена (*Chlamys* около  $20^\circ$ , *Glycymeris* около  $16^\circ$ ). Во вторую половину миоцена отмечался спад температур (*Chlamys* примерно  $16^\circ$ , *Glycymeris* около  $13-14^\circ$ ). В плиоцене температуры были

еще более низкими (*Glycymeris* 11—12°, остреи 12—14°). Амплитуда колебания средних кайнозойских температур для Виктории была примерно 10°С (Gill, 1961).

В дальнейшем были произведены дополнения и уточнения ранее опубликованных данных (Dorman, 1966, 1968; Gill, 1968). Был построен ряд палеотемпературных кривых по отдельным группам моллюсков (устрицам, пектинидам). Хотя в деталях отмечается несовпадение этих кривых и иногда регистрируется значительный разброс получаемых значений изотопных палеотемператур (например, для олигоцена), тем не менее можно отметить следующие общие особенности развития в кайнозое температурных условий мелководных бассейнов Южной Австралии: а) на рубеже эоцен — олигоцен температуры были минимальными для кайнозоя (за исключением, конечно, плейстоцена); б) затем следовало повышение температуры — наиболее высокие Т (20—25°С) установились в самом конце олигоцена и в раннем миоцене; в) к середине миоцена приурочено заметное снижение Т; г) в плейстоцене — резкое падение температуры. Положение переломов кривых пока лишь примерно сопоставлено с международной геохронологической шкалой (фиг. 51).

Определения кайнозойских изотопных палеотемператур для Новой Зеландии произвел Девере (Devereux, 1967а, б, в; 1968). На основе изучения многочисленных образцов органогенных известняков, моллюсков (*Dentalium*, *Ostrea*, *Cucullaea*, *Limopsis* и др.) и планктонных фораминифер им была построена температурная кривая (фиг. 52-II). Образцы были собраны из всего разреза кайнозойских отложений различных пунктов Новой Зеландии. Установлено, что максимальные температуры существовали в позднем эоцене (20—22°), после чего наступило очень быстрое и резкое похолодание: в раннем олигоцене установилась Т порядка 13—14°. Затем в общем теплело (хотя в раннем миоцене и было кратковременное похолодание): высокие Т характерны для среднего миоцена (20—21°), затем температуры неуклонно снижались. Если не считать раннеолигоценового и раннемиоценового минимумов, то график, построенный Девере, свидетельствует об общей тенденции снижения температуры воды мелководных бассейнов Новой Зеландии, начиная с эоцена. Графики кайнозойских температур Дормана и Девере принципиально схожи: после достижения максимума (по Дорману — в конце олигоцена — начале миоцена, по Девере — в позднем эоцене; возможно несовпадение объясняется неточностью стратиграфической корреляции разрезов Австралии и Новой Зеландии) происходило снижение Т. Если, по Дорману, снижение Т происходило равномерно, то Девере намечает значительные колебания температур в олигоцене — миоцене, причем в середине миоцена Т были лишь немного ниже позднеэоценового максимума.

Специально проведенный анализ распространения в разрезе кайнозойских отложений Новой Зеландии форм-индикаторов тем-



Ф и г. 51. Палеотемпературы юры, мела и кайнозоя. По Дорману (Doroman, 1968, фиг. 5) с упрощениями и сокращениями

Верхняя кривая — по белемнитам; кривая Боуэна (1961б), пунктирная часть кривой составлена Дорманом по данным Боуэна и Фритца; 2 — та же кривая; 3 — по двустворкам (устрицам и пектинидам); пунктирная часть кривой — предполагаемый ход изменения  $T$  в ближайшие 5 млн. лет; 4 — изменение  $T$  донных вод Тихого океана, по Эмилиани (1961а).

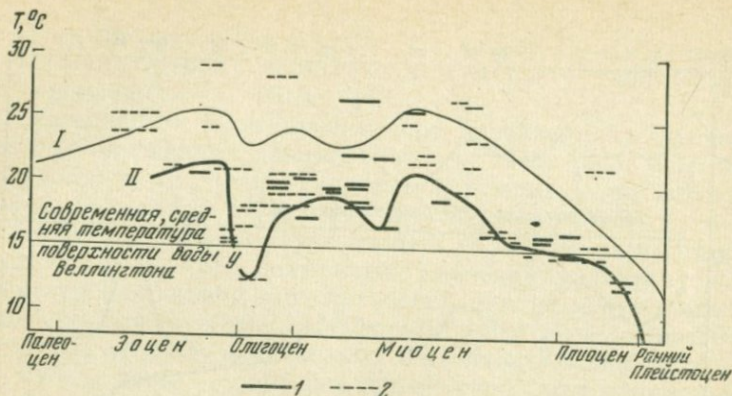
Стрелками показаны максимальные значения температур, повторяющиеся через 30 млн. лет: 25 млн. лет назад в Австралии, 85, 115, 145, 175 млн. лет назад в Европе. Для предполагаемого максимума 55 млн. лет назад нет данных.

$J_1$  —  $J_3$  — эпохи юры; ранний мел: nc — неокон, ar — алб, al — альб; поздний мел: cm — сенонан, t — турон, c — коньяк, s — сантон, cr — кампан, m — маастрихт; кайнозой: Pc — палеоцен, Ec — эоцен, Oc — олигоцен, Mc — миоцен, Ptc — плиоцен.

Шкала абсолютного времени по Кальву (1961). Палеошироты определены по Ирвингу (1964). При составлении кривых использованы данные Юри и др. (1951), Лоуэнштама и Эпштейна (1954, 1959), Дормана и Жилла (1959а, б), Боуэна (1961а, б, в, г, 1962а, 1963а, б), Боуэна и Фритца (1963), Боуэна и Фонте (1963), Найдина и др. (1956, 1964), Тейс и др. (1957)

периодических температурных условий показал (Веу, 1966; Keyes, 1968), что в кайнозойе наибольшие температуры были в начале миоцена, когда Новая Зеландия располагалась на рубеже тропического и субтропического поясов. Затем происходило неуклонное понижение температур: субтропические в миоцене, умеренно-теплые в плиоцене, умеренно-холодные до субантарктических в плейстоцене.

Пересмотр возраста ряда горизонтов миоцена Новой Зеландии и новые сведения о температурных условиях обитания многих индо-тихоокеанских родов моллюсков позволили Бю и Максвеллу (Веу, Maxwell, 1968) построить температурную кривую, своим характером поразительно напоминающую изотопную палеотемпературную кривую Девере (фиг. 52). Различия абсолютных значений этих двух кривых вполне понятны (использовались различные группы фауны, различный подход к оценке абсолютных значений и т. п.). Палеотемпературная кривая Хорнброка (Нор-



Ф и г. 52. Температурные кривые для кайнозойских морей Новой Зеландии  
 I — предполагаемые температуры по данным распространения индо-тихоокеанских родов моллюсков в разрезе о. Южного. По Бю и Максвеллу (Beu, Maxwell, 1968, фиг. 4).  
 II — изотопные палеотемпературы. По Девере (Deveaux, 1967, фиг. 1). 1 — по планктонным фораминиферам, 2 — по макрофауне и зоогенным известнякам. Каждый отрезок представляет определенный стратиграфический диапазон, из которого отобраны образцы. Температуры приведены к широте Веллингтона (41° ю.ш.)

пibrook, 1967) для кайнозоя Новой Зеландии, основанная на палеонтологических данных, принципиально близка рассмотренным двум кривым: наиболее теплые условия предполагаются в конце эоцена и в первую половину миоцена; максимальные температуры были в раннем миоцене.

Дюрхэм (Durham, 1952, 1959), основываясь главным образом на результатах изучения кайнозойских моллюсков Тихоокеанского побережья Северной Америки, рисует следующую картину (которой придается глобальный масштаб) изменения температуры морских бассейнов кайнозоя: в палеоцене-эоцене тропические пояса были очень широкими; после максимума в эоцене на протяжении остальной части кайнозоя происходило снижение температуры.

По Шварцбаху (Schwarzbach, 1968), кайнозойская температурная кривая Австралии и Новой Зеландии существенно отличается от кривой для Европы и Северной Америки. Если в Европе  $T$  постепенно понижались с начала кайнозоя (точнее, с эоцена, так как о палеоценовых температурах сведений мало) и эта же тенденция в целом характерна и для Северной Америки, то в Австралии и Новой Зеландии максимальные  $T$  были в середине кайнозоя. По мнению Шварцбаха, снижение температуры в кайнозое — тенденция глобального масштаба, а искажение этой картины новозеландскими и австралийскими данными связано с явлением дрейфа континентов, особенно интенсивно проходившим именно в кайнозое.

Новозеландские данные в целом, по-видимому, подтверждают представление об эоцене как очень теплой эпохе, но эти же данные

свидетельствуют также и о том, что после эоцена снижение  $T$  не было равномерным. Высокие значения  $T$  для послеоценового времени в Новой Зеландии и Австралии, очевидно, не совпадают с выводом Эмилиани (Emiliani, 1954, 1956б, 1961а и др.) о постепенном снижении поверхностных температур высоких широт и абиссальных температур экваториальной части Тихого океана в течение кайнозоя (см. далее).

Значительные колебания  $T$  в плиоцене и раннем плейстоцене Новой Зеландии установлены как методом изотопной палеотермометрии (по  $\delta O^{18}$  в раковинах некоторых моллюсков, планктонных и бентосных фораминифер), так и по микропалеонтологическим данным (по соотношению холодноводных и тепловодных фораминифер, по характеру завивания раковин *Globigerina pachyderma*) (Deveaux et al., 1970). Исследованный материал происходит из карбонатно-терригенного разреза плиоцена (450 м) и плейстоцена (300 м) южной части о. Северного. В раннем плиоцене этот регион был частью открытого океана с глубинами более 300 м, а в позднем плиоцене и в раннем плейстоцене здесь существовал обширный залив. Температуры поверхностных вод никогда не были ниже современных значений, характерных для этих широт (40—42° ю. ш.). В середине плиоцена, в начале плейстоцена и, возможно, в позднем плейстоцене были значительные понижения  $T$ , обусловленные развитием плиоценового и плейстоценового оледенения в Южном полушарии.

### Температуры поверхностных и донных вод океанов в плейстоцене

Поверхностные температуры. Шотт (Schott, 1935) обратил внимание на циклическую смену комплексов пелагических фораминифер в колонках четвертичных осадков экваториальной части Атлантики, поднятых во время экспедиции «Метеор» в 1925—1927 гг. В частности, Шоттом было установлено чередование в колонках горизонтов, обогащенных и, наоборот, обедненных раковинками *Globorotalia menardii*. Подобную смену он объяснил температурными колебаниями поверхностных вод Атлантического океана, обусловленными чередованиями ледниковых и межледниковых эпох. Шотт пришел к выводу, что по планктонным фораминиферам донных колонок океанов можно получить данные о колебаниях климата в четвертичном периоде.

Эриксон и Воллин (Ericson, Wollin, 1956а, б; Ericson et al., 1956; 1961) развили эти представления Шотта. Для оценки колебаний  $T$  поверхностных вод экваториальной Атлантики и Карибского моря в течение четвертичного периода они произвели подсчет содержания относительно холодноводных и тепловодных фораминифер в последовательных сечениях колонок донных осадков. К группе тепловодных форм принадлежат, в частности, подвиды

*Globorotalia menardii*, а к группе холодноводных — *Globigerina inflata* и др. По процентному содержанию представителей этих двух групп Эриксон и Воллин для каждой колонки строили «климатические кривые». В пределах исследованного ими стратиграфического диапазона донных осадков, накопившихся на протяжении последних 250 тыс. лет, установлено 6 фаунистических зон. Эти зоны отражают климатические изменения, происходившие на акватории экваториальной Атлантики и Карибского моря после окончания канзасского (миндельского) оледенения.

Эриксон и Воллин, а также М. С. Бараш (Бараш, 1964, 1970) применяли и некоторые другие модификации указанного метода оценки поверхностных температур воды по планктонным фораминиферам.

Эмилиани (Emiliani, 1954, 1955а, б, 1966а, б и другие его работы) разработал метод температурного анализа по  $O^{18}/O^{16}$  карбонатов раковин планктонных и бентосных фораминифер. Получение среднегодовых значений температур по планктонным фораминиферам, согласно Эмилиани, возможно при соблюдении двух основных условий: обитанием фораминифер на строго определенной глубине и наращиванием  $CaCO_3$  их раковин при отсутствии сезонных колебаний температуры. В частности, 90% особей видов *Globigerinoides sacculifera* и *Gl. rubra*, по которым Эмилиани в основном проводит палеотемпературные определения, в низких широтах, по его данным, обитает в поверхностном слое воды, не спускаясь глубже 50 м. Сезонные температурные колебания в пределах этого слоя в тропиках весьма невелики. Так, например, в центральной части Карибского моря летняя  $T$  поверхностных вод  $27^\circ$ , а зимняя  $26^\circ$ , причем  $T$  на глубине 50 м всего на  $1^\circ$  ниже поверхностной температуры. Поэтому по упомянутым видам, обитающим в низких широтах, можно получить среднегодовые температуры поверхности воды. В умеренных и высоких широтах, где сезонные колебания  $T$  воды значительны, этими видами регистрируются летние значения  $T$ .

Пробы фораминифер отбираются через каждые 40 см колонок из слоя осадка толщиной 2 см. Вес моновидовой пробы для масс-спектрометрического анализа 5 мг. Число особей вида в такой пробе может быть различным: от 60 экземпляров толстостенных крупных раковин *Globorotalia menardii tumida* до 600 экземпляров тонкостенных мелких раковин *Globigerina bulloides*. По колонкам, из которых отбирались пробы, проводилось определение абсолютного возраста различными методами (по  $C^{14}$ ,  $Ra^{231}/Th^{230}$ , по скорости накопления  $TiO_2$  и др.).

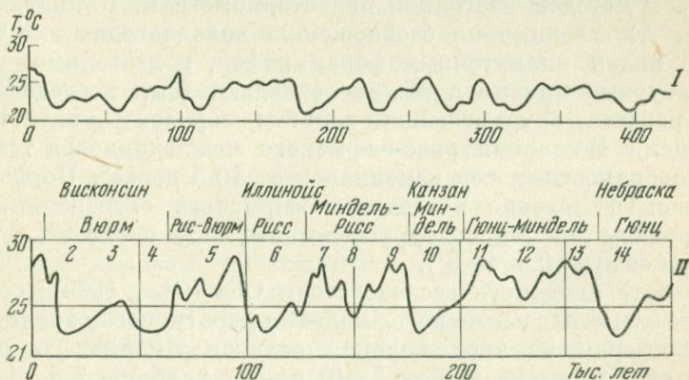
Так как значения среднегодовых температур можно получить по низкоширотным фораминиферам, обитающим в верхних горизонтах толщи воды (см. выше), то для оценки климатических колебаний, отмечавшихся в течение плейстоцена, Эмилиани (Emiliani, 1955а, 1956а, 1958а, 1961б; Rosholt et al., 1962) исследовал колонки донных осадков тропического и субтропического поясов

Тихого и Атлантического океанов, Карибского и Средиземного морей. Исследованные колонки охватывали отрезок времени, соответствующий последним 600 тыс. лет. Были получены циклические колебания  $T$  периодичностью примерно в 40 тыс. лет. Наиболее отчетливо они регистрировались по *Globigerinoides sacculifera* и *Gl. rubra*; менее отчетливо по формам, обитающим на больших глубинах (до 120—150 м), — *Globorotalia tumida*, *Pulleniatina obliquituculata* и др.

Для восточной части экваториальной Пацифики отмечено уменьшение  $T$  на  $3^{\circ}$  с позднего плиоцена до раннего плейстоцена; в плейстоцене следовали колебания с амплитудой около  $3^{\circ}$ , однако в целом нет ясной картины температурных колебаний, вследствие наложения локального влияния вертикальной циркуляции вод. Тем не менее Эмилиани намечает для Тихого океана 15 полных температурных циклов, из которых семь последних коррелируются с ледниковыми и межледниковыми эпохами, устанавливаемыми на суше. По представлениям Эмилиани, наиболее древнее гюнцское оледенение (оледенение Небраска Северной Америки) происходило 300 тыс. лет назад (1955а, фиг. 15; 1961б) (фиг. 53-II).

Более ясная картина климатических изменений плейстоцена получена для экваториальной Атлантики и Карибского моря. Это объясняется тем, что Атлантический океан в плейстоцене, как и ныне, был непосредственно связан с Северным Ледовитым океаном, что обеспечивало прямой тепловой обмен. Амплитуда температурных колебаний, регистрируемая по планктонным фораминиферам, здесь достигала  $6-7^{\circ}$ .

В дальнейшем Эмилиани (Emiliani, 1964, 1966а, б, 1967а, б) основное внимание уделял определению изотопных температур плейстоцена главным образом по планктонным формам из колонок



Фиг. 53. Графики колебания температуры поверхностных вод Атлантического океана и Карибского моря в плейстоцене, полученные по данным изучения изотопного состава кислорода в карбонате планктонных фораминифер. По Эмилиани (Emiliani)

I — для центральной части Карибского моря (1966б, фиг. 5); II — обобщенный график для экваториальной части Атлантического океана (1961б, фиг. 9)

Карибского моря и в меньшей мере из колонок Атлантического и Тихого океанов.

По *Globigerinoides sacculifera* из колонок Карибского моря для последних 425 тыс. лет построена температурная кривая, состоящая из восьми полных циклов, продолжительность которых около 40—50 тыс. лет: от 21—22° (ледниковые эпохи) до 26—27° (межледниковые эпохи) (фиг. 53-1). По предположению Эмилиани, полученные минимумы изотопных палеотемператур соответствуют минимумам циклов инсоляции Миланковича. Изучение колонок глубоководных осадков, по мнению Эмилиани, заставляет существенно пересмотреть укоренившиеся представления о том, что в плейстоцене было четыре главных оледенения, начавшихся 0,6—1,0 млн. лет назад, продолжительностью 100 тысяч лет и более каждое. Теперь, очевидно, можно говорить о 16 крупных температурных колебаниях, каждое из которых, возможно, соответствует ледниково-межледниковому циклу. Действительное число оледенений во время плейстоцена пока не может быть оценено, прежде всего потому, что неизвестно точное положение границы плиоцен-плейстоцен. Во всяком случае, позднекайнозойские оледенения не ограничивались только плейстоценом, но были уже и в плиоцене. Очень низкие температуры были получены по итальянским разрезам для их заведомо плиоценового отрезка (Emiliani, 19676). В разрезе скважины, пробуренной в Карибском море юго-западнее о. Ямайки, колебания  $\delta O^{18}$  раковин фораминифер достигают полной ледниково-межледниковой амплитуды как выше, так и ниже плио-плейстоценовой границы, устанавливаемой здесь на рубеже 700 тыс. лет (Bolli et al., 1968).

М. С. Бараш и Т. С. Громова (1969) опубликовали результаты одновременного изучения колонок донных осадков Северной Атлантики методом количественного микропалеонтологического анализа и методом изотопной палеотермометрии. Климатические кривые, построенные по соотношению холодноводных и тепловодных видов планктонных фораминифер, и изотопные палеотемпературные кривые в общем совпадают (был исследован отрезок разреза, охватывающий верхние горизонты плейстоцена и голоцен). Во время ресс-вюрмского межледниковья температуры поверхностных вод изменялись от 10,5 до 14°. По формам, обитавшим в течение последнего вюрмского оледенения, зарегистрированы два температурных минимума — около 5°, а также один максимум (до 10,3°).

В работе японского исследователя Оба (Oba, 1969) сообщаются результаты изотопного палеотемпературного анализа по фораминиферам из трех колонок осадков Индийского океана (к югу от Индостана между 2—6° с. ш., глубины 2,5—4,3 км, длина колонок 123—384 см). По раковинам *Globorotalia menardii* были построены палеотемпературные кривые с двумя осцилляциями, амплитуда которых порядка 6° С (колебания значений  $T$  от 14,6—17,7 до 20,4—23,6° С). Эти кривые в общем совпадают

с кривыми, построенными по данным количественного подсчета теплолюбивых форм, и, кроме того, весьма напоминают изотопные палеотемпературные кривые Карибского моря и тропической части Атлантического океана.

Появились сведения об изотопном составе кислорода фораминифер Ледовитого океана (van Donk, Mathieu, 1969). По планктонным фораминиферам из колонок Чукотского моря (длина 27 см, интервал времени 25 тыс. лет) выявлено резкое обеднение  $O^{18}$  (на  $4^0_{00}$ ) поверхностных слоев воды и достижение нормального для океанов отношения  $O^{18}/O^{16}$  на глубине 350 м; изменение концентрации  $O^{18}$  с глубиной весьма тесно коррелируется с изменением солёности:  $0,8^0_{00}$  на  $1^0_{00}$  солёности. Оказалось, что  $\delta O^{18}$  в раковинах *Globigerina pachyderma* равна примерно  $+1,15^0_{00}$ . Это значение оставалось постоянным с конца последнего оледенения, что рассматривается как свидетельство неизменности  $\delta$  и  $T$  воды Чукотского моря в течение указанного интервала времени.

Очевидно, крупные циклы, выявляющиеся по палеотемпературным кривым, основанным на  $\delta$  планктонных фораминифер различных океанов, должны совпадать. Одним из доказательств этого вывода являются данные Оба (см. выше). Конечно, полного и точного совпадения по всем океанам вряд ли следует ожидать. В частности, несомненно, что поверхностные воды Атлантического океана в плейстоцене были несколько холоднее вод Тихого океана.

Однако асинхронность плейстоценовых колебаний поверхностных  $T$  различных океанов едва ли была такой значительной, как это допускается Эриксеном и Воллином (Ericson, Wollin, 1970). На основе количественного подсчета раковин комплекса *Globorotalia menardii* в колонках Атлантического (эти данные ими опубликованы ранее; см. выше) и Тихого океанов (район к югу от о. Пасхи) они пришли к выводу о неодновременности колебаний  $T$  поверхностных вод двух океанов. Морин и другие (Morin et al., 1970) оспаривают этот вывод. Как и Эмилиани (Emiliani, 1970) и ряд других исследователей, они подчеркивают недостоверность климатических заключений, основанных только на *Globorotalia menardii*. По их мнению, количественный подсчет какого-либо одного вида вне области его типичного развития может привести к заключениям, не совпадающим или даже противоположным выводам, основанным на количественном анализе всей планктонной ассоциации.

Д о н н ы е т е м п е р а т у р ы. Производились также определения  $T$  по  $\delta O^{18}$  карбонатов раковин бентосных фораминифер Тихого и Атлантического океанов (Emiliani, 1955a).

Как показали исследования Смита и Эмилиани (Smith, Emiliani, 1968), изотопные  $T$ , полученные по раковинам донных фораминифер (*Hanzawaia*, *Angulogerina*, *Bolivina*, *Uvigerina*) Тихого океана (близ берегов Никарагуа, глубина от 20 до 3200 м), хорошо

совпадают с непосредственно наблюдаемыми значениями температур.

В целом пики графиков, построенных по бентосным и планктонным формам, совпадают, но, естественно, резко различаются абсолютными значениями  $T$ . Так в колонке № 234 (экваториальная Атлантика,  $5^{\circ}45'$  с. ш.,  $21^{\circ}43'$  з. ш., глубина 3577 м) амплитуда колебаний  $T$  по бентосу от 0 до  $3-4^{\circ}$ , а по планктону — от  $19-20$  до  $25-27^{\circ}C$  (Emiliani, 1958a, фиг. 5).

Изотопный температурный анализ проводился главным образом по представителям *Nodosariinae* и некоторым *Rotaliidae*. Для ледниковых эпох получены следующие значения  $T$ : в экваториальной части Тихого океана от  $0,4$  до  $2,3^{\circ}$ , в среднем  $1,6^{\circ}$ , что почти совпадает с современными донными температурами места обитания ( $1,7^{\circ}$ ); в экваториальной Атлантике от  $0,4$  до  $0,7^{\circ}$ , в среднем  $0,4^{\circ}$ , т. е. примерно на  $2^{\circ}$  ниже современных донных  $T$ . Для межледниковых эпох: в Тихом океане значения донных  $T$  в среднем равны  $2,4^{\circ}$  (от  $1,5$  до  $3,7^{\circ}$ ), т. е. повышаются всего на  $0,8^{\circ}$  по сравнению с ледниковыми  $T$ ; в Атлантическом океане средние значения  $T-4,4^{\circ}$  (от  $3,3$  до  $5,7^{\circ}$ ), т. е. на  $2-3^{\circ}$  выше современных температур.

Таким образом, донные температуры Тихого океана почти не изменялись в течение плейстоцена, в то время как в Атлантическом океане амплитуда колебаний  $T$  донных вод достигала  $4^{\circ}$ . Это объясняется тем, что Атлантический океан, объем воды которого значительно меньше объема Тихого океана, получал больше межледниковых талых вод, так как он открыт на север. Уменьшение к настоящему времени рассчитанных значений изотопных температур донных вод Атлантики, возможно, также связано с тем, что изотопный состав вод океана во время межледниковий был легче, чем ныне; поэтому применяемая поправка должна быть больше —  $0,3^{\circ}_{00}$  (о поправках см. главу V).

Лидз и другие (Lidz et al., 1968) по Карибскому морю, Оба (Oba, 1969) по Индийскому океану, ван Донк и Мэтью (van Donk, Mathieu, 1969) по Ледовитому океану получили различные значения  $\delta O^{18}$  для бентоса и планктона, причем тенденция изменения  $\delta$  во времени по обеим группам фораминифер оказывается в общем одинаковой. Полученные различия  $\delta$  трактуются как показатель различий  $T$ , обусловленных различными глубинами обитания.

По ван Донку и Мэтью, за последние 11 тыс. лет (т. е. с конца последнего оледенения)  $\delta$  донных фораминифер Чукотского моря изменилась с  $+4,3^{\circ}_{00}$  до  $+3,1^{\circ}_{00}$ . Большая часть разницы ( $1,2^{\circ}_{00}$ ) обусловлена температурным фактором; допускается, что в ледниковую эпоху  $T$  донных вод Чукотского моря была примерно на  $5^{\circ}$  ниже современных значений  $T$  (т. е. была порядка  $-5^{\circ}$ ).

Иные результаты были получены Дюплесси, Лало и Винью (Duplessy, Lalou, Vinot, 1970a). По их данным, различные бентосные фораминиферы из одного и того же слоя одной из колонок

Северной Атлантики обладают различными значениями  $\delta$ . Рассчитанные по полученным цифрам  $\delta$  «температуры» изменяются в интервале от 4,4 до 6,6° С, тогда как действительные донные температуры воды 2,8—3,2° С. Эти различия  $\delta$  Дюпlessи и его коллеги связывают с биологическим фракционированием изотопов кислорода фораминиферами. По их данным, совпадающим с наблюдениями упоминавшихся выше исследователей, можно отметить, что: 1) бентосные формы обогащены  $\delta$  O<sup>18</sup> по сравнению с планктоном, 2) графики изменения  $\delta$ O<sup>18</sup>, построенные по бентосу и планктону, имеют одинаковый характер. Но, по их мнению, кривые изменения  $\delta$ , построенные по разрезам колонок, отражают не палеотемпературные колебания четвертичного периода, а вариации изотопного состава кислорода океанов в результате расширения или, наоборот, сокращения полярных ледников.

Некоторые критические замечания. Метод изотопного палеотемпературного анализа по фораминиферам, разработанный Эмилиани, может быть применен при изучении не только плейстоценовых осадков океанов, но и толщ другого возраста. Поэтому прежде всего несколько общих замечаний о методе. Среднегодовые T по планктонным формам Эмилиани может дать только для пояса низких широт, в пределах которого фораминиферы могут обитать в верхнем слое воды с почти постоянной в течение года температурой. В умеренных и высоких широтах по планктонным фораминиферам можно получить лишь температуры определенных сезонов года. Кроме того, здесь T даже небольших глубин отличаются от температур собственно поверхностных.

Серьезной критике подвергаются со стороны ряда исследователей как метод, применявшийся Эмилиани, так и полученные им результаты по плейстоценовым температурам.

Только для верхней части глубоководных колонок Атлантики и Карибского моря, исследованных Эмилиани, получаются результаты, совпадающие с «климатическими кривыми» Эриксона и Воллина (см. ранее). По нижним горизонтам оба метода дают не совпадающие результаты. Эриксон и Воллин (Ericson, Wollin, 1964; Ericson, 1961) не согласны с «короткой» хронологией Эмилиани. По их мнению, гюнцское оледенение началось примерно 1 млн. лет, а не 300 тыс. лет назад, как полагает Эмилиани. Эриксон и Воллин считают, что в исследованных колонках представлены осадки, соответствующие в основном только двум последним оледенениям. Ими критикуются, как мало обоснованные, представления Эмилиани об аккумуляции CaCO<sub>3</sub> фораминиферами, которые он использует в изотопном палеотемпературном анализе, только в верхних слоях воды. Эриксон и Воллин полагают, что CaCO<sub>3</sub> преимущественно секретируется планктонными фораминиферами, обитающими в больших глубинах; но, как известно, различные слои океанических вод отличаются не только температурой, но и изотопным составом кислорода.

Эмилиани (Emiliani, 1964, 1967a, 1970), возражая своим оппонентам (Ericson, 1961; Ericson, Wollin, 1956a, б; 1964; Ericson et al., 1956, 1961 и другие работы ламонтских авторов), критикует их за нежелание понять основы применяемого им метода. Он еще раз подчеркивает, что обитание определенных видов пелагических фораминифер в верхнем слое океанической воды несомненно, что по подобным формам в областях, где отсутствуют значительные сезонные изменения  $T$ , можно определять среднегодовые температуры. В частности, Эмилиани указывает, что Лидз (Lidz, 1966) произвел микропалеонтологический анализ карибских колонок, которые были исследованы на  $O^{18}/O^{16}$  (Emiliani, 1966a), и нашел, что результаты, полученные обоими методами, удовлетворительно совпадают для последних 225 тыс. лет.

Как Эмилиани, так и Лидз не согласны с выбором ламонтскими авторами в качестве одного из основных видов при оценке температурных колебаний в плейстоценовых колонках *Globorotalia menardii*. Различные подвиды этого вида могут существовать при различных температурах. Эмилиани считает принципиально неверным оценивать смену температурных условий по изменению относительных количеств фораминифер, так как эти количества контролируются влиянием не только  $T$ , но и других факторов. В частности, заключение о том, что число экземпляров вида *G. menardii* прямо пропорционально  $T$ , неверно. В значительной мере именно этим обстоятельством объясняется несовпадение результатов микропалеонтологического и изотопного анализов для нижних участков атлантических и карибских колонок.

С иных позиций критикуют Эмилиани Донн и Шоу (Donn, Shaw, 1967).

По Донну и Шоу, температурная кривая, предлагаемая Эмилиани для последних 435 тыс. лет, вряд ли верна для всех отрезков этого интервала времени. Эмилиани, прежде всего, неверно определяет (в сторону завышения) темп накопления в плейстоцене глобигериновых илов. Слабо или вовсе отсутствует статистическая увязка этой кривой с кривой инсоляции Миланковича. Эмилиани (1967a) обвиняет Донна и Шоу в предвзятости, в заведомо неверной интерпретации фактов и искажении опубликованных им выводов. Дискуссия между Эмилиани, с одной стороны, и Донном и другими авторами, с другой, это прежде всего дискуссия о причинах возникновения оледенений. Эта проблема — далеко за рамками нашей работы, поэтому мы оставляем дальнейшее рассмотрение существа спора между Эмилиани и его противниками.

Серьезные возражения, направленные против принципиальных основ метода построения палеотемпературных кривых по  $\delta O^{18}$  фораминифер, были высказаны рядом ученых (Olausson, 1965, 1969; Shackleton, 1967; Dansgaard, Tauber, 1969; Duplessy et al., 1970a). Суть этих возражений заключается в том, что колебания  $\delta$  раковин плейстоценовых фораминифер в основном зависят от коле-

баний изотопного фона, но не от температурных колебаний океанических вод. Последние, конечно, также отражались на изотопном составе кислорода раковин фораминифер, но часто маскировались более значительными колебаниями  $\delta O^{18}$  воды.

Олауссон (Olausson, 1965, 1969) на основании изучения колонок глобигериновых илов тропического и субтропического поясов Северной Атлантики оценивает амплитуду температурных колебаний в течение позднего плейстоцена примерно  $3^\circ$ . Причем он отмечает, что меняющиеся значения содержания  $O^{18}$  раковин планктонных фораминифер в колонках могут отражать колебания поверхностных температур или (и) могут быть связаны с изменяющейся способностью донных вод растворять  $CaCO_3$  раковин\*. В экваториальной части Тихого океана, по Олауссону, в течение плейстоцена если и были какие-либо температурные колебания, то они, вероятно, были весьма незначительными ( $\pm 1^\circ$  С или даже меньше), чтобы влиять на распространение планктонных фораминифер. По подсчетам этого исследователя, колебания  $\delta O^{18}$  донных вод экваториальной части Тихого океана в плейстоцене, обусловленные чередованием ледниковых и межледниковых эпох, были большими (1,05—1,31‰), чем предполагает Эмилиани (0,5‰) (см. стр. 108). Эти-то колебания  $\delta$  донных вод и являются причиной изменения значения  $\delta$  в раковинах бентосных фораминифер, которые Эмилиани связывает с температурными колебаниями плейстоцена. По мнению Эмилиани (Emiliani, 1966a, 1970), более высокие колебания  $\delta$ , подсчитанные Олауссоном для восточной части экваториальной Пацифики, объясняются тем, что Олауссон не учел быстрое выравнивание значений  $\delta$  в этом океане, вследствие интенсивного и быстрого вертикального перемешивания вод.

При подсчете колебаний  $\delta$  океанических вод, в связи с чередованием ледниковых и межледниковых эпох, Дансгаард и Таубер (Dansgaard, Tauber, 1969) исходили из несколько иных оценок размеров материковых ледовых шапок плейстоцена и среднего значения  $\delta$  льдов последнего оледенения по сравнению с теми цифрами, которые были приняты Эмилиани. В частности, по их данным, среднее значение  $\delta$  континентальных льдов во время оледенения было равно  $-30\text{‰}$  (а не  $-15\text{‰}$ , по Эмилиани). По оценке Дансгаарда и Таубера, изотопный состав кислорода океанов при переходе от ледниковых эпох к межледниковьям изменялся на  $1,2\text{‰}$  (по Эмилиани, на  $0,5\text{‰}$ ). По их мнению,

\* Рюдиман и Хизен (Ruddiman, Heezen, 1967) отмечают, что в результате дифференцированного растворения раковин различного вида фораминифер на дне происходит нарушение первичного планктонного комплекса: сохраняются виды с устойчивой раковиной и устраняются формы, скелетные карбонаты которых быстро растворяются. Это обстоятельство, по их мнению, может являться причиной несоответствия результатов определения палеотемператур методом Эмилиани с данными, получаемыми Эриксоном и Воллином при подсчете отдельных видов.

лишь примерно 1/3 колебаний изотопного состава кислорода  $\text{CaCO}_3$  раковин фораминифер связана с изменениями  $T$ , а остальные 2/3 отражают вариации водного фона. По Эмилиани (Emiliani, 1966a, 1970), наоборот, только 30% общей амплитуды колебания  $\delta\text{O}^{18}$  ледниковая эпоха/межледниковье могут быть связаны с колебаниями водного фона. Если же изотопная амплитуда полностью отражает колебания  $T$ , то эти последние для Карибского моря и экваториальной части Атлантического океана по значениям  $\delta$  в раковинах мелководных фораминифер (*Globigerinoides sacculifera*, *G. rubra*) равны 7—8° С (амплитуда значений  $\delta\text{O}^{18}$  1,6—1,8‰).

Шекльтон (Shackleton, 1967) разделяет представления Олаусона, Дансгаарда и Таубера о том, что основной причиной изменения  $\delta\text{O}^{18}$   $\text{CaCO}_3$  раковин плейстоценовых фораминифер являются колебания изотопного состава кислорода океанических вод в результате чередования ледниковых и межледниковых эпох. Он определил по материалу, полученному в западной части экваториальной Атлантики, что амплитуды изменения  $\delta\text{O}^{18}$  бентосных и планктонных фораминифер примерно одинаковы и равны 1,4—1,6‰. Подобные изменения не могут быть объяснены действием только  $T$ , ибо в настоящее время в условиях межледниковья донные температуры всего лишь +2—3°. Если бы указанная выше амплитуда создавалась действием лишь одного температурного фактора, то это соответствовало бы понижению донных  $T$  в ледниковую эпоху на 6—7°, что невозможно. Шекльтон связывает изменение  $\delta\text{O}^{18}$  карбонатов раковин фораминифер с колебаниями изотопного состава кислорода океанов в результате вариаций объема материковых льдов.

Дюплесси и другие (Duplessy et al., 1970a) в колонках четвертичных осадков восточной части Северной Атлантики нашли, что различные виды фораминифер из одного и того же горизонта обладают различным изотопным составом кислорода; это явление, по их мнению, обусловлено метаболическим фракционированием  $\text{O}^{18}$ . Однако в целом амплитуды колебания  $\delta\text{O}^{18}$  планктонных и бентосных видов (бентосные формы обогащены  $\text{O}^{18}$  по сравнению с планктонными) в пробах последовательно отобранных из различных горизонтов колонок, как и по данным Шекльтона, примерно одинаковы, что объясняется воздействием одного и того же фактора. Как и Шекльтон, французские авторы, в качестве такого фактора рассматривают колебания изотопного состава океанической воды.

Летоль и другие (Létolle et al., 1971) полагают, что выявленные ими колебания изотопного состава кислорода четвертичных органогенных карбонатов Западного Средиземноморья в основном контролируются воздействием климатических колебаний, но в определенной степени зависят также и от изменений местных гидрологических условий.

Специально разработанная методика изучения структуры по-

пуляций планктонных фораминифер верхнечетвертичных осадков Атлантического океана близ Багамских островов позволила Линтсу и Джаду (Lynts, Judd, 1971) выявить колебания видового состава популяций, которые они связывают с климатическими флюктуациями плейстоцена. По их подсчетам, в позднем плейстоцене в западной части экваториальной Атлантики колебания температур межледниковых и ледниковых эпох составляли 3—4°. На этом основании Линтс и Джад полагают, что колебания  $\delta O^{18}$  воды Атлантического океана в позднем плейстоцене было больше предполагаемого Эмилиани и меньше рассчитанного Шекльтоном, Дансгаардом и Таубером.

По С. А. Горбаренко (1971), эти колебания составляли не менее 0,9—1,0‰.

Лидз и ее коллеги (Lidz et al., 1968) не согласны с теми оппонентами Эмилиани, которые связывают изменения  $\delta O^{18}$  раковин фораминифер в основном или даже полностью с колебаниями водного фона. По их данным, в Карибском море амплитуда колебаний значений  $\delta$  у глубоководных видов вдвое меньше, чем у мелководных форм; на этом основании предполагается, что колебания изотопного состава кислорода воды не могут составлять более половины изотопных колебаний, измеренных в раковинах фораминифер.

Шекльтон обращает внимание на известный факт влияния солености воды на расселение планктонных фораминифер. Он присоединяется к заключению Брокера о том, что распространение фораминифер в большей степени зависит от солености, чем от температуры воды. Эмилиани (1954) показал, что вертикальное распространение планктонных фораминифер контролируется плотностью воды. Как известно, плотность растет с повышением солености. В ледниковые эпохи при возрастании солености воды растет и ее плотность. Следовательно, заключает Шекльтон, виды, обитавшие в межледниковые эпохи на глубине с определенной плотностью (например, *Globorotalia menardii*), в ледниковые эпохи вынуждены были мигрировать в более высокие слои воды, обладавшие необходимой для них плотностью. Но эти более высокие слои были, кроме того, и более теплыми. Таким образом, получается парадокс: подобные виды в ледниковые эпохи должны были жить в более теплой воде по сравнению с межледниковыми.

Все изотопные кривые Эмилиани, а также «климатические кривые» Эриксона и других авторов, как полагает Шекльтон, должны быть пересмотрены: вместо «холодно» на них следует читать «обширные континентальные оледенения», а вместо «тепло» — «ледники уменьшились до современных размеров». Дансгаард и Таубер также считают, что кривые Эмилиани отражают изменения объема материковых льдов и поэтому их следует называть «палеогляциальными кривыми».

Как видно, получение сведений о характере изменения температурных условий океанов в плейстоцене на основании изуче-

ния фораминифер — задача очень трудная. В такой сложной биогеохимической системе, как океан в плейстоцене, картина изменения водного фона была особенно пестрой. И это — основное осложнение интерпретации цифр изотопных определений. Кроме того, как при изотопном анализе, так и при проведении микропалеонтологического анализа по принципу Шотта затруднения возникают вследствие неполноты наших знаний о влиянии температуры, солености, плотности, глубины и других факторов на распространение фораминифер.

Полностью можно присоединиться к тем исследователям (Vergnaud Grazzini, 1968 и др.), которые подчеркивают необходимость тщательного изучения экологии, биологии и морфологии современных фораминифер, собранных на точно фиксированных глубинах, с целью получения представлений о закономерностях накопления изотопов кислорода их скелетными карбонатами. Только на подобной основе возможны надежные интерпретации ископаемого материала.

Значение для палеотемпературного анализа приуроченности отдельных видов планктонных фораминифер к определенным глубинам и роль сезонного эффекта в формировании  $\text{CaCO}_3$  раковинами фораминифер отмечались еще Эмилиани и Эпштейном (Emiliani, Epstein, 1953), а в последнее время подчеркивались рядом исследователей (Lidz et al., 1968; Douglas, Savin, 1971; Hecht, Savin, 1970, 1971; Vergnaud Grazzini, 1968 и др.). Один и тот же вид в различные сезоны года и на различных стадиях развития может обитать на различных глубинах. Существенны также суточные перемещения фораминифер по вертикали. Поэтому отдельные слои каждой раковины будут отличаться друг от друга значениями  $\delta\text{O}^{18}$  и соответственно цифрами рассчитанных  $T$ . По раковинам одного и того же вида, но принадлежащих различным стадиям развития можно получить различные значения  $\delta\text{O}^{18}$  и  $T$  (Bé, van Donk, 1971; Douglas, Savin, 1971; Hecht, Savin, 1971 и др.). Накопление  $\text{CaCO}_3$  в основном осуществляется в верхних горизонтах толщи воды. Но вследствие вертикальных миграций, по средней пробе карбоната раковины, включающей все стадии развития, очевидно, будут рассчитаны  $T$ , несколько ниже температуры поверхностных слоев воды. Более существенны отличия (в сторону занижения) средних температур, подсчитанных по комплексу видов (Douglas, Savin, 1971).

Все сказанное свидетельствует о значительных затруднениях, возникающих при осуществлении палеотемпературного анализа по фораминиферам. Осложнения вносят также горизонтальные перемещения планктона. Так, на основании изучения отношения  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в раковинах некоторых планктонных организмов Персидского залива, установлено, что раковины птеропод формируются непосредственно в заливе, а скелетные карбонаты многих фораминифер образуются преимущественно в Индийском океане (Hoefs, Sarnthein, 1971).

Изотопные температуры плейстоцена участка суши, обрамляющей Тихий океан. Эмилиани и Эпштейн (Emiliani, Epstein, 1953) изучали отношение  $O^{18}/O^{16}$  в кальците раковин фораминифер «ломитских мергелей» нижнего плейстоцена Сан-Педро в Южной Калифорнии. Оказалось, что абсолютные значения по представителям различных фораминифер (*Cassidulina*, *Elphidium* и *Miliolidae*) различны, но колебания температур по всем группам одинаковы с поразительным совпадением пиков максимальных и минимальных температур. Различия абсолютных значений  $T$  связаны прежде всего с различными глубинами обитания исследованных форм, а также с сезонным характером накопления  $CaCO_3$  их раковинами. Но в целом температурные кривые по всем формам регистрируют похолодание в первую половину раннего плейстоцена (отвечает, очевидно, эпохе оледенения), сменившееся затем потеплением (соответствует межледниковой эпохе).

Изотопные палеотемпературы по  $CaCO_3$  раковин большинства плейстоценовых пелеципод и гастропод Калифорнии лежат в диапазоне современных температурных колебаний (Valentine, Meade, 1960).

Для Австралии и Новой Зеландии по данным изотопных исследований отмечается значительное понижение  $T$  поверхностных вод в плейстоцене (Devereux, 1967в, Dorman, 1966).

### Температуры Средиземноморья в позднем плиоцене и в плейстоцене

Определения изотопных температур плиоцена и плейстоцена Средиземноморья проводились Эмилиани и его коллегами. Исследованный материал — моллюски и фораминиферы из нескольких пунктов юга Франции, Италии и Северной Африки, а также фораминиферы из донных осадков восточной части Средиземного моря.

По раковинкам *Globigerinoides rubra* и *Gl. sacculifera*, послонно собранным из непрерывного разреза плиоценовых и плейстоценовых отложений (глины с прослоями песков и диатомитов) Лекастелла в Калабрии (Южная Италия), получены следующие значения  $T$  (Emiliani et al., 1961): для позднего плиоцена от 21 до 30°; для позднего плиоцена — раннего плейстоцена от 16 до 30°; для позднего плейстоцена от 12 до 28°.

Эти цифры истолковываются авторами как возможно среднелетние температуры. По донным фораминиферам получены следующие  $T$ : для позднего плиоцена 14—20°; для позднего плиоцена — раннего плейстоцена 11—22°.

Таким образом, фиксируется общее снижение температуры от позднего плиоцена к позднему плейстоцену. В позднем плиоцене, по предположению Эмилиани (Emiliani, 1966б, 1967б), имели

место холодные эпизоды; это предположение обосновывается, в частности, тем фактом, что по позднеплиоценовой *Arctica (Cypripina) islandica* (Lam.) из района Пизы получены очень низкие значения  $T$ .

По  $\delta O^{18}$  раковин *Globigerinoides rubra* и других планктонных фораминифер из колонки донных осадков восточной части Средиземного моря намечается 10 стадий изменения поверхностных  $T$  в плейстоцене (Emiliani, 1955b): максимальные значения равны современным августовским  $T$  (25—26° C), минимальные — очень низкие, примерно такие, как ныне у берегов Ньюфаундленда (8—13° C). Следовательно, на акватории Средиземного моря в плейстоцене в основном было холоднее нежели ныне, а условия, подобные современным, существовали в относительно короткие отрезки времени.

Герман и другие (Herman et al., 1969) по  $\delta$  планктонных фораминифер колонок донных осадков Ионического моря (интервал — последние 100 тыс. лет) различают последнее оледенение, во время которого было 11 теплых стадий;  $T$  поверхности во время этих стадий не слишком значительно отличалась от современных средних значений.

Любопытные данные о характере изменения температуры в бассейне Средиземного моря за последние несколько десятков тысяч лет получены в результате определения  $O^{18}/O^{16}$  в раковинах гастропод *Trochus* и *Patella* (Emiliani, Cardini et al., 1964). Раковины были собраны из «кухонных куч» пещер Итальянской Ривьеры (отложения в пещере накапливались в течение 40 тыс. лет) и Киренайки (100 тыс. лет). Наиболее древние горизонты киренаикской пещеры дали  $T$  последнего ресс-вюрмского межледниковья. Более высокие слои этой пещеры и нижняя часть отложений итальянской пещеры содержат раковины, по которым рассчитаны более низкие  $T$ , очевидно, соответствующие времени последнего вюрмского оледенения. Примерно 10 тыс. лет назад началось общее повышение  $T$ , достигшее максимума между 6,5 и 4,5 тыс. лет назад. Затем в период 4800—4000 лет назад  $T$  понизилась примерно на 2°, а затем произошло повышение на 1°, что привело к установлению современных значений  $T$ .

Для различных горизонтов плейстоценовых отложений Марокко, Португалии, Франции и Италии по раковинам литоральных моллюсков определены значения  $\delta O^{18}$ , соответствующие ледниковым и межледниковым эпохам (Emiliani, Mayeda, 1964). Однако расчет значений палеотемператур не производился вследствие неопределенности локальных колебаний изотопного состава кислорода.

Шекльтон (Shackleton, 1970), исследовавший изотопный состав кислорода карбонатов раковин *Cardium edule* неолитических стоянок Македонии (Северная Греция), также не определял температуры, вследствие неустойчивости изотопного водного фона. Но колебания значений  $\delta O^{18}$  позволяют определить сезон сбора не-

олитическим человеком отдельных раковин (летом, зимой, в дождливый сезон года).

На основании определения отношения  $O^{18}/O^{16}$  в скелетных карбонатах четвертичных морских моллюсков Западного Средиземноморья (Испания, Южная Франция, Италия) Летоλλη и его коллеги (Létolle et al., 1971) установили различия в изотопном составе кислорода раковин, происходящих из отложений, синхронных ледниковым и межледниковым эпохам. Кроме того, оказалось, что от оледенения к оледенению происходило постепенное возрастание значения  $\delta O^{18}$ : нижний калабрий  $+2,6\text{‰}$ , миндель и ресс III  $+3,0\text{‰}$ , наконец, вюрм IV от  $+4,0$  до  $+5,0\text{‰}$ . На этом основании предполагается, что температурные условия каждой последующей ледниковой эпохи в Западном Средиземноморье становились все холоднее и холоднее.

### Кайнозойские температуры поверхностных и донных вод Атлантического и Тихого океанов

Отношение  $O^{18}/O^{16}$  было исследовано в раковинах все тех же *Globigerinoides sacculifera* и *Gl. rubra* из палеогеновых и неогеновых осадков Атлантического океана (Emiliani, 1956<sub>a</sub>). Экземпляры этих форм из олигоценовой части колонки А-167-22 показали  $T$   $28,3^\circ$ , совпадающую с современной среднеавгустовской температурой места взятия колонки ( $29^\circ 50'$  с. ш.,  $76^\circ 28'$  з. д., глубина 2215 м). Для миоценовых проб получены значения палеотемператур  $22,8^\circ$  (колонка № 234,  $5^\circ 45'$  с. ш.,  $21^\circ 43'$  з. д., глубина 3577 м, современная  $T$  августа  $26,5^\circ$ ) и  $24,1^\circ$  (колонка АА-164-30,  $30^\circ 04'$  с. ш.,  $76^\circ 57'$  з. д., глубина 1120 м,  $T$  августа  $28^\circ$ ). Следовательно, рассчитанные значения изотопных палеотемператур миоцена примерно на  $4^\circ$  ниже современных среднеавгустовских  $T$  поверхности океана в местах отбора проб.

Данные, полученные на североамериканском континенте (по флоре, характеру отложений) свидетельствуют о том, что в районах отбора проб в миоцене, наоборот, должно было быть теплее, чем ныне. Это расхождение Эмилиани объясняет воздействием ряда факторов: иным характером Флоридского течения, вероятной связью с Тихим океаном, возможным смещением полюсов.

Более определенны результаты, полученные по разрезу скважины, пробуренной в Карибском море близ о. Ямайки. Здесь по пелагическим фораминиферам установлено снижение  $T$  примерно на  $6^\circ$  с олигоцена к позднему плиоцену — плейстоцену (Bolli et al., 1968). По донным фораминиферам восточной части экваториальной Пацифики как будто бы намечается снижение температуры с олигоцена к плиоцену (Emiliani, Edwards, 1953; Emiliani, 1954) (табл. 23).

Так как температуры абиссальных вод океанов на всех широтах определяются температурой поверхностных вод полярных

Таблица 23

Кайнозойские среднегодовые температуры придонных вод тропической части Тихого океана, определенные по бентосным фораминиферам По Эмилиани (Emiliani, 1954, стр. 853)

№ колонок	Место взятия пробы	Глубина, (м)	Возраст	Средние температуры (°C)
58	С. ш. 6°44', з. д. 129°28'	4440	Верхний плиоцен	2,2±0,5
57	С. ш. 8°25', з. д. 128°48'	4607	Нижний — средний миоцен	7,0±0,5
53	С. ш. 15°34', з. д. 127°11'	4725	Средний олигоцен	10,4±0,5

областей, то полученные данные должны отражать соответствующее снижение температур поверхностных вод в высоких широтах.

Эмилиани (1961а, б, 1966б) полагает, что определенное по фораминиферам глубоководных осадков снижение  $T$  в течение кайнозоя началось раньше, еще в конце мелового периода. По его мнению, в высоких широтах в конце позднемеловой эпохи поверхностные температуры были порядка  $14^{\circ}$  (подобные значения, рассчитанные по  $O^{18}/O^{16}$  ростров белемнитов Сибири и Аляски, приводит Эпштейн, 1959). Следовательно, с конца мезозоя поверхностные  $T$  океанических вод в высоких широтах (и соответственно абиссальных вод открытых океанов в низких широтах) понизились с  $14^{\circ}$  до  $2^{\circ}$ , т. е. на  $12^{\circ}$ . Этот вывод оспаривается многими исследователями (см. главу IX).

Дуглас и Савин (Douglas, Savin, 1971) подвергли изотопному палеотемпературному анализу пробы кайнозойских планктонных фораминифер, полученные при бурении в Тихом океане. Были исследованы пробы, происходящие из трех районов: подводного хребта Шатского ( $32^{\circ}$  с. ш.), участка к западу от Гавайских островов ( $19^{\circ}$  с. ш.) и Каролинского подводного хребта ( $9^{\circ}$  с. ш.). Как указывают авторы, температурные изменения в течение кайнозоя на акватории северо-западной части Тихого океана принципиально были такими же, как и на юго-западе океана (Dorman, 1966; Devereux, 1967в). В целом регистрируется понижение  $T$  в течение кайнозоя. Так, в районе хребта Шатского регистрируемые значения  $T$  для палеоцена  $19-21^{\circ}$ , а для плиоцена  $10-12^{\circ}$ .

#### ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ

Изотопные палеотемпературы — это температуры воды морей прошлого. Они имеют весьма большое значение при реконструкции древних климатов. Но ставить знак равенства между палеотемпературами и палеоклиматами, конечно, нельзя. Дюрхэм (Durham, 1959) совершенно прав, отмечая, что палеоклиматические интерпретации часто сводятся лишь к палеотемпературному

анализу морской фауны, тогда как палеоклиматология должна изучать изменение в пространстве и во времени всех других слагающих климата. В работах ряда авторов намечается тенденция придавать изотопным определениям исключительное значение для широких палеоклиматических построений. Между тем, даже после устранения затруднений, возникающих ныне при интерпретации получаемых изотопных цифр (прежде всего, после устранения влияния водного фона), и получения массовых изотопных определений на обширных площадях и для какого-то интервала времени только по изотопным определениям нельзя будет составить полное представление о палеоклимате этого интервала. Необходимо также иметь в виду, что реальные температуры далеко не всегда прямо и непосредственно отражают климатическую зональность. Например, у противоположных берегов одного и того же моря, лежащего в пределах одного климатического пояса, температуры воды могут различаться, вследствие влияния течений различной температуры или в результате отличий в характере вертикальной циркуляции. Полную картину древнего климата можно получить лишь при всестороннем анализе всех палеоклиматических индикаторов (особенностей осадконакопления и фауны в морских бассейнах, характера выветривания, осадконакопления, флоры и фауны на суше и т. п.), среди которых палеотемпературам принадлежит далеко не последнее место.

Н. С. Шатский (1955) отмечал, что геологам важно знать конкретные климатические условия прошлого, «хотя бы порядок величин». Изотопная палеотермометрия предоставляет возможность получить конкретную информацию об одном из важнейших параметров палеоклимата — температуре воды древних морей.

Сообщенные в настоящей главе сведения следует понимать именно с учетом приведенных замечаний. В настоящее время мы располагаем данными о температурах обитания некоторых морских организмов (которые можно истолковать либо как среднесезонные — летние, либо как среднегодовые температуры среды) в пределах некоторых регионов в течение некоторых эпох геологического прошлого. По белемнитам получены температуры тех слоев воды, которые они населяли в юрских и меловых бассейнах различных районов мира; поверхностные температуры этих бассейнов были на несколько градусов выше белемнитовых температур. Двустворки позднего мела и кайнозоя, как правило, позволяют оценить летние температуры мелководных зон моря. Изотопные данные либо подтверждают уже существующие представления о палеоклимате (таковы данные Лоуенштама о раннепермских температурах Австралии), либо значительно расширяют и дополняют эти представления (например, данные Эмилиани и других исследователей о четвертичных температурах океанов).

Метод изотопной палеотермометрии подтверждает в общем давно известные представления о необычайной ширине теплых поясов

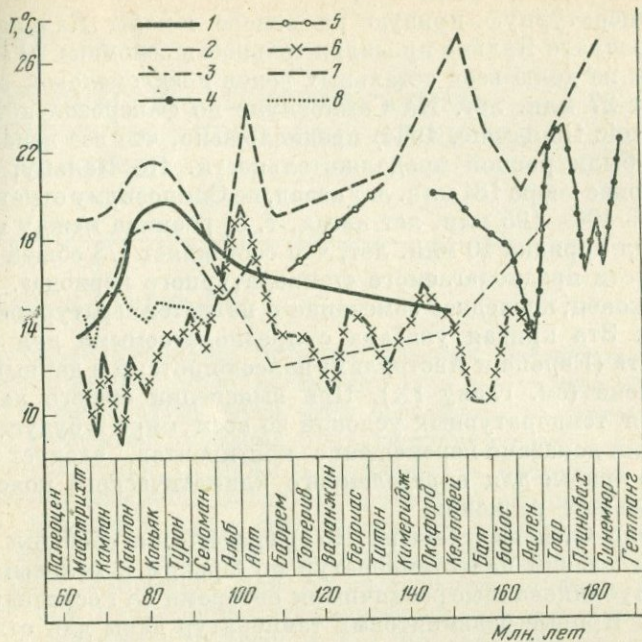
в мезозое, но кроме того дает оценку порядка температур вод бассейнов этих поясов.

Крайне важное место в исторической палеоклиматологии принадлежит выяснению изменения климата в ходе геологического времени. Метод изотопной палеотермометрии предоставляет важные сведения об изменении температуры воды морей геологического прошлого.

В настоящее время мы располагаем некоторыми данными об изменении температурных условий морей в течение отдельных интервалов мезозоя и кайнозоя. Эти данные изложены на предыдущих страницах главы. Так как цифры палеотемператур для отдельных интервалов были рассчитаны на основании изучения изотопного состава кислорода скелетных остатков различных организмов, обитавших в различных условиях и в разных палеогеографических (палеоклиматических) областях, то построение общей палеотемпературной кривой пока еще невозможно. Данные по отдельным интервалам свидетельствуют об ощутимых колебаниях температурных условий, несомненно, отражавших климатические изменения.

Эмилиани (Emiliani, 1966b) полагает, что за последние 150 млн. лет, т. е. с поздней юры, средняя температура земной поверхности понизилась на 5—10°, вследствие уменьшения солнечной радиации. Возможно, эти 150 млн. лет составляют часть последнего крупного климатического цикла. Существование таких циклов предполагается многими исследователями (Синицын, 1967; Шейнманн, 1963 и другие авторы).

По-видимому, общая тенденция изменения температуры, предполагаемая Эмилиани, верна. Она особенно отчетливо проявлялась в течение кайнозоя. Но на фоне этого направленного изменения происходили колебания температур, о которых говорилось выше. Возможно, они были периодическими. Однако предлагаемая Дорманом (Dorman, 1968, см. фиг. 51) периодичность сомнительна. Сомнения в реальности палеотемпературной кривой Дормана вызваны прежде всего тем, что положенные в ее основу материалы — различные органические остатки — принадлежат различным палеобиогеографическим (и, следовательно, палеоклиматическим) областям. Между тем даже представители одной и той же группы (например, белемнитиды) населяли различные палеобиогеографические области. Необходимый палеоэкологический и палеобиогеографический анализ обобщаемого материала (Дорман учел результаты 893 измерений изотопных палеотемператур, полученные в различных лабораториях) отсутствует. Поэтому распространять полученные на ограниченной площади и на ограниченном материале закономерности на весь мир вряд ли возможно. Здесь уместно привести совершенно верное высказывание Л. Б. Рухина (1959, стр. 338): «...понять особенности древнего климата невозможно без изучения данных палеогеографии». По Дорману, периодичность колебаний палеотемператур 30 млн. лет. Он наме-



Ф и г. 54. Палеотемпературы, определенные по  $\delta O^{18}$  ростров юрских и меловых белемнитов различных районов мира. По Стевенсу (Stevens, 1971, фиг. 1)

Минимальные значения изотопных палеотемператур: 1 — Новая Зеландия, 2 — Австралия и Новая Гвинея, 3 — Западная Европа, 4 — ФРГ, 5 — Франция, 6 — Европейская часть СССР. Средние значения изотопных палеотемператур: 7 — Европа, 8 — СССР. Шкала абсолютного времени по «Phanerozoic time-scale» (1964). Для Новой Зеландии новые данные; для остальных районов использованы данные различных авторов (см. фиг. 51)

чает следующие максимумы палеотемператур (млн. лет назад): 25, 85, 115, 145, 175. Максимум на отметке 55 млн. лет назад не выявлен из-за отсутствия данных (это ранний кайнозой). Экстраполяция позволяет предполагать существование максимумов 205, 235, 265 млн. лет назад, а также предсказать очередной максимум через 5 млн. лет. Такая идеально закономерная периодичность возможна, но имеющимися данным она вряд ли доказывается. Прежде всего возможны некоторые различия в абсолютных значениях изотопных палеотемператур, определяемых различными лабораториями. Стратиграфическая корреляция обобщаемых материалов, происходящих из удаленных друг от друга регионов и принадлежащих различным авторам, не всегда может быть осуществлена с необходимой детальностью. Абсолютная продолжительность подразделений геохронологической шкалы по различным источникам различна. Следовательно, и абсолютная продолжительность интервалов между соседними пиками палеотемпературной кривой может быть оценена различно. Дорман строит

свою температурную кривую на основе шкалы Кальпа (Kulp, 1961). По шкале Кальпа продолжительность сеномана 20 млн. лет, тогда как на долю всех остальных веков поздне меловой эпохи он оставляет 27 млн. лет. На Симпозиуме по фанерозойской шкале (Phanerozoic time-scale, 1964) предположено, что все века позднего мела были равной продолжительности. По Кальпу, отметка рубежа триас—юра 181 млн. лет назад, по Симпозиуму отметка этого рубежа — 190—195 млн. лет назад, т. е. разница между цифрами двух шкал порядка 10 млн. лет, что составляет  $\frac{1}{3}$  общей продолжительности предполагаемого «температурного периода».

И, наконец, последнее замечание о палеотемпературной кривой Дормана. Эта кривая увязана с предполагаемыми для данного континента (Европа и Австралия) палеоширотами в данный интервал времени (см. главу IX). При выяснении общего характера изменения температурных условий во всем мире в будущем, очевидно, если доказано перемещение континентов, следует строить подобные кривые для определенного климатического пояса, а не для отдельных регионов.

Недавно Стевенс (Stevens, 1971) графически обобщил результаты определений палеотемператур по юрским и меловым белемнитам, опубликованные различными авторами за последние 15 лет (фиг. 54). Кривые белемнитовых температур даны для отдельных регионов мира. Стевенс, предполагая, что высокие значения рассчитанных палеотемператур могут являться следствием вторичного изотопного обмена (см. стр. 118), строит кривые только по минимальным значениям изотопных температур. Ось абсолютного времени на графиках Стевенса нанесена по материалам Симпозиума по фанерозойской шкале. Поэтому, если сопоставить фиг. 51 и фиг. 54, то окажется, что альбский максимум, предполагаемый Дорманом на абсолютной отметке 115 млн. лет, по Стевенсу, имеет абсолютную отметку 100—105 млн. лет.

## ИЗОТОПНЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И БИОЛОГИИ

---

### ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Некоторые проблемы истории древних бассейнов получают совершенно неожиданное освещение при получении конкретных данных о температуре воды этих бассейнов. К числу подобных проблем относятся проблема происхождения глубоководной фауны и определение глубины накопления в бассейнах прошлого карбонатных осадков. Палеотемпературный анализ может предоставить дополнительную информацию (а иногда, быть может, и основную) при решении некоторых частных палеогеографических задач (например, при реконструкции глубины бассейна), а также при проведении стратиграфических исследований. При этом напрашивается вопрос: а как же увязываются результаты палеотемпературных определений с материалами палеомагнитных исследований, с данными мобилизма, с представлениями о перемещении полюсов? Именно с рассмотрения этого вопроса мы начинаем главу.

### ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И ГИПОТЕЗЫ ДРЕЙФА КОНТИНЕНТОВ И ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ПОЛЮСОВ

Критерием достоверности как мобилистских моделей, так и построений, предполагающих перемещение полюсов, являются достоверные реконструкции древних климатов и прежде всего палеоклиматической зональности. Достоверность палеоклиматических реконструкций в свою очередь зависит от того, как обеспечена расшифровка характера изменения во времени и в пространстве в с е х климатических факторов. Температура древних морей является одним из таких факторов. Только одни палеотемпературные определения, взятые в отрыве от других палеоклиматических показателей, не могут быть использованы для оценки противоречивых данных о континентальном дрейфе и движении полюсов. Мы не можем полностью согласиться с утверждением Лоуенштама (Lowenstam, 1964<sub>a</sub>), что палеотемпературные данные имеют независимое значение при установлении положения географических полюсов и континентов. Независимое значение имеют палеоклиматические данные в целом. Что же касается палеотемпературного

анализа, то он может предоставить ценную информацию о температурной зональности, соответствующей климатической, лишь после выявления вертикальной зональности и пространственного смещения изотерм, прежде всего вследствие действия течений.

Примером того, как одни только данные измерения изотопных палеотемператур могут быть применены для мобилистских интерпретаций, являются ранние работы Боуэна (Bowen, 1961а, г, 1962б, 1963а, б). На том основании, что для кимериджа Индии получены более низкие температуры ( $18,5^\circ$ ), чем для мела, он допускал перемещение Индии с юга на север в течение мезозоя (1961г). Основываясь на приведенных выше (см. главу VIII) палеотемпературных данных по Аргентине, Боуэн предполагал, что Южная Америка в течение юрского и мелового периодов перемещалась к северу в пределы тропического пояса, а в четвертичном периоде вновь переместилась к югу (1963а). Единичные палеотемпературные цифры позволили ему разместить в мезозое Новую Гвинею в районе не очень удаленном от Южного полюса (1962б). Опираясь на результаты немногих палеотемпературных определений по юрским и меловым белемнитам Австралии, Боуэн рисует довольно сложную картину движения этого континента в мезозое (1961а). В юрском периоде Северный полюс располагался в пределах Восточной Азии, а в меловом периоде — в районе Берингова пролива (1961г). Цифры изотопных палеотемператур по аптским белемнитам Мозамбика, как считал Боуэн несколько позже (1963б), подтверждают те палеомагнитные данные, согласно которым Северный полюс в меловом периоде находился в районе п-ова Сьюард (северо-западная Аляска).

В обобщающем труде Боуэна (Bowen, 1966) подобные прямые попытки сопоставления результатов изотопных палеотемпературных определений с палеомагнитными данными отсутствуют. Конечно, не истолкованные палеоклиматически (к тому же единичные и разрозненные) подобные определения не могут служить серьезной основой для выводов о перемещении полюсов и дрейфе континентов.

Лоуэнштам (Lowenstam, 1964<sub>а</sub>) крайне осторожен при сопоставлении палеотемпературных и палеомагнитных данных по пермью Австралии. Позднеартинские Т по брахиоподам группы Нунканба близки современным среднегодовым температурам воды Индийского океана близ района сбора материала (см. главу VIII). Поэтому можно было бы полагать, что Австралия в ранней перми занимала свое современное географическое положение. Однако по палеомагнитным данным Австралия располагалась южнее. Район сбора материала по этим данным находился примерно посередине между полюсом и экватором. Температуры поверхностных вод океана порядка  $24-26^\circ$  на подобных широтах вполне возможны для таких эпох как позднемеловая. Но в данном случае речь идет о раннепермской эпохе. Между временем накопления отложений группы Нунканба (артинский ярус) и сакмарским оле-

денением, по оценке Лоуенштама, прошло всего около 5 млн. лет. В течение такого короткого отрезка времени температура океанов, теплоемкость которых огромна, не могла так резко измениться. Лоуенштам не склонен также связывать резкие изменения в значениях сакмарских (порядка  $8^{\circ}$ ) и артинских температур (порядка  $24-26^{\circ}$ ) с дрейфом. По его мнению, нет оснований приписывать какого-либо значения видимому соответствию высоких  $T$  для брахиопод группы Нунканба положению Австралии по палеомагнитным данным.

Палеомагнитные данные по мезозою и кайнозою очень разноречивы. Весьма велик разброс точек положения магнитного полюса, определенных даже по материалам только одного региона, например для Сибири (Гольберт и др., 1968). Суммирование палеомагнитных данных, а также данных о простирации растительных зон на суше и о зоогеографической зональности в море позволяет наметить положение полюса в юре и раннем мелу в районе Крайнего Северо-Востока СССР; в поздне меловую эпоху полюс, очевидно, уже сместился в Арктический бассейн (Гольберт и др., 1968). Имеющиеся изотопные определения палеотемператур для юры и раннего мела в целом не противоречат упомянутому положению полюса.

Субширотное распространение верхнемеловых белемнитов (Найдин, 1954), а также имеющиеся данные о положении поясов осадконакопления как в море, так и на суше, о простирации палеоботанических зон, все палеогеографические материалы свидетельствуют о расположении климатических зон в поздне меловую эпоху в пределах Евразии близком к современному (Шатский, 1955; Синицын, 1966, 1967 и работы многих других авторов). Это в свою очередь определяет нахождение Северного полюса в позднем мелу в пункте, находящемся где-то недалеко от его нынешнего положения. Простирация поясов глауконитизации в позднем мелу, как отмечает Н. С. Шатский (1955), свидетельствует о возможном смещении Северного полюса не более чем на  $5^{\circ}$ . Цифры изотопных палеотемператур позднего мела Русской платформы и ее обрамления укладываются в намечаемую по литологическим и палеонтологическим данным зональность.

Лоуенштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1959; Lowenstam, 1964<sub>a</sub>), располагавшие данными палеотемпературных измерений для некоторых веков мелового периода по двум и более континентам, также пришли к выводу, что положение полюсов в поздне меловую эпоху мало отличалось от современного. Это заключение в целом согласуется с палеомагнитными результатами. Так, по Ранкорну (Runcorn, 1956), Северный полюс в меловом периоде располагался на расстоянии  $16^{\circ}$  от современного географического полюса, а по Коксу и Доллу (Cox, Doell, 1960), — всего лишь на  $10^{\circ}$ .

Австралийские авторы (Dorman, 1968; Irving, 1964), признающие значительные перемещения континентальных блоков в мезо-

зое и кайнозой, предлагают для получения сопоставимых значений палеотемператур учитывать палеошироты. Действительно, если дрейф континентов был, то температурная кривая, построенная по образцам какого-то региона, не представляет изменение во времени температуры воды определенного климатического пояса, а отражает перемещение континентального блока в пределах различных поясов. Дорман (1968) на своих температурных графиках для мезо-кайнозоя Европы и Австралии (см. фиг. 51) наносит заимствованные у Ирвинга (1964) значения палеоширот Парижа (ныне 48,5° с. ш.) и Канберры (ныне 35° ю. ш.) в различные эпохи мезозоя и кайнозоя.

По Стевенсу (Stevens, 1967), данные изотопных палеотемпературных определений, а также палеобиогеографические материалы по юре Южного полушария противоречат палеомагнитным реконструкциям. В частности, по его мнению, в юрском периоде Новая Зеландия находилась в средних широтах с умеренно-теплым климатом, а не в высоких широтах, как это предполагается упомянутыми реконструкциями. Одно из доказательств нахождения Новой Зеландии и южных материков (Австралии и др.) в юрском периоде на достаточном удалении от Южного полюса он видит в отсутствии на них следов австралийской (антибореальной) фауны. В меловом периоде, как показывают имеющиеся фаунистические материалы, Новая Зеландия и Австралия находились в пределах Австралийской палеобиогеографической области с умеренно-холодным климатом (Stevens, 1971). Эти материалы, а также данные изотопных палеотемпературных определений (в частности, низкие значения палеотемператур порядка 12—16° по белемнитам апта и альба Австралии—Dorman, Gill, 19596) свидетельствуют, как полагает Стевенс (Stevens, 1971), о перемещении в меловом периоде континентальных блоков Южного полушария в южном направлении.

Основываясь на палеомагнитных материалах, Ирвинг (Irving, 1964) предполагает несколько иное, чем ныне, взаимное расположение Северной Америки и Европы в поздне меловой эпохе. Имеющиеся значения палеотемператур (Ирвинг использует данные американских авторов по белемнитам) по обоим континентам примерно одного порядка: соответственно 14—24° С и 16—23° С, хотя европейский район сбора материала по широте расположен примерно на 20° севернее, а в целом оба района располагаются в интервале 30—60° с. ш. современных широт. Но если эти значения привести к поздне меловым палеоширотам, то тогда они расположатся более компактно в интервале 30—40° с. ш. (фиг. 55). Белемнитовые температуры позднего мела Австралии, как отмечает Ирвинг, очень низки для современной широты района сбора ростров (20—30° с. ш.). Но если учесть палеошироты, то эти значения попадут в интервал более высоких широт порядка 60° ю. ш., в пределах которого они вполне реальны (фиг. 55).

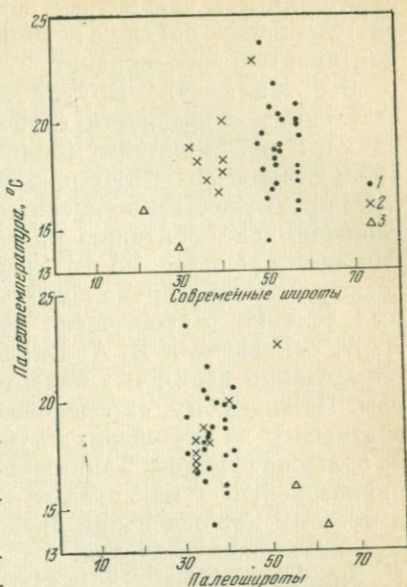
Различия кайнозойских температурных кривых Северного полушария, с одной стороны, Австралии и Новой Зеландии, с дру-

гой, Шварцбах (Schwarzbach, 1968) связывает с дрейфом континентов. Если в Европе и Северной Америке температуры постепенно понижались с начала кайнозоя, то в Австралии и Новой Зеландии максимальные температуры были в середине кайнозоя (Веу, Maxwell, 1968; Devereux, 1967a, б, 1968). По мнению Шварцбаха, снижение температур в кайнозое — тенденция глобального масштаба, и искажение этой картины новозеландскими и австралийскими данными обусловлено перемещением южных континентальных блоков, особенно интенсивно проходившим именно в кайнозое.

Приведенные построения Ирвинга, Дормана, Стевенса и Шварцбаха, несомненно, весьма интересны. Не приходится сомневаться в их необходимости. Однако подобные построения следует проводить с большой осторожностью. Прежде всего мы еще раз подчеркнем необходимость всесторонней палеоклиматической и палеобиогеографической интерпретации получаемых изотопных цифр. Так, например, нет необходимости уравнивать палеошироты Северной Америки и Европы, как это предлагает Ирвинг, а объяснить широтные различия белемнитовых температур по обе стороны Атлантики действием «Палеогольфстрима» Рёмера. Степень точности стратиграфической привязки должна быть высокой при этих построениях. Дорман отмечает, что эта точность пока еще невелика. Наконец, количественно данных палеотемпературных определений еще очень мало, и поэтому при их «глобальной интерпретации» возможны различного рода случайности.

### ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЛУБОКОВОДНОЙ ФАУНЫ

Бруун (Bruun, 1956), основываясь на данных Эмилиани и Эдвардса о значительном снижении донных температур океанов в течение кайнозоя (см. главу VIII), пришел к заключению, что подобное снижение  $T$  должно было привести к гибели абиссальной и ультраабиссальной (гадальной) фауны; лишь относительно



Ф и г. 55. Позднемиеловые (маастрихтские) температуры, отнесенные к современным широтам и к палеоширотам По Ирвингу (Irving, 1964, фиг. 9. 69)

1,2 — для Европы и Северной Америки — с.ш., 3 — для Австралии — ю.ш.

эвритермные и эврибатные виды могли выжить; только в четвертичном периоде большие глубины вновь были заселены обитателями континентального склона.

Это заключение Бруна противоречит существующим представлениям о древности глубоководной фауны. По Л. А. Зенкевичу и Я. А. Бирштейну (Зенкевич и Бирштейн, 1955; Бирштейн, 1959; Zenkevitch, Birstein, 1960), глубоководная фауна представлена преимущественно древними примитивными формами, приспособившимися к обитанию на абиссали в весьма отдаленном геологическом прошлом. По их мнению, на больших глубинах геологически длительное время должны были существовать очень стабильные условия (в том числе и температурные). Это заставляет Л. А. Зенкевича и Я. А. Бирштейна усомниться в достоверности определения изотопных палеотемператур по донным фораминиферам. По-видимому, определения произведены по раковинам форм, обитавших на небольших глубинах, которые затем были снесены на большие глубины. Таким образом, эти раковины регистрировали кайнозойские  $T$  мелководья, но не глубоководных зон океанов, и поэтому нет оснований предполагать понижение  $T$  абиссальных вод в течение кайнозоя.

Эмилиани (1956б, 1961а и др.) не согласен с Л. А. Зенкевичем, Я. А. Бирштейном и некоторыми другими исследователями, которые подвергают сомнению тщательность отбора исследованного им материала. Еще до Зенкевича и Бирштейна Бенди (Bandy, 1956) предположил, что в пробах Эмилиани были смешаны фораминиферы различного возраста и обитавшие на различных глубинах. По утверждению Эмилиани перенос пустых раковин фораминифер исключен. Кроме того, он еще раз подчеркивает, что абиссальные температуры не могли оставаться постоянными в ходе геологического времени, ибо они зависят от температуры поверхностных вод в высоких широтах. Ныне поверхностные воды высоких широт — холодные и плотные — опускаются и перемещаются по дну в сторону экваториального пояса. В геологическом прошлом колебания температуры поверхностных вод океанов в полярных областях несомненны, и если при этом океаническая циркуляция была такой же, то это означает, что изменения  $T$  донных вод следовали за температурными колебаниями полярных поверхностных вод.

Шварцбах (Schwarzbach, 1961, 1968) не отрицает возможности намеченного Эмилиани (1954, 1956б, 1961а,б и др.) понижения донных вод экваториальной части Тихого океана. Это изменение отражает характерное для всей планеты похолодание климата в течение кайнозоя.

Предполагая, что в меловом периоде океаническая циркуляция была такой же, как ныне, Лоуэнштам и Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1959; Lowenstam, 1964а) оценивают  $T$  донных вод меловых океанов на основе результатов определения палеотемператур поверхностных вод высоких широт. Имеются цифры белемнитовых

температур порядка 16—17° для середины позднего мела (вероятно, для сантона) района Восточной Гренландии, расположенного севернее 70° с. ш. Путем экстраполяции рассчитаны поверхностные температуры высоких широт: для альбского века 15°, для сеномана 10° и для раннего маастрихта 14°. Присоединяя к этим цифрам данные Эмилиани (олигоцен 10,4°, миоцен 7°), Лоуенштам и Эпштейн приходят к выводу, что снижение донных температур происходило с середины позднего мела, т. е. на протяжении примерно 80 млн. лет, от 16—17° до в среднем 1,5° в настоящее время. Эмилиани (1961а,б) присоединяется к этому заключению. По его расчетам, учитывающим возможно повышенную концентрацию  $O^{18}$  в позднемеловых океанах (см. подраздел «Поправки на колебания водного фона. Другие поправки», глава V), за последние 75 млн. лет температура донных вод океанов понизилась на 12°.

Существование значительно более теплых условий, по сравнению с нынешними, в пределах Арктического бассейна на протяжении мезозоя не вызывает никаких сомнений и подтверждается разнообразными геологическими и палеонтологическими материалами (в их числе и данные изотопных исследований; см. главу VIII). Н. С. Шатский (1955) еще до палеотемпературных определений на основе результатов анализа размещения поясов глауконитизации предположил, что в позднемеловую эпоху летняя температура поверхностных вод в Арктике у Полярного круга была не ниже 15°.

Если верны предположения о неизменности характера океанической циркуляции в мезо-кайнозойе, то это означает, что донные Т океанов в прошлом действительно были значительно выше современных, и абиссальная фауна вряд ли могла перенести подобные существенные изменения температуры. Этот вывод не зависит от степени достоверности произведенного Эмилиани непосредственного измерения донных температур Тихого океана. Вероятно, следует усомниться в справедливости предположения о сохранении современного плана океанической циркуляции в далеком прошлом. Подобные сомнения высказываются рядом авторов (Stevens, 1967). Следовательно, возможно, что различные части древних океанов могли иметь различные донные температуры, причем в пределах некоторых участков низкие температуры сохранялись неизменными весьма длительно.

В посмертно опубликованной статье Л. А. Зенкевич (1970) высказывает предположение о дифференцированном возрасте фауны различных глубин: если донная фауна шельфовых морей (и частично батиали) возникла в далеком докембрии, то формирование основной абиссальной фауны, вероятно, происходило в палеозое и мезозое, а ультраабиссальной — в кайнозое. Как видно, это предположение вполне может быть увязано с представлениями о существенных изменениях донных температур в ходе геологического времени.

## ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И ГЛУБИНА НАКОПЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ

Ниже нескольких сотен метров вода современных океанов недонасыщена  $\text{CaCO}_3$ . Степень недонасыщения и соответственно интенсивность растворения возрастают с глубиной. По Петерзону (Peterson, 1966), в Тихом океане растворимость особенно резко возрастает ниже изобаты 3700 м.

В литературе глубина, ниже которой скорость растворения карбонатов превышает темп их накопления, получила название критической, или компенсационной. Положение «снежной линии» — так образно Силлэн (Sillén, 1967) назвал изобату, ниже которой карбонаты встречаются редко, вследствие их растворения — контролируется региональными условиями (Ляхин, 1968; Berger, 1967, 1970, работы других авторов). В центральной части Тихого океана «снежная линия» располагается в среднем на глубине 4500 м (Bramlette, 1961); среднее ее положение для всех океанов оценивается цифрой 4700 м (Revelle, Fairbridge, 1957). Хадзон (Hudson, 1967) определяет ее отдельно для кальцита (4500 м в Тихом океане и немного глубже в Атлантике) и арагонита (3500 м).

Так как растворимость карбонатов уменьшается с повышением  $T$ , то следует ожидать, что в мезозойских и кайнозойских океанах, донные воды которых были более теплыми, чем в современных океанах (см. выше) критическая глубина должна была располагаться ниже нынешнего ее положения (Bramlette, 1958; Riedel, Funnell, 1964; Heath, 1969). По Брамлетту (1958), при донной  $T$  12° «снежная линия» должна была в начале кайнозоя располагаться примерно на глубине 6700 м. Тодд и Лоу (Todd, Low, 1964) подтверждают это предположение. Они описали переполненные планктонными фораминиферами сеноманские известняки, куски которых были подняты с северного склона впадины Пуэрто-Рико с глубины 5760—6300 м. По их заключению, сеноманские известковистые илы накапливались на таких же глубинах, которые существуют ныне во впадине Пуэрто-Рико.

По Риделю и Фаннелу (Riedel, Funnell, 1964), критическая глубина в Тихом океане в течение кайнозоя существенно не изменялась, за исключением олигоцена, когда она могла снизиться до 5100 м в экваториальной части океана. По Хизу (Heath, 1969), для экваториальной Пацифики положение критической глубины определялось примерно изобатой 5200 м в олигоцене (30—35 млн. лет назад), а затем эта глубина постепенно уменьшалась, что было обусловлено (по крайней мере, частично) понижением донных температур океана. Как замечает Хиз, его выводы согласуются с представлениями Эмилиани о понижении донных температур экваториальной части Тихого океана, начиная с олигоцена.

Знание воздействия эффекта растворения  $\text{CaCO}_3$  в прошлом имеет громадное значение при стратиграфической интерпретации материалов глубоководного бурения (Maxwell et al., 1970).

Максвелл и его коллеги подчеркивают, что вопрос о понижении критической глубины в более теплых океанах прошлого является дискуссионным. В частности, по их мнению, приведенная выше цифра в 6700 м, рассчитанная Брамлеттом, вероятно, слишком высока. Но они также не согласны с подсчетами Гадзона (Hudson, 1967), по которым в более теплых позднемиоценовых морях Европы критическая глубина растворения карбонатов была меньшей, по сравнению с современными океанами.

## ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ СТРАТИГРАФИИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ

Решение стратиграфических задач. Возможность применения палеотемпературных данных в стратиграфии отмечалась некоторыми авторами (Найдин, 1958; Devereux, 1967в). Как расчленение отдельных разрезов, так и их сопоставление можно провести на основании данных определения изотопных палеотемператур в образцах, послойно отобранных в этих разрезах. Так, например, нижнемаастрихтские отложения могут быть выделены и прослежены на Русской платформе по более низким значениям белемнитовых температур по сравнению с температурами, определенными для подстилающих и покрывающих слоев.

Палеотемпературные данные, доставляемые как методом изотопной палеотермометрии (Эмилиани), так и микропалеонтологическим анализом (Эриксон и его коллеги), позволяют произвести сопоставление колонок четвертичных осадков Атлантического океана и Карибского моря.

При стратиграфических исследованиях можно использовать данные измерения  $\delta O^{18}$  без пересчета на палеотемпературы, т. е. можно расчленять и сопоставлять разрезы отложений, сформировавшихся в бассейнах различной солености и, следовательно, обладавших различным водным фоном. Подобным же образом, как свидетельствуют приводимые в следующем подразделе данные об изотопном составе кислорода льдов, представляется возможным параллелизовать разрезы толщ материковых льдов и колонок глубоководных осадков.

Кукла (Kukla, 1969) коррелирует установленные им в разрезах лёссовых толщ Центральной Европы циклические серии с выделяемыми различными методами (построением изотопных палеотемпературных кривых, по графикам количественного распределения отдельных видов фораминифер, по содержанию карбонатов в осадках) в колонках донных осадков океанов подразделениями.

Определение глубины бассейнов. Задача сводится к установлению глубины на основе изменения температуры с глубиной: чем выше  $T$ , тем меньше глубина и наоборот.

По планктонным фораминиферам, естественно, регистрируются более высокие значения  $T$ , чем по бентосным фораминиферам из того же местонахождения (Smith, Emiliani, 1968; Deve-

геих, 1967а,в). Чем больше глубина бассейна, тем больше разница  $T_{\text{планктон}} - T_{\text{бентос}}$ . Девере (1967в) оценивал относительные глубины некоторых кайнозойских бассейнов Новой Зеландии по величине разницы  $T_{\text{планктон}} - T_{\text{бентос}}$ . По изменению этой разницы в послыбно исследованных пробах можно составить представление о характере изменения глубины бассейнов, из отложений которых отобраны пробы.

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА МАТЕРИКОВЫХ ЛЬДОВ И ПРЕСНОВОДНЫХ КАРБОНАТОВ, КАК ПОКАЗАТЕЛЬ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Все приведенные в настоящей книге сведения о температурах и палеотемпературах получены по органическим карбонатам морского генезиса. В предыдущих главах неоднократно подчеркивалось, что надежные палеотемпературные данные можно получить лишь по материалу, происходящему из полносоленых бассейнов, изотопный состав кислорода которых соответствует  $\delta$  среднеокеанической воды. Для образцов из аномальных по солености бассейнов, в которых изотопный состав кислорода отличается от среднеокеанической воды, необходимо вводить сложные, не всегда точно рассчитанные поправки, что резко снижает достоверность получаемых результатов.

Пресноводные органические карбонаты. Тем более представляются непригодными для палеотемпературных определений пресноводные карбонаты. Пресноводные органические карбонаты отличаются существенно пониженной концентрацией  $O^{18}$  (Keith et al., 1964; Keith, Weber, 1964; Stuiver, 1970). Резкие и значительные (как во времени, так и в пространстве) вариации изотопного состава кислорода рек и озер, а также трудность выявления роли разнообразных факторов, определяющих эти вариации (географическое положение региона, величина испарения, характер атмосферных осадков и т. п.) до сих пор не позволяли произвести сколько-нибудь надежные определения температур и палеотемператур по пресноводным карбонатам. Однако некоторые пути подхода к проблеме оценки температур и палеотемператур по  $CaCO_3$  пресноводного происхождения уже имеются.

Вебер (Weber, 1964б) допускает, что в эпохи, когда на полюсах отсутствовали ледниковые покровы, отношение  $O^{18}/O^{16}$  в древних озерах было значительно более стабильным по сравнению с современным. Так как объем озер по сравнению с океанами невелик, то озерные воды, в отличие от океанических, существенно быстрее изменяют свою температуру в соответствии с климатическими колебаниями. Тем самым карбонаты древних озер следует рассматривать как весьма чувствительный климатический индикатор. По мнению Вебера, массовые определения  $\delta O^{18}$  по пресноводным карбонатам должны сгладить случайные, обуслов-

ленные местными причинами значения  $\delta$ , и в целом подобные определения могут дать представления о направленности палеотемпературных изменений.

Кейт и Вебер (Keith, Weber, 1964) опубликовали результаты определения  $\delta O^{18}$  в органогенных пресноводных известняках Северной Америки. Стратиграфический диапазон исследованного ими материала девон — четвертичная система (см. табл. 16). Вебер (Weber, 1964б) связывает наибольшие значения  $\delta$  с эпохами оледенения (карбон — пермь, четвертичный период) и полагает, что в целом колебания  $\delta$  по пресноводным известнякам отражают температурные колебания в больших озерах центра Северной Америки.

Стьювер (Stuiver, 1970), как и Вебер, рассматривает небольшие (сравнительно с океанами) озерные водоемы в качестве перспективных регистраторов палеотемператур. Он изучил изотопный состав O и C в колонках карбонатных осадков и в раковинах моллюсков ряда озер США (штаты Мэн, Нью-Йорк, Индиана и др.). Пока отсутствуют достоверные данные о накоплении пресноводными моллюсками  $O^{18}$  в изотопном равновесии с водой. Однако можно полагать, что подобное равновесие при определенных условиях может установиться (см. стр. 41). Допуская, что атмосферная циркуляция в течение последних 10—11 тысяч лет была относительно стабильной и, следовательно, отношение  $O^{18}/O^{16}$  атмосферных осадков изменялось незначительно, Стьювер подсчитывает для голоцена изменения  $\delta O^{18}$  в раковинах моллюсков и в осадках озер, обусловленные воздействием температурного фактора. Для начала голоцена определены наименьшие значения  $\delta$ . В интервале примерно от 8 000 до 5 000 лет тому назад, судя по  $O^{18}/O^{16}$ , среднегодовые температуры в северных районах США превышали современные примерно на  $2^\circ$  С. Начиная с 5 000 до 2500 лет тому назад, происходило постепенное понижение T, затем сменившееся весьма слабой тенденцией повышения T за последние 1500 лет. Полученная картина согласуется с палинологическими документами.

**Пещерные карбонаты.** Как известно, в поперечном сечении сталактиты и сталагмиты имеют отчетливо выраженное концентрическое строение, обусловленное периодичностью накопления  $CaCO_3$ . Недавно было показано (Fornaca-Rinaldi et al., 1968; Hendy, 1971; Hendy, Wilson, 1968; Duplessy et al., 1969, 1970б), что по пещерным карбонатам при определенных условиях (воздух в пещере неподвижен; отсутствует связь между фракционированием изотопов C и O; известен общий характер атмосферной циркуляции региона, ибо изотопный состав O растворов в значительной степени определяется изотопным составом атмосферных вод) можно определить, если не температуры, то по крайней мере тенденцию изменения T воздуха в пещерах. Дюплесси и другие (Duplessy et al., 1970б) по характеру отношения  $O^{18}/O^{16}$  в сталагмите из пещеры в Южной Франции ( $CaCO_3$  формировался в рисс — вюрмское межледниковье) определили медленное повышение температуры в интервале 130—120 тысяч лет назад, затем

примерно постоянные и относительно теплые условия, наконец, внезапное понижение  $T$  на абсолютном рубеже 97 тысяч лет назад. Колебания температур оцениваются  $4^{\circ}\text{C}$ . В другой статье Дюплесси и его коллеги (Duplessy et al., 1969) показали, что иногда устанавливается изотопное равновесие между кислородом кальцита спелеолитов (сталагмитов) и кислородом воды, из которой кальцит был осажден. Таким образом по  $\delta\text{O}^{18}$  кальцита и воды можно определить температуру осаждения. Хенди (Hendy, 1971) теоретически рассчитал то сочетание действия различных факторов (растворение  $\text{CaCO}_3$ , скорость накопления карбонатов, влажность воздуха пещеры и др.), при котором изотопный состав кислорода пещерных карбонатов аккумулируется в равновесии с изотопным составом кислорода воды. Хенди и Вилсон (Hendy, Wilson, 1968) по отношению  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  в сталактитах о. Северного (Новая Зеландия) нашли, что разность между современной температурой и температурой последнего оледенения составляет примерно  $6^{\circ}\text{C}$ .

**Материковые льды.** Дансгаард и его коллеги (Dansgaard et al., 1969) исследовали изотопный состав кислорода в керне льда скважины Кемп-Сенчури (Гренландия). Мощность исследованной толщи льда 1300 м; формировалась она в течение последних 100 тысяч лет. Так как концентрация  $\text{O}^{18}$  осадков определяется температурой их осаждения (уменьшение  $T$  ведет к уменьшению концентрации  $\text{O}^{18}$  снега и дождя), то изменение  $\delta$  по разрезу скважины должно соответствовать климатическим колебаниям того отрезка времени, в течение которого накопилась толщина льда. Лед из верхней части разреза характеризуется  $\delta = -29\text{‰}$ . Слои льда, накапливавшиеся в интервале от 10 до 70 тысяч лет назад (т. е. во время последнего оледенения), имеют значительно меньшую  $\delta$ : во время ледникового максимума (20—25 тысяч лет назад) средняя  $\delta$  была  $-41\text{‰}$ . Общая тенденция климатических изменений в течение последних 70—100 тысяч лет, документированная изотопами кислорода льдов Гренландии, в целом совпадает с климатическими кривыми, построенными по другим данным (в частности, с кривыми Эмилиани для Карибского моря). Дансгаард и другие (1969) полагают, что по изотопному составу материковых льдов можно получить более точные и более прямые климатологические данные, чем каким-либо иным методом. Кроме того, по сравнению с другими континентальными объектами, льды дают возможность составить представление о непрерывном развитии климатических условий.

Эпштейн и др. (Epstein et al., 1970) на основании изменения  $\delta$  льда в разрезе скважины, пробуренной у станции Бэрда в Антарктиде ( $80^{\circ} 01'$  с. ш.,  $119^{\circ} 31'$  з. д.; интервал глубин 99—2162 м; время 75 тыс. лет), подтверждают синхронность главных климатических изменений Северного и Южного полушарий. Средние  $T$  Антарктиды во время висконсинского оледенения, продолжавшегося с 75 до 11 тыс. лет назад, были, вероятно, на  $7-8^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в последледниковую эпоху. Для висконсина по  $\delta$  регистрируются три относительно теплые стадии.

Полученные изотопные данные имеют большое значение при палеогеографических построениях. Выяснение климатических условий прошлого, — как отмечал Л. Б. Рухин (1959), — одна из наиболее трудных проблем палеогеографии. Температура воды древних морей — важнейший параметр палеоклиматов. На некоторых листах «Атласа литолого-палеогеографических карт СССР» (1968) нанесены цифры палеотемператур. В дальнейшем на палеогеографических картах для отдельных зон и веков можно будет нанести не только отдельные точки, но и построить изотермы. Вполне очевидно, что для палеогеографических реконструкций необходим материал, с одной стороны, отобранный послойно в конкретных районах (это обеспечит получение сведений о колебаниях температур определенных районов во времени), а с другой стороны, собранный на обширной площади (это даст представление о характере изменения палеотемператур в пространстве). Исследуемые органические остатки должны быть точно определены систематически, надежно привязаны стратиграфически и палеобиогеографически, верно истолкованы палеоэкологически. Ощутимые результаты могут быть получены только при значительном расширении палеотемпературных исследований с использованием всех методов (по отношению  $O^{18}/O^{16}$ , по кальций-магниевому отношению и др.), при получении массовых определений значений палеотемператур.

Цифры конкретных температур, определенные по скелетным карбонатам как современных, так и ископаемых организмов, позволяют по-новому подойти к решению некоторых вопросов биологии и палеобиологии: о возрасте глубоководной фауны, о стадиях онтогенеза, о продолжительности жизни организмов. Палеотемпературы могут быть использованы при стратиграфических исследованиях, при выяснении некоторых особенностей накопления карбонатов в прошлом и т. д.

В работе не рассматривается обширная область применения для познания самых разнообразных процессов, происходящих и происходивших в прошлом на земном лике, данных определения изотопного состава кислорода без пересчета на температуры, что таким образом выходит за рамки собственно изотопной палеотермометрии. Упомянем лишь, что результаты определения

$\delta O^{18}$  могут быть использованы при изучении вертикального и горизонтального движения водных масс океанов и морей; при выяснении происхождения льдов и атмосферных осадков; при реконструкции фациальных условий накопления карбонатов (морские или континентальные; если морские, то в бассейне какой солености образовавшиеся и т. п.); при определении систематической принадлежности как современных, так и вымерших организмов и т. д.

Для получения надежных цифр палеотемператур, пригодных для широких палеогеографических построений, необходимо не только расширение палеотемпературных исследований, но и дальнейшее совершенствование метода изотопной палеотермометрии. Должны быть продолжены исследования: по установлению закономерностей изменения водного фона современных морей и океанов, а также бассейнов геологического прошлого; по определению особенностей накопления изотопов кислорода различными современными и ископаемыми организмами; по определению отношения  $O^{18}/O^{16}$  не только в карбонатах, но и в других кислородсодержащих минералах; по выявлению возможности установления палеотемператур по карбонатам, образовавшимся в опресненных и осолоненных бассейнах. Специальные исследования (спектрометрические, дифрактометрические и др.) должны быть проведены с целью изучения характера изменения первичного изотопного состава кислорода в процессе диагенеза: при превращении арагонита в кальцит, в результате окремнения, при доломитизации и т. д.

- Архангельский А. Д. Верхнемеловые отложения востока Европейской России. — Материалы для геологии России, 25. Пб., 1912.
- Архангельский А. Д. Верхнемеловые отложения Туркестана, вып. 1. — Труды Геолкома, новая серия, вып. 151. Пг., 1916.
- Атлас литолого-палеогеографических карт СССР под ред. А. П. Виноградова. 3. Изд-во АН СССР, 1968.
- Базикалова А. Я. Возраст и темп роста *Pecten yessoensis*. — Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук. Л., 1934, № 2—3.
- Базикалова А. Я. Некоторые данные о размножении гребешка (*Pecten yessoensis*). — Изв. Тихоокеанск. н.- и ин-та рыбного хозяйства и океанографии, 1950, 32, Владивосток.
- Байковская Т. Н. Верхнемеловые флоры Северной Азии и их связь с верхнемеловыми флорами Северной Америки. XX Congr. geol. intern. (Mexico, 1956). El sistema Cretácico, 2, 1959.
- Балабанова Т. Ф., Галеркина С. Г. и др. Фауны мезо-кайнозоя западной части Западно-Сибирской низменности. — Труды ВНИГРИ, 1959, вып. 140 (Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности).
- Бараш М. С. Экология планктонных фораминифер в северной части Атлантического океана и их значение для стратиграфических исследований. — Труды ин-та океанологии АН СССР, 1964, 65.
- Бараш М. С. Планктонные фораминиферы в осадках Северной Атлантики. Изд-во «Наука», 1970.
- Бараш М. С., Громова Т. С. Палеотемпературный анализ колопок по планктонным фораминиферам. — В сб. «Основные проблемы микропалеонтологии и органогенного осадконакопления в океанах и морях», изд-во «Наука», 1969.
- Барсков И. С. О строении ростров белемнитид. — Палеонт. ж., 1970, № 4.
- Берлин Т. С., Киприкова Е. Л., Найдин Д. П., Полякова И. Д., Сакс В. Н., Теис Р. В., Хабаков А. В. Некоторые проблемы палеотемпературного анализа (по рострам белемнитов). — Геология и геофизика, 1970, № 4, Новосибирск.
- Берлин Т. С., Найдин Д. П., Сакс В. Н., Теис Р. В., Хабаков А. В. Климаты в юрском и меловом периодах на Севере СССР по палеотемпературным определениям. — Геология и геофизика, 1966, № 10, Новосибирск.
- Берлин Т. С., Пастернак С. И., Хабаков А. В. Определение температур по отношению кальция к магнию в кальците позднемеловых ископаемых Вольно-Подольской плиты и Львовской мульды. — Геохимия, 1968, № 9.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Химико-аналитическое определение отношения кальция и магния в рострах белемнитид как метод оценки температур среды обитания в морях мелового периода СССР. — Геохимия, 1966а, № 11.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. К вопросу о минералогическом составе ростров верхнемеловых белемнитов. — Геохимия, 1966б, № 12.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Результаты определения палеотемператур по белемнитам кальций-магниевым методом. — Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол., 1968а, т. 43, вып. 1.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. О магnezиальности кальцитовых ростров белемнитид как показателе температур среды обитания в морях мелового периода СССР. — Труды Всес. н.- и геол. ин-та, 1968б. Л., т. 143.

- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Методика и результаты определений палеотемператур среды обитания в морях юрского периода по различиям магnezиальности ростров белемнитов. — В сб. «Палеогеографические и литолого-фациальные исследования в СССР». Л., 1969.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Результаты сравнения Ca/Mg отношений и температур по изотопам  $O^{18}/O^{16}$  в рострах юрских и раннемеловых белемнитов. — Геохимия, 1970а, № 8.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Минеральный состав вещества ростров юрских и раннемеловых белемнитов. — Геохимия, 1970б, № 12.
- Берлин Т. С., Хабаков А. В. Магnezиальность раковин и географическая широта обитания некоторых четвертичных и современных морских моллюсков. — Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол., 1970б, 45, вып. 4.
- Бириштейн Я. А. Рост и распространение *Cardium edule* заливов Мертвого Култука и Кайдака в Каспийском море в связи с соленостью. — Докл. АН СССР, 1936, 4, № 4.
- Бириштейн Я. А. Палеотемпературы и происхождение глубоководной фауны. — Природа, 1959, № 5.
- Бродский А. И., Сулима Л. В. Изотопный обмен кислорода в растворах кислот фосфора. — Докл. АН СССР, 1953, 92, № 3.
- Бродский А. И., Луценко-Бурмакина В. А. Обмен кислородом между карбонатом кальция и водой в связи с геологическим термометром. — Докл. АН СССР 1955, 101.
- Бродский А. И., Гольденфельд И. В., Грагеров И. П. Изотопный анализ кислорода в воде персульфатным методом. — Журнал аналит. химии, 1962, 17, вып. 7.
- Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1954, вып. 151, геол. серия (№ 67). М., 1954.
- Валышко М. Г. О постоянстве состава воды Мирового океана. — Вестн. МГУ, 1963, серия IV. Геология, № 1.
- Вахрамеев В. А. Ботанико-географическая и климатическая зональность в Евразии на протяжении мелового периода и сравнение ее с зональностью Северной Америки. XX Congr. geol. intern. (Mexico, 1956). El sistema Cretácico, 2, 1959.
- Вебер Дж. Н. К вопросу об отношении  $O^{18}/O^{16}$  древних океанов. — Геохимия, 1965, № 6.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. 2. История природных вод. Часть I, вып. 1, 1933, вып. 2, 1934, вып. 3, 1936.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. — Л., 1934.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. — Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 4, 1937 и 6, 1944.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. Изд-во «Наука», 1967.
- Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Недра», 1969.
- Голиков А. Н., Скарлато О. А. Моллюски залива Посыет (Японское море) и их экология. В сб. «Моллюски и их роль в биоценозах и формировании фауны». — Труды Зоол. ин-та АН СССР, вып. 42, Л., 1967.
- Гольберт А. В., Маркова Л. Г., Полякова И. Д., Сакс В. Н., Тесленко Ю. В. Палеоландшафты Западной Сибири в юре, мелу и палеогене. Изд-во «Недра», 1968.
- Горбаренко С. А. Определение климатических условий плейстоцена методом изотопной палеотермометрии. — Вестн. МГУ, 1971, серия V. География, № 5.
- Гордеева К. Т. К методике определения возраста мидии Грайана. — Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбного хозяйства и океанографии, 1957, Владивосток, 45.
- Граммберг И. С., Спиро И. С. Палеогеохимия севера Средней Сибири в позднем палеозое и мезозое. — Труды н.-и. ин-та геол. Арктики. 142, Л., 1965.

- Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. (Пер. с англ., 1965). Изд-во «Мир», 1967.
- Добровольский А. Д., Залогин Б. С. Моря СССР (природа, хозяйство). Изд-во «Мысль». М., 1965.
- Догель В. А. Курс сравнительной анатомии беспозвоночных. Вып. 1. Гос. изд-во. М. — Пг., 1923.
- Дроздова Т. В. Органическое вещество белемнитов. — Геохимия, 1969, № 10.
- Дроздова Т. В., Найдин Д. П., Тейс Р. В. Сохранность органического вещества в рострах белемнитов. — Геохимия, 1973, № 5.
- Жирмунский А. В., Задорожный И. К., Найдин Д. П., Сакс В. Н., Тейс Р. В. Определение температур роста некоторых современных и ископаемых моллюсков по отношению  $O^{18}/O^{16}$  в их скелетных образованиях. — Геохимия, 1967, № 5.
- Захаров Ю. Д., Худоложкин В. О. Некоторые результаты химико-аналитического исследования раковин мезозойских цефалопод Арктической Сибири и Дальнего Востока. — Палеонт. ж., 1969, № 3.
- Зенкевич Л. А. К вопросу о темпе роста в различные сезоны года. — Ученые записки МГУ, вып. IV, биология, 1935.
- Зенкевич Л. В. Донная фауна океана. — В сб. «Программа и методика изучения биогеоценозов водной среды». Изд-во «Наука», 1970.
- Зенкевич Л. А., Бирштейн Я. А. Изучение глубоководной фауны и связанные с этим вопросы. — Вестник МГУ, 1955, № 4—5.
- Зуев Г. В., Махлин В. З. Функциональная морфология белемнитид в связи с палеографической реконструкцией верхнемеловых бассейнов Русской платформы. — В сб. «Биология моря», вып. 16. Изд-во «Наукова думка». Киев, 1969.
- Ингерсон Э., Уесхау Р. Л. Фракционирование изотопов кислорода в системе кварц — вода. — Геохимия, 1965, № 8.
- Кабанов Г. К. Скелет белемнитид. — Труды Палеонт. ин-та АН СССР, 114. М., 1967.
- Лялин Ю. И. Насыщенность карбонатом кальция вод Тихого океана. — Океанология, 1968, 8, вып. 1.
- Марковская Е. Б. К биологии мидий залива Петра Великого. Изв. Тихоокеанск. н.- и ин-та рыбного хоз. и океанографии, 1952, 37, Владивосток.
- Мигдисов А. А., Донцова Е. И., Кузнецова Л. Д., Ронов А. Б. Вероятные причины эволюции изотопного состава кислорода внешних оболочек Земли. — Межд. геохим. конгресс. Тезисы докл., 2. М., 1971.
- Найдин Д. П. Некоторые особенности распространения в пределах Европы верхнемеловых белемнитов. — Бюлл. Московск. об-ва испытателей природы. Отд. геол., 1954, 29, вып. 3.
- Найдин Д. П. Вопросы определения климатических условий прошлых геологических периодов методом изотопной палеотермометрии. — Сов. геология, 1958, № 7.
- Найдин Д. П. Морфология и палеобиология верхнемеловых белемнитов. — Изд. МГУ, 1969.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В., Чупахин М. С. Определение климатических условий некоторых районов СССР в верхнемеловую эпоху методом изотопной палеотермометрии. — Геохимия, 1956, № 8.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В., Задорожный И. К. Некоторые новые данные о температурах маастрихтских бассейнов Русской платформы и сопредельных областей по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов. — Геохимия, 1964, № 10.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В., Задорожный И. К. Изотопные палеотемпературы верхнего мела Русской платформы и других районов СССР. — Геохимия, 1966, № 11.
- Найдин Д. П., Тейс Р. В., Громова Т. С. Кальцит и арагонит в палеотермометрии. — Тезисы докл. III Всес. симпозиума по применению стабильн. изотопов в геохимии. Изд-во «Наука», 1970.
- Основные черты геологии и гидрологии Японского моря. Под ред. В. Н. Степанова. Изд-во АН СССР, 1961.

- Паленичко З. Г. Материалы по распространению и экологии некоторых беспозвоночных Белого моря. — Зоол. ж., 1947, 26, вып. 2.
- Подгорецкий В. В., Поповин Е. Ф. Изотопная палеотермометрия эоценового бассейна Нижнего Поволжья и Южных Ергеней по раковинам крупных фораминифер. — Геохимия, 1968, № 11.
- Ронов А. Б. К последокембрийской геохимической истории атмосферы и гидросферы. — Геохимия, 1959, № 5.
- Ронов А. Б. Общая тенденция в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — Геохимия, 1964, № 8.
- Рухин Л. Б. Основы общей палеогеографии. Изд-во «Гостоптехиздат», Л., 1959.
- Савилов А. И. Рост и его изменчивость у беспозвоночных Белого моря (*Mytilus edulis*, *Mya arenaria*, *Balanus balanoides*). — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1953, 7.
- Садылова И. А. К аллометрии роста *Crenomytilus grayanus* (Dunker) залива Петра Великого. — Труды молодых ученых ВНИРО, вып. III. Отдел научно-техн. информации Всес. н.- и ин-та морского рыбн. хоз. и океанографии. М., 1970.
- Садылова И. А. К определению возраста дальневосточной мидии *Crenomytilus grayanus* (Dunker). — В сб. «Основы биологической продуктивности океана». Изд-во «Наука», 1971.
- Садылова И. А., Тейс Р. В., Найдин Д. П. Определение сезонных температур роста раковин двустворок по изотопному составу кислорода скелетных карбонатов. В сб. «Моллюски, пути, методы и итоги их изучения», вып. 4 (докл. IV Совещ. по изучению моллюсков). Л., изд-во «Наука», 1971.
- Сакс В. Н. Палеотемпературные определения. В кн. «Опорные разрезы верхнеюрских отложений бассейна р. Хеты (Хатангская впадина)». Л., изд-во «Наука», 1969.
- Сакс В. Н., Нальняева Т. И. Верхнеюрские и нижнемеловые белемниты севера СССР. Л., изд-во «Наука», 1964.
- Самойлов Я. В. Возрастной состав фауны и температура окружающей среды. — Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол., 1925, 3, вып. 3—4.
- Самойлов Я. В., Терентьева К. Ф. Минеральный состав скелетов некоторых беспозвоночных Баренцева и Карского морей. — Труды Ин-та прикл. минерал. и петрографии. М., 1925, вып. 12.
- Синицын В. М. Древние климаты Евразии. Часть 2. Мезозой. Изд. Ленинградск. ун-та, 1966.
- Синицын В. М. Введение в палеоклиматологию. Л., изд-во «Недра», 1967.
- Скарлато О. А. Двустворчатые моллюски дальневосточных морей СССР (отряд *Dysodonta*). Определители по фауне СССР, издаваемые Зоологич. ин-том, 71. М. — Л., 1960.
- Страхов Н. М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. — Труды Ин-та геол. наук, 1951, вып. 124, серия геол., № 45.
- Страхов Н. М. Бурение на дне океанов и его значение для познания послерифейского литогенеза. — Литология и полезные ископаемые, 1971, № 5.
- Судзальский О. В. Некоторые данные об элементарном составе раковин ископаемых моллюсков из послепалеогеновых морских отложений низовьев р. Енисей. — Ученые записки н.-и. ин-та геол. Арктики. Серия регион. геол., № 2. Л., 1964.
- Султанов К. М., Ахундов Ю. А., Халифа-Заде Ч. М. Некоторые данные о минералогическом составе современных и древних беспозвоночных Азербайджана. — Ученые записки Азерб. гос. ун-та. Серия геол.-геогр. наук № 6. Баку, 1960.
- Султанов К. М., Исаев С. А. К вопросу о сравнительном изучении химического элементарного состава раковин современных и ископаемых беспозвоночных. — Ученые записки Азерб. гос. ун-та. Серия геол.-геогр. наук, № 2. Баку, 1967.
- Султанов К. М., Исаев С. А. О минеральном составе раковин современных и ископаемых дрейссенсид и монодаки. — Ученые записки Азерб. гос. ун-та. Серия геол.-геогр. наук, № 1. Баку, 1968.

- Султанов К. М., Халифа-Заде Ч. М., Алиев С. А.* О палеоэколого-биогеохимических особенностях понтических моллюсков Шемахинско-Кобьстанского залива.— Ученые записки Азерб. гос. ун-та. Серия геол.- геогр. наук, № 2. Баку, 1969а.
- Султанов К. М., Халифа-Заде Ч. М., Алиев С. А.* К вопросу о распределении магния, стронция и железа в раковинах понтических моллюсков.— Ученые записки Азерб. гос. ун-та. Серия геол.- геогр. наук, № 4—5. Баку, 1969б.
- Тарасов Н. И.* О классификации водных организмов по их отношению к температуре.— Изв. гос. географич. об-ва, 1938, № 70, вып. 3.
- Тейс Р. В.* Метод изотопной палеотермометрии.— Успехи химии, 1955, № 24, № 2.
- Тейс Р. В., Громова Т. С., Кочеткова С. Н.* Изотопный состав природных фосфатов.— Геохимия, 1958, № 6.
- Тейс Р. В., Задорожный И. К., Найдин Д. П.* Определение верхнемеловых температур Русской платформы и некоторых других областей СССР по изотопному составу кислорода органического кальцита. В сб. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- Тейс Р. В., Найдин Д. П., Задорожный И. К., Столярова С. С.* О стандарте для определения палеотемператур по изотопному составу кислорода органического кальцита.— Геохимия, 1964, № 2.
- Тейс Р. В., Найдин Д. П., Сакс В. Н.* Определение позднеюрских и раннемеловых палеотемператур по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов.— Труды ин-та геохимии и геофизики СО АН СССР, вып. 48, Изд-во «Наука», 1968.
- Тейс Р. В., Найдин Д. П., Задорожный И. К.* Изотопный состав кислорода  $\text{CaCO}_3$  ростров верхнемеловых белемнитов и вмещающих пород.— Геохимия, 1969, № 1.
- Тейс Р. В., Чупахин М. С., Найдин Д. П.* Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода в кальците раковин некоторых меловых ископаемых Крыма.— Геохимия, 1957, № 4.
- Тейс Р. В., Чупахин М. С., Найдин Д. П.* Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода органического кальцита.— Докл. советских геологов на XXI сессии Международн. геол. конгресса в Копенгагене. Проблема 1. 1960.
- Трофимов А. В.* Обмен и геологическая сохранность кислорода твердых карбонатов в водных растворах.— Докл. АН СССР, 1954, 98, № 2.
- Устинов В. И., Гриненко В. А.* Прецизионный масс-спектроскопический метод определения изотопного состава серы. Изд-во «Наука». М., 1965.
- Халифа-Заде Ч. М.* Различия по магнизиальности раковин современных, антропогенных и неогеновых палеципод, гастропод и вопросы палеотемператур третичных, четвертичных морей Азербайджана. В сб. «Палеогеографические и литолого-фациальные исследования в СССР». Л., 1969.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Чельцова Н. А.* Значение микроструктуры раковины меловых устриц для их систематики. Изд-во «Наука», 1969.
- Шатский Н. С.* Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей. В кн. «Совещание по осадочным породам», 1955, вып. 2, изд-во АН СССР. (Также в Избр. трудах, III. Изд-во «Наука», 1965).
- Шейнманн Ю. М.* О значении мобилизма для палеоклиматологии.— Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол., 1963, 38, вып. 3.
- Ясаманов Н. А.* Некоторые данные по распределению палеотемператур в баррем-сеноманском море Западной Грузии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 3.
- Allègre C., Boulanger D., Javoy M.* Etude à l'aide des isotopes de l'oxygène de la paléothermométrie du Nummulitique basque.— C. r. Soc. Géol. France, 1963, N 8.

- Baertschi P.* Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks.— *Nature*, 1950, **166**, N 4311.
- Baertschi P., Silverman S. R.* The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1951, **1**.
- Bandy O. L.* Paleotemperatures of Pacific bottom waters and multiple hypotheses.— *Science*, 1956, **123**, N 3194.
- Barker R. M.* Microtextural variation in pelecypod shells.— *Malacologia*, 1964, **2**, N 1.
- Bathurst R. G. G.* Diagenesis and paleoecology: a survey.— In «Approaches to paleoecology». J. Imbrie and N. Newell (Eds). N. Y.— London — Sydney, 1964a.
- Bathurst R. G. C.* The replacement of aragonite by calcite in the molluscan shell wall.— In «Approaches to paleoecology». J. Imbrie and N. Newell (Eds). N. Y.— London — Sydney, 1964b.
- Bè A. W. H., Donk J. van.* Oxygen-18 studies of recent planktonic foraminifera: comparisons of phenotypes and of test parts.— *Science*, 1971, **173**, N 3992.
- Berger W. H.* Foraminiferal ooze: solution at depths.— *Science*, 1967, **156**, N 3773.
- Berger W. H.* Planktonic foraminifera: selective solution and the lysocline.— *Marine Geol.*, 1970, **8**, N 2.
- Berner R. A.* Diagenesis of carbonate sediments: interaction of magnesium in sea water with mineral grains.— *Science*, 1966a, **153**, N 3732.
- Berner R. A.* Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments.— *Amer. J. Sci.*, 1966b, **264**, N 1.
- Beu A. G.* Sea temperatures in New Zealand during the Cenozoic era, as indicated by molluscs.— *Trans. Roy. Soc. N. Z. Geology*, 1966, v. 4, N 9.
- Beu A. G., Maxwell P. A.* Molluscan evidence for Tertiary sea temperatures in New Zealand: a reconsideration.— *Tuatara*, 1968, **16**, N 1.
- Bevelander G., Benzer P.* Calcifications in marine molluscs.— *Biol. Bull.*, 1948, **94**, N 3.
- Bischoff J. L.* Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis.— *J. Geophys. Res.*, 1968, **73**, N 10.
- Bischoff J. L., Fyfe W. S.* Catalysis, inhibition, and the calcite — aragonite problem. I. The aragonite — calcite transformation.— *Amer. J. Sci.*, 1968, **266**, N 2.
- Black M.* *Coccoliths.* — Endeavour, 1965, **24**, N 93.
- Black M., Barnes B.* The structure of coccoliths from the English Chalk.— *Geol. Mag.*, 1959, 96.
- Böggild O. B.* The shell structure of the mollusks.— *Kgl. Danske vid. selskab. skr. nat.-math.*, 1930, Afd. 9, Raekke II, 2.
- Bolli H. M., Boudreaux J. E., Emiliani C., Hay W. W., Hurley R. J., Jones J. I.* Biostratigraphy and paleotemperatures of a section cored on the Nicaragua Rise, Caribbean sea.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1968, **79**, N 4.
- Bottinga Y., Craig H.* Oxygen isotope fractionation between CO<sub>2</sub> and water, and the water composition of marine atmospheric CO<sub>2</sub>.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1969, **5**, N 5.
- Bowen R.* Paleotemperature analyses of Mesozoic Belemnoida from Australia and New Guinea.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1961a, **72**, N 5.
- Bowen R.* Paleotemperature analyses of Mesozoic Belemnoida from Germany and Poland.— *J. Geol.*, 1961b, **69**, N 1.
- Bowen R.* Paleotemperature analyses of Belemnoida and Jurassic paleoclimatology.— *J. Geol.*, 1961c, **69**, N 3.
- Bowen R.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on Cretaceous Belemnoida from Europe, India and Japan.— *J. Paleontol.*, 1961r, **35**, N 5.
- Bowen R.* Paleotemperature analysis of Jurassic Belemnoida from East Greenland.— *Experientia*, 1962a, **18**, N 10.
- Bowen R.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on Mesozoic Belemnoida and their importance in paleoclimatic studies (Abstr.)—Internat. Meet. Organic Processes Geochem., Milan, 1962b (Preprints), Oxford.
- Bowen R.* O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> paleotemperature measurements on Mesozoic Belemnoida

- from Neuquen and Santa Cruz provinces, Argentina.— *J. Paleontol.*, 1963a, 37, N 3.
- Bowen R.* Measurement of paleotemperatures of the Upper Aptian of Mozambique, Africa, and Middle Cretaceous paleoclimatology.— *Amer. J. Sci.*, 1963b, 261, N 6.
- Bowen R.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on Lower Jurassic Belemnoida from Bamberg (Bavaria, Germany).— *Experientia*, 1963b, 19, N 8.
- Bowen R.* Comment on the paper: «Faunal realms in Jurassic and Cretaceous belemnites» by G. R. Stevens.— *Geol. Mag.*, 1964, 101, N 4.
- Bowen R.* Paleotemperature analysis.— In «Methods in geochemistry and geophysics», 2. Elsevier Publ. Co., 1966. Русск. пер. «Палеотемпературный анализ». Изд-во «Недра». Л., 1969.
- Bowen R., Fontes J. C.* Paléotempératures indiquées par l'analyse isotopique de fossiles du crétacé inférieur des Hautes — Alpes (France).— *Experientia*, 1963, 19, N 5.
- Bowen R., Fritz P.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on Lower Jurassic and Middle Jurassic fossils from Pliensbach, Württemberg (Germany).— *Experientia*, 1963, 19, N 9.
- Bramlette M. N.* Significance of coccolithophorids in calcium-carbonate deposition.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1958, 69, N 1.
- Bramlette M. N.* Pelagic sediments.— In «Oceanography». M. Sears (Ed), 1961.
- Bruun A.* The biology of *Spirula spirula* (L.). Dana — Reports, 1943, 24.
- Bruun A.* The abyssal fauna: its ecology, distribution and origin.— *Nature*, 1956, 177, N 4520.
- Burnaby T. B.* The palaeoecology of the foraminifera of the Chalk Marl.— *Palaeontology*, 4, pt 4, 1961.
- Burns J. H., Bredig M. A.* Transformation of calcite to aragonite by grinding.— *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, N 6.
- Ciésliński S.* Beitrag zur Kenntnis des Oberkreide-Klimas in Polen.— *Geol. Rundschau*, 1964, 54, H. 1.
- Ciésliński S., Witwicka E.* Zagadnienia klimatyczne górnej kredy w Polsce. Księga pam. prof. J. Samsonowicza, Warszawa, 1962.
- Chave K. E.* Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms.— *J. Geol.*, 1954, 62, N 3.
- Chave K. E.* Skeletal durability and preservation.— In «Approaches to paleoecology». J. Imbrie and N. Newell (Eds). N. Y.— London — Sydney, 1964.
- Chave K. E.* Carbonates: association with organic matter in surface sea water.— *Science*, 1965, 148, N 3678.
- Chave K. E., Deffeyes K. S., Weyl P. K., Garrels R. M., Thompson M. E.* Observations on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solutions.— *Science*, 1962, 137, N 3523.
- Chave K. E., Schmalz R. F.* Carbonate—seawater interactions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, 30, N 10.
- Clarke F. W., Wheeler W. C.* The inorganic constituents of marine invertebrates.— *U. S. Geol. Survey Profess. Paper*, 1922, 124.
- Clark G. R.* Mollusc shell: daily growth lines.— *Science*, 1968, 161, N 3843.
- Clayton R. N.* Oxygen isotope fractionation in the system calcium carbonate—water.— *J. Chem. Phys.*, 1959, 30.
- Clayton R. N.* Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water.— *J. Chem. Phys.*, 1961, 34.
- Clayton R. N., Degens E. T.* Use of carbonate isotope analyses of carbonates for differentiating fresh—water and marine sediments.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 1959, 43, N 4.
- Clayton R. N., Epstein S.* The use of oxygen isotope fraction for high temperature geological thermometry.— *Resum. trabajos presentados XX Congr. geol. internat. Mexico*, 1956.
- Clayton R. N., Epstein S.* The relationship between  $O^{18}/O^{16}$ -ratios in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits.— *J. Geol.*, 1958, 66, № 4.

- Clayton R. N., Friedman I., Graf D. L., Mayeda T. K., Meents W. F., Shimp N. F. The origin of saline formation waters. I. Isotope composition.— J. Geophys. Res., 1966, 71, N 16.
- Clayton R. N., Stevens G. R. Paleotemperatures of the New Zealand Jurassic and Cretaceous.— Tuatara, 1968a, 16, N 1.
- Clayton R. N., Stevens G. R. Paleotemperatures of New Zealand belemnites. Stable isotope in oceanographic and paleotemperatures (Spoleto, 1965), Pisa, 1968b.
- Coe W. R., Fox D. L. Biology of the California sea-mussel (*Mytilus californianus*). I.— J. Exper. Zool., 1942, 90.
- Cohn M. A study of oxidative phosphoryzation with  $O^{18}$ -labelled inorganic phosphate.— J. Biol. Chem., 1953, 201, N 2.
- Cohn M. Phosphate—water exchange reaction catalyzed by inorganic pyrophosphatase of yeast.— J. Biol. Chem., 1958, 230, N 1.
- Cohn M. Application of  $O^{18}$  to biochemical studies.— In «Isotopic and cosmic chemistry», H. Craig, S. L. Miller, C. J. Wasserburg (Eds). Amsterdam, 1964.
- Compston W. The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18, N 1—2.
- Cox A., Doell R. R. Review of paleomagnetism.—Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, N 6.
- Craig H. Isotopic standarts for carbon and oxygen and correction factors for mass—spectrometric analysis of carbon dioxide.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, N 1—2.
- Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters.— Science, 1961a, 133, N 3467.
- Craig H. Isotopic variations in meteoric waters.— Science, 1961b, 133, N 3465.
- Craig H., Gordon L. I. Isotopic oceanography: deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere.— «Symposium on marine geochemistry». Proc. Sympos. Univ. Rhode Island (1964). Occas. Publ. N 3, 1965.
- Craig C. Y., Hallam A. Size-frequence and growth-ring analyses of *Mytilus edulis* and *Cardium edule*, and their palaeoecological significance.— Palaeontology, 1963, 6, pt. 4.
- Curtis C. D., Krinsley D. The detection of minor diagenetic alteration in shell material.— Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, N 2.
- Dansgaard W. The  $O^{18}$  abundance in fresh water.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, N 5—6.
- Dansgaard W., Johnsen S. J., Moller J., Langway C. C. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet.— Science, 1969, 166, N 3903.
- Dansgaard W., Tauber H. Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures.— Science, 1969, 166, N 3904.
- Davenport C. B. Growth lines in fossil pectens and indicators of past climates.— J. Paleontol., 1938, 12, N 5.
- Day R. W. The Lower Cretaceous of the Great Artesian Basin.— In «Stratigraphy and paleontology», K. S. W. Campbell (Ed). Canberra, 1969.
- Degens E. T. Die Diagenese und ihre Auswirkungen auf den Chemismus von Sedimenten.— N. Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., 1959a, H. 2.
- Degens E. T. Das  $O^{18}/O^{16}$ -Verhältnis im Urozean und der geochemische Stoffumsatz.— N. Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., H. 4, 1959b.
- Degens E. T., Epstein S. Relationship between  $O^{18}/O^{16}$  ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1962, 46, N 4.
- Degens E. T., Epstein S. Oxygen and carbon isotope rations in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 1.
- Devereux I. Oxygen isotope palaeotemperature measurements on two Tertiary

- deep-water coral thickets] from Wairarapa. New Zealand. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1967a, 3.
- Devereux I.* Temperature measurements from oxygen isotope ratios of fish otoliths.— *Science*, 1967b, 155, N 3770.
- Devereux I.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on New Zealand Tertiary fossils.— *N. Z. J. Sci.*, 1967b, 10, N 4.
- Devereux I.* Oxygen isotope paleotemperatures from the Tertiary of New Zealand.— *Tuatara*, 1968, 16, N 1.
- Devereux I., Hendy C. H., Vella P.* Pliocene and Early Pleistocene sea temperature fluctuations. Mangaopari Stream, New Zealand.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1970, 8, N 2.
- Dodd J. R.* Paleoeological implications of shell mineralogy in two pelecypod species.— *J. Geol.*, 1963, 71, N 1.
- Dodd J. R.* Environmentally controlled variation in the shell structure of a pelecypod species.— *J. Paleontol.*, 1964, 38, N 6.
- Dodd J. R.* Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, 29, N 5.
- Dodd J. R.* Diagenetic stability of temperature-sensitive skeletal properties in *Mytilus* from the Pleistocene of California.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1966a, 77, N 11.
- Dodd J. R.* The influence of salinity on mollusk shell mineralogy.— *J. Geol.*, 1966b, 74, N 1.
- Dodd J. R.* Processes of inversion of aragonite to calcite with examples from the Cretaceous of Texas.— *J. Sediment. Petrol.*, 1966b, 36, N 3.
- Dodd J. R.* Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review.— *J. Paleontol.*, 1967, 41, N 6.
- Donk J. van, Mathieu G.* Oxygen isotope compositions of foraminifera and water samples from the Arctic Ocean.— *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, N 13.
- Donn W. L., Shaw D. M.* The generalized temperature curve for the past 425,000 years: a discussion.— *J. Geol.*, 1967, 75, N 4.
- Dorman F. H.* Australian Tertiary paleotemperatures.— *J. Geol.*, 1966, 74, N 1.
- Dorman F. H.* Some Australian oxygen isotope temperatures and a theory for a 30 million years world-temperature cycle.— *J. Geol.*, 1968, 76, N 3.
- Dorman F. H., Gill E. D.* Oxygen isotope paleotemperature determinations of Australian Cainozoic fossils.— *Science*, 1959a, 130, N 3388.
- Dorman F. H., Gill E. D.* Oxygen isotope paleotemperature measurements on Australian fossils.— *Proc. Roy. Soc. Victoria*, 1959b, 71, N 1.
- Douglas R. G., Savin S. M.* Isotopic analyses of planktonic Foraminifera from the Cenozoic of the Northwest Pacific.— In «Initial Reports Deep Sea Drilling Project». Washington, 1971, 6.
- Duplessy J. C., Lalou C., Azevedo E. G. de.* Etude des conditions de concrétionnement dans les grottes au moyen des isotopes stables de l'oxygène et du carbone.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1969, ser. D, 268, N 19.
- Duplessy J. C., Lalou C., Vinot A. C.* Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed.— *Science*, 1970a, 168, N 3928.
- Duplessy J. C., Labeyrie J., Lalou C., Nguyen H. V.* Continental climatic variations between 130 000 and 90 000 years BP.— *Nature*, 1970b, 226, N 5246.
- Durham J. W.* Early Tertiary marine faunas and continental drift.— *Amer. J. Sci.*, 1952, 250, N 5.
- Durham J. W.* Palaeoclimates.— In «Physics and chemistry of the Earth», 1959, 3.
- Eichler R., Ristedt H.* Untersuchungen zur Frühontogenie von *Nautilus pompilius* (Linné). *Paläontol. Z.*, 1966, 40, N 3—4.
- Eisma D.* The influence of salinity on mollusk shell mineralogy.— *J. Geol.*, 1966, 74, N 1.
- Emiliani C.* Temperatures of Pacific bottom waters and polar superficial waters during the Tertiary.— *Science*, 1954, 119, N 3103.
- Emiliani C.* Pleistocene temperatures.— *J. Geol.*, 1955a, 63, N 6.

- Emiliani C.* Pleistocene temperature variations in the Mediterranean.— Quaternaria, 2, Roma, 1955b, 2.
- Emiliani C.* Oligocene and Miocene temperatures of the equatorial and subtropical Atlantic ocean.— J. Geol., 1956a, 64, N 3.
- Emiliani C. R.* On paleotemperature of Pacific bottom waters.— Science, 1956b, 123.
- Emiliani C.* Oxygen isotopes and paleotemperature determinations.— Actes IV Congr. Internat. Quaternaire, 1953, Roma — Pisa, 1956b.
- Emiliani C.* Temperature and age analysis of deep-sea cores.— Science, 1957, 125, N 3244.
- Emiliani C.* Paleotemperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations.— J. Geol., 1958a, 66, N 3.
- Emiliani C.* Ancient temperatures.— Scient. Amer., 1958b, 198, N 2.
- Emiliani C.* The temperature decrease of surface sea-water in high latitudes and of abyssal-hadal water in open oceanic basins during the past 75 million years.— Deep-Sea Res., 1961a, 8, N 2.
- Emiliani C.* Cenozoic climatic changes as indicated by the stratigraphy and chronology of deep-sea cores of Globigerina-ooze facies.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961b, 95, art. 1.
- Emiliani C.* Paleotemperature analysis of the Caribbean cores A 254-RR-C and CP-28.— Bull. Geol. Soc. America, 1964, 75, N 2.
- Emiliani C.* Paleotemperature analysis of Caribbean cores P6304-8 and P6304-9 and a generalized temperature curve for the past 425 000 years.— J. Geol., 1966a, 74, N 2.
- Emiliani C.* Isotopic paleotemperatures.— Science, 1966b, 154, N 3751.
- Emiliani C.* The generalized temperature curve for the past 425 000 years: a reply.— J. Geol., 1967a, 75, N 4.
- Emiliani C.* The Pleistocene record of the Atlantic and Pacific oceanic sediments; correlations with the Alaskan stages by absolute dating and the age of the last reversal of the geomagnetic field.— In «Progress in Oceanography», 4, M. Sears (Ed), 1967b.
- Emiliani C.* Pleistocene paleotemperatures.— Science, 1970, 168, N 3933.
- Emiliani C.* Paleotemperature variations across the Plio-Pleistocene boundary.— Science, 1971a, 171, N 3966.
- Emiliani C.* The last interglacial: paleotemperatures and chronology.— Science, 1971b, 171, N 3971.
- Emiliani C.* Isotopic paleotemperatures and shell morphology of *Globigerinoides rubra* in the type section for the Pliocene—Pleistocene boundary.— Micro-paleontology, 1971c, 17, N 2.
- Emiliani C., Cardini L., Mayeda T., McBurney C. B. M., Tongiorgi E.* Paleotemperature analysis of fossil shells of marine mollusks (food refuse) from the Arene Candide cave, Italy, and the Haua Fteah cave, Cyrenaica.— In «Isotopic and cosmic chemistry», H. Craig, S. L. Miller, C. J. Wasserburg (Eds). Amsterdam, 1964.
- Emiliani C., Edwards G.* Tertiary ocean bottom temperatures.— Nature, 1953, 171, N 4359.
- Emiliani C., Epstein S.* Temperature variations in the Lower Pleistocene of Southern California.— J. Geol., 1953, 61, N 2. Перев. сб. «Изотопы в геологии». ИЛ, 1954.
- Emiliani C., Gianotti A., Mayeda T.* Analisi isotopica dei foraminiferi Siciliani delle argille di Ficarazzi, Palermo.— Quaternaria, Roma, 1961, 5.
- Emiliani C., Mayeda T., Selli R.* Paleotemperature analyses of the Plio — Pleistocene section at Le Castella, Calabria, Southern Italy.— Bull. Geol. Soc. America, 1964, 72, N 5.
- Emiliani C., Mayeda T.* Carbonate and oxygen isotopic analyses of core 241A.— J. Geol., 1961, 69, N 6.
- Emiliani C., Mayeda T.* Oxygen isotopic analysis of some molluscan shells from fossil littoral deposits of Pleistocene age.— Amer. J. Sci., 1964, 262.
- Emiliani C., Rona E.* Caribbean cores P6304-8 and P6304-9; new analysis of absolute chronology. A reply.— Science, 1969, 166, N 3912.

- Epstein S.* The variations of the  $O^{18}/O^{16}$  ratio in nature and some geologic implications. Research in Geochemistry. N. Y., 1959, p. 217.
- Epstein S., Mayeda T.* Variations of  $O^{18}$  content of waters from natural sources.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, 4, N 5.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C.* Carbonate water isotopic temperature scale.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, 62, N 4. Перев. в сб. «Изотопы в геологии». ИЛ, 1954.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C.* Revised carbonate water isotopic temperature scale.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1953, 64, N 11.
- Epstein S., Lowenstam H. A.* Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal-water biota from Bermuda.— *J. Geol.*, 1953, 61, N 5.
- Epstein S., Sharp R. P.* Oxygen-isotope variations in the Malaspana and Saskatchewan Glaciers.— *J. Geol.*, 1959, 67, N 1.
- Epstein S., Sharp R. P., Cow A. J.* Six year record of oxygen and hydrogen isotope variations in South Pole firn.— *J. Geophys. Res.*, 1965, 70, N 8.
- Epstein S., Sharp R. P., Goddard I.* Oxygen-isotope ratios in Antarctic snow, firn and ice.— *J. Geol.*, 1963, 71, N 6.
- Epstein S., Sharp R. P., Gow A. J.* Antarctic ice sheet: stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications.— *Science*, 1970, 168, N 3939.
- Ericson D. B.* Pleistocene climatic record in some deep-sea sediment cores.— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1961, 95, art. 1.
- Ericson D. B., Broecker W. S., Kulp J. L., Wollin G.* Late Pleistocene climates and deep-sea sediments.— *Science*, 1956, 124, N 3218.
- Ericson D. B., Ewing M., Wollin G., Heezen B. C.* Atlantic deep-sea sediment cores.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1961, 72, N 2.
- Ericson D. B., Wollin G.* Micropaleontological and isotopic determinations of Pleistocene climates.— *Micropaleontology*, 1956a, 2, N 3.
- Ericson D. B., Wollin G.* Correlation of six cores from the Equatorial Atlantic and the Caribbean.— *Deep-Sea Res.*, 1956b, 3, № 1.
- Ericson D. B., Wollin G.* The deep and the past. N. Y., 1964.
- Ericson D. B., Wollin G.* Pleistocene climates in the Atlantic and Pacific oceans: a comparison based on deep-sea sediments.— *Science*, 1970, 167, N 3924.
- Fabricius F., Friedrichsen H., Jacobshagen V.* Paläotemperaturen und Paläoklima in Obertrias und Lias der Alpen.— *Geol. Rundschau*, 1970a, 59, H. 2.
- Fabricius F., Friedrichsen H., Jacobshagen V.* Zur Methodik der Paläotemperatur-Ermittlung in Obertrias und Lias der Alpen und benachbarter Mediterran-Gebiete.— *Verh. Geol. Bundesanst.*, 1970b, N 4.
- Fairbridge R. W.* The importance of limestone and its Ca/Mg content to paleoclimatology.— In «Problems in palaeoclimatology». Proc. NATO Palaeoclim. Conf. Univ. Newcastle (1963). London, Intersci. Publ. Перев. в сб. «Проблемы палеоклиматологии». Изд-во «Мир», 1968.
- Fairbridge W. S.* A population study of the Tasmanian «commercial» scallop, *Notovola meridionalis* (Tate) (Lamellibranchiata, Pectinidae).— *Austral. J. Marine and Freshwater Res.*, 1953, 4, N 1.
- Fornacia-Rinaldi G., Panichi C., Tongiorgi E.* Some causes of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1968, 4.
- Fritz P.*  $O^{18}/O^{16}$ -Isotopenanalysen und Paläotemperaturbestimmungen an Belemniten aus dem Schwäbischen Jura.— *Geol. Rundschau*, 1964, 54, H. 1.
- Gill E. D.* Cainozoic climates of Australia.— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1961, 95, art. 1.
- Gill E. D.* Oxygen isotope paleotemperature determinations from Victoria, Australia.— *Tuatara*, 1968, 16, N 1.
- Glasser L. S. D., Glasser F. B., Taylor H. F. W.* Topotactic reactions in organic oxy-compounds.— *Quart. Rev. Chem. Soc. London*, 1962, 16.
- Glimcher M. J.* Specificity of the molecular structure of organic matrices in mineralization.— In «Calcification in biological systems», R. F. Soynnaes (Ed). Amer. Assoc. Adv. Sci., 1960.

- Glock W. S., Agerter S. Anomalous patterns in tree rings.— Endeavour, 1963, 22, N 85.
- Gonfiantini R. A., Picciotto E. Oxygen isotope variation in Antarctic snow samples.— Nature, 1959, 184, N 1555.
- Grandjean J., Grégoire C., Lutis A. On the mineral components and the remnants of organic structures in shell of fossil molluscs.— Bull. Acad. roy. Belgique, 1964, 50, N 50.
- Gross M. G. Variations in the  $O^{18}/O^{16}$  and  $C^{13}/C^{12}$  ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda islands.— J. Geol., 1964, 72, N 2.
- Gross M. G., Tracey J. I. Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok atolls.— Science, 1966, 151, N 3714.
- Gunter G. Temperature.— Mem. Geol. Soc. America, 1957, 67, 1.
- Gutsell J. S. Natural history of the bay scallop.— Bull. U. S. Bur. Fish., 1930, 46.
- Halevy E., Payne B. R. Deuterium and oxygen-18 in natural waters: analyses compared.— Science, 1967, 156, N 3775.
- Hall A., Kennedy W. J. Aragonite in fossils.— Proc. Roy. Soc. London, ser. B, Biol. Sci., 1967, 168, N 1013.
- Hallam A. Environmental causes of stunting in living and fossil marine benthic invertebrates.— Palaeontology, 1965, 8, pt 1.
- Hallam A. Faunal realms and facies in the Jurassic.— Palaeontology, 1969, 12, pt 1.
- Hallam A., O'Hara M. J. Aragonitic fossils in the Lower Carboniferous of Scotland.— Nature, 1962, 195, № 4838.
- Hallam A., Price N. B. Strontium contents of recent and fossil aragonitic cephalopod shells.— Nature, 1966, 212, N 5067.
- Hallam A., Price N. B. Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*.— Geochim. et cosmochim. acta, 1968, 32, N 3.
- Hamai I. On the growth of the shell of *Meretrix meretrix* (L.), especially with regard to periodicity of growth relatively to the seasonal variation in the environment.— Sci. Repts Tohoku Univ. sect. 4 (Biology), 1935, N 3.
- Hancock J. M., Kennedy W. J. Photographs of hard and soft chalks taken with a scanning electron microscope.— Proc. Geol. Soc. London, 1967, N 1643.
- Hare P. E. Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of *Mytilus californianus*.— Science, 1963, 139, N 3551.
- Haskin H. H. Age determination in molluscs.— Trans. N. Y., Acad. Sci., 1954, ser. 2, 16, N 5.
- Heath G. R. Carbonate sedimentation in the abyssal Equatorial Pacific during the past 50 million years.— Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 4.
- Hecht A. D., Savin S. M. Oxygen-18 studies of recent planktonic foraminifera: comparisons of phenotypes and of test parts.— Science, 1970, 170, N 3953.
- Hecht A. D., Savin S. M. Authors' replies.— Science, 1971, 173, N 3992.
- Helms J. Donnerkeile oder fossile Termometer.— Urania (DDR), 1970, N 3.
- Hendy C. H. The isotopic geochemistry of speleothems. 1. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators.— Geochim et cosmochim. acta, 1971, 35, N 8.
- Hendy C. H., Wilson A. T. Paleoclimatic data from speleothems.— Nature, 1968, 219, N 5149.
- Hennig A. Studier öfter den baltiska Yngre kritans bildninghistoria.— Geol. Fören i Stockholm Förhandl., N 21 (2), 1899.
- Herman Y., Thommeret Y., Vergnaud Grazzini C. Micropaleontology, paleotemperatures and radiocarbon dates of Quaternary Mediterranean deep-sea cores.— VIII Congr. INQUA. Résumés des communications. Paris, 1969.
- Hodgson W. A. Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1966, 30, N 12.
- Hoefs J., Sarnthein M.  $O^{18}/O^{16}$  ratios and related temperatures of recent pteropod shells (*Cavolinia longirostris* Lesueur) from the Persian Gulf.— Marine Geol., 1971, 10, N 4.
- Hornibrook N. B. de. New Zealand Tertiary microfossil zonation, correlation and

- climate.— In «Tertiary correlation and climatic changes in Pacific», 11 Pacific Sci. Congr., 1966. Tokyo, 1967.
- House M. R., Farrow C. E. Daily growth banding in the shell of the cockle, *Cardium edule*.— Nature, 1968, 219, 5161.
- Hudson J. D. Preservation and recrystallization in some Jurassic mollusc shells from Scotland.— Spec. Paper Geol. Soc. America, 1965, N 82.
- Hudson J. D. Speculations on the depth relations of calcium carbonate solution in recent and ancient seas.— Marine Geol., 1967, 5, N 5—6.
- Irving E. Paleomagnetism and its application to geological and geophysical problems. N. Y.— London—Sydney, 1964.
- Jaanusson V. Fossil brachiopods with probable aragonite shell.— Geol. Fören. i Stockholm Förhandl., 1966, 88 (2).
- Jefferies R. P. S. The palaeoecology of the *Actinocamax*-subzone (Lowest Turonian) in the Anglo-Paris basin.— Palaeontology, 1962, 4.
- Jelitzky J. A. Die Stratigraphie und Belemnitenfauna des Olercampan und Maastricht. Beih. Geol. Jahrb., 1951, H. 1.
- Johnson R. F., Carrol J. J., Greenfield L. J. Some sources of carbonate in molluscan shell formation.— Limnol. and Oceanogr., 1964, 9, N 3.
- Jordan R., Stahl W. Isotopische Paläotemperatur-Bestimmungen an jurassischen Ammoniten und grundsätzliche Voraussetzungen für diese Methode.— Geol. Jahrb., 1970, 89.
- Kaltenegger W. Paläotemperaturbestimmungen an aragonitischen Dibranchiatenrostern der Trias.— Naturwissenschaften, 1967, 54, N 19.
- Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusc shells from marine and fresh-water environments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 11.
- Keith M. L., Parker R. H. Local variation of C<sup>13</sup> and O<sup>18</sup> content of mollusk shell and the relatively minor temperature effect in marginal marine environments.— Marine Geol., 1965, 3, N 1—2.
- Keith M. L., Weber J. N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 11.
- Keith M. L., Weber J. N. Systematic relationships between carbon and oxygen isotopes in carbonates deposited by modern corals and algae.— Science, 1965, 150, N 3695.
- Kennedy W. J., Hall A. The influence of organic matter on the preservation of aragonite in fossils.— Proc. Geol. Soc. London, 1967, N 1643.
- Kennedy W. J., Taylor J. D., Hall A. Environmental and biological controls on bivalve shell mineralogy.— Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., 1969, 4, N 4.
- Keys I. W. Cenozoic marine temperatures indicated by the Scleractinian coral fauna of New Zealand.— Tuatara, 1968, 16, N 1.
- Kitano Y., Hood D. W. The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate.— Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, N 1.
- Kramer J. R. History of sea water. Constant temperature pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses.— Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, N 8.
- Krinsley D. Magnesium, strontium, and aragonite in the shells of certain littoral gastropods.— J. Paleontol., 1960, 34, N 4.
- Kuenen Ph. N. Marine geology. N. Y., Wiley, 1950.
- Kukla J. The cause of the Holocene climate change.— Geologie en mijnbouw, Leiden, 1969, 48, N 3.
- Kulp J. L. Geologic time scale.— Science, 1961, 133, N 3459.
- Kulp J. L., Turekian K., Boyd D. W. Strontium content of limestones and fossils.— Bull. Geol. Soc. America, 1952, 63, N 7.
- Lammens J. J. Observations on the ecology of *Macoma baltica*.— Malacologia, 1966, 5, N 1.
- Land L. S. Diagenesis of skeletal carbonates.— J. Sediment. Petrol., 1967, 37, N 3.

- Lerman A. Paleocological problems of Mg and Sr in light of recent thermodynamic data.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965a, 29, N 8.
- Lerman A. Strontium and magnesium in water and in *Crassostrea calcite*.— *Science*, 1965b, 150, N 3697.
- Létolle R., Tivollier J. Relations entre la paléocéologie et la composition isotopique de l'oxygène et du carbone des Lamellibranches du Tertiaire parisien.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1966, 263, N 23.
- Létolle R., Lumley H. de, Vergnaud Grazzini C. Composition isotopique de carbonates organogènes quaternaires de Méditerranée occidentale: essai d'interprétation climatique.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1971, sér. D, 273.
- Leutwein F., Washowiak R. Geochemische Untersuchungen an rezenten marinen Molluskenschalen.— *N. Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 1962, 99, H. 1.
- Lidz B., Kehm A., Miller H. Depth habitats of pelagic foraminifera during the Pleistocene.— *Nature*, 1968, 217, N 5125.
- Lidz L. Deep-sea Pleistocene biostratigraphy.— *Science*, 1966, 154, N 3755.
- Lloyd R. M. Shell chemistry of some recent and Pleistocene mollusks and its environmental significance.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1960, 72, N 12.
- Lloyd R. M. Variations in the oxygen and carbon isotopic ratios of Florida bay mollusks and their environmental significance.— *J. Geol.*, 1964, 72, N 1.
- Lloyd R. M. Oxygen-18 composition of organic sulfates.— *Science*, 1967, 157, N 3779.
- Lohmann H. Die Coccolithophoridae, eine Monographie der Coccolithen-bildenden Flagellaten.— *Arch. Protistenkunde*, 1902, 1.
- Longinelli A. Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms.— *Nature*, 1965, 207, N 4998.
- Longinelli A. Ratios of oxygen:18; oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms.— *Nature*, 1966, 211, N 5052.
- Longinelli A. Oxygen-18 variations in belemnite guards.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1969, 7.
- Longinelli A., Craig H. Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and saline lakes.— *Science*, 1967, 156, N 3771.
- Longinelli A., Nuti S. Oxygen-isotope ratios in phosphate from fossil marine organisms.— *Science*, 1968, 160, N 3830.
- Longinelli A., Sordi M. Oxygen isotopic composition of phosphate from shells of some living crustaceans.— *Nature*, 1966, 211, N 5050.
- Longinelli A., Togliatti V. Composizioni isotopica dell'ossigeno di una fauna aechinidi del l'Atlantico nordoccidentale.— *Atti Toscana Sci. Natur. Proc. Verbali Mem.*, ser. A, 2, Pisa, 1962.
- Longinelli A., Tongiorgi E. Oxygen isotopic composition of some right- and left-coiled foraminifera.— *Science*, 1964, 144, N 3621.
- Lowenstam H. A. Factors affecting the aragonite: calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms.— *J. Geol.*, 1954a, 62, N 3.
- Lowenstam H. A. Status of invertebrate paleontology. XI. Systematic paleoecology and evolutionary aspects of skeletal building materials.— *Bull. Museum Compar. Zool. Harvard College*, 1954b, 112, N 3.
- Lowenstam H. A. Environmental relations of modification compositions of certain carbonate secreting marine invertebrates.— *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1954b, 40.
- Lowenstam H. A.  $O^{18}/O^{16}$  ratios and Sr and Mg contents of calcareous skeletons of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans.— *Preprints Internat. Oceanogr. Congr.*, Washington, 1959.
- Lowenstam H. A.  $O^{18}/O^{16}$  ratios and Sr and Mg contents in recent and fossil articulate brachiopods and their relationship to the water chemistry.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1960, 71, N 12.
- Lowenstam H. A. Mineralogy,  $O^{18}/O^{16}$  ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans.— *J. Geol.*, 1961, 69, N 3.
- Lowenstam H. A. Biological problems relating to the composition and diagenese-

- sis of sediments — In «The Earth Sciences: Problems and Progress in Current Research», 1963.
- Lowenstam H. A.* Palaeotemperatures of the Permian and Cretaceous periods. — In «Problems in palaeoclimatology. — Proc. NATO Palaeoclim. Conf. Univ. Newcastle (1963)». London, 1964a, Intersci. Publ. Перев. в сб. «Проблемы палеоклиматологии». Изд-во «Мир», 1968.
- Lowenstam H. A.* Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. — In «Isotopic and cosmic chemistry». H. Craig, S. L. Miller, G. J. Wasserburg (Eds). Amsterdam, 1964b.
- Lowenstam H. A.* Coexisting calcites and aragonites from skeletal carbonates of marine organisms and their strontium and magnesium contents. — In «Recent research fields hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry». Tokyo, 1964b.
- Lowenstam H. A., Epstein S.* Paleotemperatures of Post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope methods. — J. Geol., 1954, 62, N 3.
- Lowenstam H. A., Epstein S.* On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama bank. — J. Geol., 1957, 65, N 4.
- Lowenstam H. A., Epstein S.* Cretaceous paleotemperatures as determined by the oxygen isotope method, their relations to and the nature of Rudistid reefs. — XX Congr. géol. intern. (Mexico, 1956). El sistema Cretácico, 1, 1959.
- Ludbrook N. H.* Cretaceous biostratigraphy of the Great Artesian Basin in South Australia. — Bull. Geol. Survey S. Australia, 1966, 40.
- Lynts G. W., Judd J. B.* Late Pleistocene paleotemperatures of tongue of the ocean, Bahamas. — Science, 1971, 171, N 3976.
- Malone P., Dodd J. R.* Temperature and salinity effects of calcification rate in *Mytilus edulis* and its paleoecological implication. — Limnol. and Oceanogr., 1967, 12.
- Mason J.* The age and growth of the scallop, *Pecten maximum* (L.) in Manx waters. — J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1957, 36, N 3.
- Mason K.* The breeding of the scallop, *Pecten maximus* (L.) in Manx waters. — J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1958, 37, N 3.
- Matheja J., Degens E.* Molekulare Entwicklung mineralisationfähiger organischer Matrizen. — N. Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., 1968, H. 4.
- Maxwell A. E., Von Herzen R. P., Hsü K. J., Andrews J. E., Saito T., Percival S. F. (Jr.), Milow E. D., Boyce R. E.* Deep sea drilling in the South Atlantic. — Science, 1970, 168, N 3935.
- Mayer F. K.* Röntgenographische Untersuchungen über die Modification des Kalziumkarbonates in Gasteropodenschalen. — Chem. Erde, 1930, 6, N 2.
- Mayr F. X.* Das Karbonatthermometer zur Bestimmung der Temperatur vorzeitlichen Meers. — Naturwiss. Rundschau, 1964, 17, N 2.
- McCrea J. M.* On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. — J. Chem. Physics, 1950, 18, N 6.
- McIntyre A., Bé A. W. H.* Modern Coccolithophoridae of the Atlantic Ocean. I. Placoliths and coccoliths. — Deep-Sea Res., 1967, 14, N 5.
- McKinney C. R., McCrea J. M., Epstein S., Allen H. D., Urey H. C.* Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios — Rev. Scient. Instrum., 1950, 21.
- Menard H. W.* Marine geology of the Pacific. N. Y. — San Francisco — Toronto — London. McGraw-Hill Book Co. Русск. перев. «Геология дна Тихого океана». Изд-во «Мир», 1966.
- Millar R. H.* Growth lines in the larval adults of bivalve molluscs. — Nature, 1968, 217, N 5129.
- Mills G. A., Urey H. C.* Oxygen exchange between carbon dioxide, bicarbonate ion, carbonate ion and water. — J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61; 1940, 62.
- Moberly R. (Jr.)* Composition of magnesium calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis. — Sedimentology, 1968, 11, N 1—2.
- Mook W. G.* Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate. — Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1971, 9, N 4.

- Mook W. G., Vogel J. C. Isotopic equilibrium between shells and their environment.— *Science*, 1968, 159, N 3817.
- Morin R. W., Theyer F., Vicent E. Pleistocene climates in the Atlantic and Pacific Oceans: a reevaluated comparison based on deep-sea sediments.— *Science*, 1970, 169, N 3943.
- Müller-Stoll H. Beiträge zur Anatomie der Belemnnoidea.— *Nova acta Leopoldina*, N. F., 1936, 4, N 20.
- Nagasawa J. The significance of the magnesium and calcium ratios of fossil shells of *Umbonium costatum* (Kiener) from the deposits since the Pliocene in the Southern Kanto region, Japan.— *Trans. and Proc. Palaeontol. Soc. Japan*, 1966, N 61.
- Nairn A. E. M., Thorley N. The application of geophysics to paleoclimatology.— In: «Descriptive paleoclimatology». N. Y.— London, 1961.
- Najdin D. P., Tejs R. W. Seasonal changes of the isotopic oxygen composition of carbonate shells of some recent and fossil molluscs.— *Isotope Titles*, Leipzig, 1970, N 1.
- O'Neil J. R., Epstein S. A method for oxygen isotope analyses of milligram quantities of water and some of its applications.— *J. Geophys. Res.*, 1966, 71, N 20.
- Nelson D. J. The strontium and calcium relationships in Clinch and Tennessee river mollusks.— *Radioecology*, 1963.
- Nelson D. J. Deposition of strontium in relation to morphology of clam (*Unionidae*) shells.— *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 1964, 15.
- Newcombe C. L. Validity of concentric rings of *Mya arenaria* J. for determining age.— *Nature*, 1936, 137, N 3457.
- Nowak J. Die fossile Senonflora von Potylicz.— *Bull. Internat. Acad. sci. Cracovie*, 1907.
- Oba T. Biostratigraphy and isotopic paleotemperature of some deep-sea cores from the Indian ocean.— *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, ser. 2 (Geology), 1969, 41, N 2.
- Odum H. T. The stability of the world strontium cycle.— *Science*, 1951, 114.
- Odum H. T. Biogeochemical deposition of strontium.— *Publ. Inst. Marine Sci.*, 1957, 4.
- Olausson E. Evidence of climatic changes in North Atlantic deep-sea cores, with remarks on isotopic paleotemperature analysis.— In «Progress in oceanography», v. 3. M. Sears (Ed). Oxford, 1965.
- Olausson E. On the Würm—Flandrin boundary in deep-sea cores.— *Geologie en mijnbouw*, Leiden, 1969, 48, N 3.
- Orton J. H. The condition for calcareous metabolism in Oysters and marine animals.— *Nature*, 1925, 116.
- Orton J. H. On the rate growth of *Cardium edule*. Pt I. Experimental observations.— *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, 1926, 14.
- Orton J. H. On rhythmic periods in shell-growth in *Ostrea edulis* with a note on fattening.— *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, 1928, 15, N 2.
- Panella G., MacClintock C. Biological and environmental rhythms reflected in molluscan shell growth.— *J. Paleontol.*, 1968, 42, Suppl. N 5.
- The Phanerozoic time-scale. A Symposium dedicated to Prof. A. Holmes. Quart. J. Geol. Soc. London, Suppl., 1964.
- Perry E. C., Jr. The oxygen isotope chemistry of ancient cherts.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1967, 3, N 1.
- Peterman Z. E., Hedge C. E., Tourtelot H. A. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1.
- Peterson M. N. A. Calcite: rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific.— *Science*, 1966, 154, N 3754.
- Pia J. Die Kalkbildung durch Tiere.— *Paläontol. Z.*, 1933, 15.
- Pilkey O. H., Goodell H. G. Trace elements in recent mollusk shells.— *Limnol. and Oceanogr.*, 1963, 8.
- Pilkey O. H., Goodell H. G. Comparison of the fossil and recent mollusk shells.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1964, 75, N 3.

- Pilkey O. H., Hower J.* The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in *Dendraster*.— *J. Geol.*, 1960, 68, N 2.
- Prenant M.* Les formes minéralogiques du calcaire chez les êtres vivants et le problème de leur déterminisme.— *Biol. Rev.*, 1927, 2.
- Price N. B., Hallam A.* Variation of strontium content within shells of recent *Nautilus* and *Sepia*.— *Nature*, 1967, 215, N 5107.
- Rafter T. A., Mizutani Y.* Oxygen isotopic composition on sulfates. Pt 2. *N. Z. J. Sci.*, 1967, 10, N 3.
- Revelle R.* On the history of the oceans.— *J. Marine Res.*, 1955, 14.
- Revelle R., Fairbridge R.* 1957. Carbonates and carbon dioxide.— *Mem. Geol. Soc. America*, 1957, 67, 1.
- Riedel W. R., Funnell B. M.* Tertiary sediment cores and microfossils from the Pacific Ocean floor.— *Quart. J. Geol. Soc. London*, 1964, 120.
- Robertson J. D.* The function and metabolism of calcium in the Invertebrata.— *Biol. Rev.*, 1941, N 16.
- Römer F.* Die Kreidebildungen von Texas und ihre organische Einschlüsse. Bonn, 1852.
- Rosholt J. N., Emiliani C., Geiss J., Koszy F. F., Wangersky P. J.*  $\text{Pa}^{231}/\text{Th}^{230}$  dating and  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  temperature analyses of core A 254-BR-C.— *J. Geophys. Res.*, 1962, 67, N 7.
- Rubey W. W.* Geologic history of sea water: an attempt to state the problem.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, 62, N 9. Перев. в сб. «Земная кора». ИЛ, 1957.
- Rubinson M., Clayton R. N.* Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, 33, N 8.
- Runcorn S. K.* Paleomagnetic survey in Arizona and Utah: preliminary results.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1956, 67, N 3.
- Savin E. M., Epstein S.* The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 1.
- Schopf T. J. M., Manheim F. T.* Chemical composition of Ectoprocta (Bryozoa).— *J. Paleontol.*, 1967, 41, N 5.
- Schopf T. J. M., Manheim F. T.* Chemical composition of Ectoprocta (Bryozoa): addenda.— *J. Paleontol.*, 1968, 42, N 3, pt. 1.
- Schott W.* Die Foraminiferen in dem äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans.— *Wiss. Ergebnisse Deutsch. Atlant. Exped. «Meteor» (1925—1927)*. Berlin — Leipzig, 1935, Bd. III, 3 Teil, 1 Lief.
- Schroeder J. H., Dwornik E. J., Papike J. J.* Primary protodolomite in echinoid skeletons.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1969, 80, N 8.
- Schwarzbach M.* Das Klima der Vorzeit. 2 Aufl. Stuttgart, Enke Verlag, 1961.
- Schwarzbach M.* Tertiary temperature curves in New Zealand and Europe.— *Tuatara*, 1968, 16, N 1.
- Shackleton N.* Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed.— *Nature*, 1967, 215, N 5096.
- Shackleton N.* Stable isotope study of the palaeoenvironment of the Neolithic site of Nikomedia, Greece.— *Nature*, 1970, 227, N 5261.
- Sharma T., Clayton R. N.* Measurement of  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  ratios of total oxygen of carbonates.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, 29, N 12.
- Shuster C. H.* On the formation of mid-season checks in the shell of *Mya*.— *Anat. Res.*, 1951, 111, N 3.
- Siegel F. R.* The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of Pleistocene corals.— *J. Sediment. Petrol.*, 1960, 30, N 2.
- Sillén L. G.* The ocean as a chemical system.— *Science*, 1967, 156, N 3779.
- Silverman S. R.* The isotope geology of oxygen.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1951, 2, N 1. Перев. в сб. «Изотопы в геологии». ИЛ, 1954.
- Smith P. B., Emiliani C.* Oxygen-isotope analysis of recent tropical Pacific benthonic foraminifera.— *Science*, 1968, 160, N 3834.
- Spaeth Chr.* Aragonitische und calcitische Primärstrukturen im Schalenbau eines Belemniten aus der englischen Unterkreide.— *Paläontol. Z.*, 1971, 45, H. 1—2.

- Spaeth Chr., Hoefs J., Vetter H.* Some aspects of isotopic composition of belemnites and related paleotemperatures.— Bull. Geol. Soc. America, 1971, 82, N 11.
- Squires H. J.* Giant scallops in Newfoundland coastal waters.— Bull. Fish. Res. Board Canada, 1962, N 135.
- Stahl W., Jordan R.* General considerations in isotopic paleotemperature determinations and analyses on Jurassic ammonites.— Earth Planet. Sci. Letters, 1969, 6, N 3.
- Stanton R. J., Dodd J. R.* Paleocologic techniques — comparison of faunal and geochemical analyses of Pliocene paleoenvironments, Kettleman Hills, California.— J. Paleontol., 1970, 44, N 6.
- Stehli F. G.* Shell mineralogy in Paleozoic invertebrates.— Science, 1956, 123, N 3206.
- Stehli F. G., Hower J.* Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments.— J. Sediment. Petrol., 1961, 31, N 3.
- Stenzel H. B.* Aragonite and calcite as constituents of adult oyster shells.— Science, 1963, 142, N 3589.
- Stenzel H. B.* Oysters: composition of the larvae shell.— Science, 1964, 145, N 3628.
- Stevens G. R.* Faunal realms in Jurassic and Cretaceous belemnites.— Geol. Mag., 1963, 100, N 6.
- Stevens G. R.* Faunal realms in Jurassic and Cretaceous belemnites.— Geol. Mag., 1965, 102, N 2.
- Stevens G. R.* Upper Jurassic fossils from Ellsworth Land, West Antarctica, and notes on Upper Jurassic biogeography on the South Pacific region.— N. Z. J. Geol. and Geophys., 1967, 10, N 2.
- Stevens G. R.* Relationship of isotopic temperatures and faunal realms to Jurassic — Cretaceous paleogeography, particularly of the South-west Pacific.— J. Roy. Soc. N. Z., 1971, 1, N 2.
- Stevenson J. A., Dickie L. M.* Annual growth rings and rate of growth of the giant scallop *Pecten magellanicus* (Gmelin) in the Digby area of the bay of Fundy.— J. Fish. Res. Board Canada, 1954, 11, N 5.
- Stuiver M.* Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators.— J. Geophys. Res., 1970, 75, N 27.
- Swan E. F.* The meaning of strontium/calcium ratios.— Deep-Sea Res., 1956, 4.
- Tan F. C., Hudson J. D., Keith M. L.* Jurassic (Callovian) paleotemperatures from Scotland.— Earth Planet. Sci. Letters, 1970, 9.
- Tang S. F.* The breeding of the scallop *Pecten maximus* (L.) with a note on the growth rate.— Proc. Liverpool Biol. Soc., 1941, 54.
- Tarutani T., Clayton R. N., Mayeda T. K.* The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, N 8.
- Tejs R. W., Najdin D. P.* Bestimmung der Jahresmitteltemperaturen und der jahreszeitlichen Temperaturen an Hand der Sauerstoffisotopenverteilung im Kalzit von marinen Fossilien der Russischen Tafel.— Geologie, 1969, 18, H. 9.
- Theilig F., Müller E. P., Harzer D.* Die isotope Zusammensetzung des Sauerstoffs in Karbonatgesteinen der Stassfurt—Serie (Perm) und ihre Bedeutung für Fazies und Paläothermometrie.— Z. angew. Geol., 1968, 14, N 10.
- Thompson T. G., Show T. J.* The strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms.— Deep-Sea Res., Suppl. 3, 1955.
- Tivollier J., Létolle R.* Résultat et interprétation d'analyses isotopiques de faunes malacologiques du Tertiaire parisien.— Mém. B. R. G. M. Colloque sur l'Eocene. Paris, 1968, N 58.
- Todd R., Low D.* Cenomanian (Cretaceous) Foraminifera from the Puerto Rico trench.— Deep-Sea Res., 1964, 11, N 3.
- Tourtellot A., Rye R. O.* Distribution of oxygen and carbon isotopes in fossils of Late Cretaceous ages, Western Interior Region of North America.— Bull. Geol. Soc. America, 1969, 80, N 10.

- Tourtlet H. A., Rye R. O., Peterman Z. E.* Oxygen, carbon and strontium isotope and strontium/rubidium investigation of Pierre Shale.— *J. Sediment. Petrol.*, 1970, 40, N 2.
- Travis D. F.* The structure and organization of, and the relationship, the inorganic crystals and the organic matrix of the prismatic region of *Mytilus edulis*. — *J. Ultrastruct. Res.*, 1968, 23, N 3—4.
- Tudge A. P.* A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate — its use in the measurement of paleotemperatures.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, 18, N 1—2.
- Turekian K. K.* Paleocological significance of the strontium-calcium in fossils and sediments.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1955, 66, N 1.
- Turekian K. K.* The marine geochemistry of strontium. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, 28, N 9.
- Turekian K. K., Armstrong R. L.* Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite — aragonite ratios of some recent molluscan shells.— *J. Marine Res.*, 1960, 18,
- Turekian K. K., Armstrong R. L.* Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from Fox Hills Formation, South Dakota.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1961, 72, N 12.
- Turekian K. K., Kulp J. L.* The geochemistry of strontium.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, 10, N 5—6.
- Urey H. C.* The thermodynamic properties of isotopic substances.— *J. Chem. Soc., London*, 1947. Перев. в сб. «Химия изотопов», № 1, ИЛ, 1948.
- Urey H. C.* Oxygen isotopes in nature and in the laboratory.— *Science*, 1948, 108.
- Urey H. C., Greiff L. J.* Isotopic exchange equilibria.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57.
- Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R.* Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the southeastern United States.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, N 4. Перев. в сб. «Изотопы в геологии». ИЛ, 1954.
- Valentine J. W., Meade R. F.* Isotopic and zoogeographic paleotemperatures of California Pleistocene mollusca.— *Science*, 1960, 132, N 3930.
- Vergnaud Grazzini C.* Problèmes posés par l'étude géodynamique des microfunes actuelles et son application à la stratigraphie, la paléocologie, la paléoclimatologie et la paléothermométrie.— *Rev. géogr. phys. et géol. dynam.*, 1968, 10, N 4.
- Vetter U.* Röntgenographische Gefügeuntersuchungen an Calcit einiger Belemnitenrostern.— *Neues Jahrb. Mineral Abhandl.*, 1968, 109, H. 3.
- Voigt E.* Die Lithogenese der Flach- und Tiefwassersedimente des jüngeren Oberkreidemeeres.— *Jahrb. Hall. Verb. Erforschung mitteldeutschen Bodenschätze*, N. F., Halle, 1929, 8.
- Voigt E.* Zur Temperatur-Kurve des oberen Kreide in Europa.— *Geol. Rundschau*, 1964, 54, H. 1.
- Waskowiak R.* Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft.— *Freiberg. Forschungsh.*, 1962, C 136.
- Watabe N., Wilbur K. M.* Influence of the organic matrix on crystal tape in mollusks.— *Nature*, 1960, 188, N 4747.
- Webb P.* Comments on Late Cretaceous marine climates in New Zealand and adjacent areas.— *Tuatara*, 1968, 16, pt 1.
- Weber J. N.* Carbon and oxygen isotopic ratios as environmental indicators: anomalous results from carbonate shells from beach sediments of Lake Managua, Nicaragua.— *Nature*, 1964a, 201, N 4914.
- Weber J. N.* Palaeoclimatic significance of  $\delta$ -oxygen-18-time trends observed by oxygen isotopic analysis of freshwater limestones.— *Nature*, 1964b, 203, N 4948.
- Weber J. N.* Changes in the oxygen isotopic composition of sea water during the Phanerozoic evolution of the oceans.— *Spec. Paper Geol. Soc. America*, 1965a, N 82.

- Weber J. N. Evolution of the oceans and the origin of finegrained dolomites.— Nature, 19656, 207, N 5000.
- Weber J. N. Dominance of biological effects on the distribution of stable carbon and oxygen isotopes in the skeletal calcites of echinoderms.— Internat. Sympos. Stable Isotopes, Leipzig, 1967a.
- Weber J. N. Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments. Pt I. Bermuda.— Amer. J. Sci., 1967b, 265, N 7.
- Weber J. N. Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates — the Asterozoidea, Ophiurozoidea and Crinozoidea.— Geochim. et cosmochim. acta, 1968, 32, N 1.
- Weber J. N. The incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echinoderms.— Amer. J. Sci., 1969, 267, N 5.
- Weber J. N., Raup D. M. Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinozoidea. I—II.— Geochim. et cosmochim. acta, 1966, 30, N 7.
- Weber J. N., Raup D. M. Comparison of  $C^{13}/C^{12}$  and  $O^{18}/O^{16}$  in the skeletal calcite of recent and fossil echinoids.— J. Paleontol., 1968, 42, N 1.
- Weber J. N., La Rocque A. Isotope ratios in marine mollusk shells after prolonged contact with flowing fresh water.— Science, 1963, 142, N 3600.
- Weber J. N., Woodhead P. M. J. Factors affecting the carbon and oxygen isotopic composition of marine carbonate sediments. Pt II. Heron Island, Great Barrier Reef, Australia.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, N 1.
- Webster J. A., Wahl M. H., Urey H. C. Fractionation of the oxygen isotopes in an exchange reaction.— J. Chem. Phys., 1935, 3.
- Weymouth F. W. The live history and growth of the Pismo clam, *Tivela stultorum*.— Calif. Fish. and Game Commiss. Fish. Bull., 1923, N 7.
- Wicher C. A. Mikropaläontologische Beobachtungen in der höheren borealen Oberkreide, besonders im Maastricht.— Geol. Jahrb., 1953, 68.
- Wilbur K. M. Shell formation and regeneration.— In «Physiology of Mollusca», v. 1. K. M. Wilbur and C. M. Yonge (Eds). N. Y.— London, 1964.
- Wilbur K. M., Owen G. Growth.— In «Physiology of Mollusca», v. I. K. M. Wilbur and C. M. Yonge (Eds). N. Y.— London, 1964.
- Williams-Mitchell E. The zonal value of foraminifera in the Chalk of England.— Proc. Geologists' Assoc., 1948, 59, pt 2.
- Wiseman J. D. Calcium and magnesium carbonate in some Indian Ocean sediments.— In «Progress in Oceanography», 3. M. Sears (Ed). 1965.
- Yochelson E. L., White J. S., MacKenzie G. Aragonite and calcite in mollusks from the Pennsylvanian Kendrigh shale in Kentucky.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1967, N 575-D.
- Zenkevitch L. A., Birstein J. A. On the problem of the antiquity of the deep-sea fauna.— Deep-Sea Res., 1960, 7, N 1.
- Zittel K. Handbuch der Paläontologie (Paläozoologie). München — Leipzig, 1881—1885.

Введение . . . . .	5
Глава первая. Методика анализа изотопного состава кислорода природных вод и органиогенных карбонатов . . . . .	9
Метод измерения изотопного состава кислорода . . . . .	9
Анализ природных вод . . . . .	10
Анализ органиогенных карбонатов . . . . .	13
Стандарты для определения изотопного состава кислорода карбонатов и природных вод . . . . .	15
Глава вторая. Изотопный состав кислорода современных природных вод . . . . .	21
Пресные воды . . . . .	21
Океанические воды . . . . .	23
Выводы . . . . .	27
Глава третья. Изотопный состав кислорода скелетных карбонатов современных организмов . . . . .	28
Вводные замечания . . . . .	28
Некоторые сведения о минеральном и химическом составе скелетных карбонатов . . . . .	28
Минеральная форма скелетных карбонатов . . . . .	29
Отношение арагонит/кальцит . . . . .	31
Содержание магния и стронция . . . . .	32
Факторы, определяющие изотопный состав кислорода органиогенных карбонатов . . . . .	38
Температура воды . . . . .	38
Изотопный состав воды — водный фон . . . . .	39
Биологические особенности организмов . . . . .	41
Минеральный и химический состав карбонатов. Органическое вещество карбонатов . . . . .	48
Изотопный состав кислорода фосфатов скелетов современных организмов . . . . .	51
Выводы . . . . .	52
Глава четвертая. Расшифровка некоторых особенностей биологии современных организмов по изотопному составу кислорода их скелетов . . . . .	53
Вводные замечания . . . . .	53

Сезонные температуры роста . . . . .	54
Общие сведения о сезонности наращивания карбоната кальция в раковинах двустворок . . . . .	54
Определение сезонных температур роста раковин двустворок по $O^{18}/O^{16}$ . . . . .	57
Среднегодовые температуры воды обитания и сезонные температуры наращивания скелетных карбонатов кальция. Изотопные температуры . . . . .	66
Возраст и стадии развития моллюсков . . . . .	70
Изотопный состав кислорода скелетных остатков как возможный таксономический признак . . . . .	71
Выводы . . . . .	75
<b>Глава пятая. Метод изотопной палеотермометрии . . . . .</b>	<b>76</b>
Вводные замечания . . . . .	76
Основы метода . . . . .	76
Равновесное распределение $O^{18}$ между кислородом воды и кислородсодержащего соединения . . . . .	76
Геологическая сохранность первичного изотопного состава кислорода в органических карбонатах . . . . .	85
Ограничения метода . . . . .	89
Первичные ограничения. . . . .	89
Накопление $O^{18}/O^{16}$ некоторыми организмами не в равновесии с изотопным составом кислорода воды . . . . .	89
Водный фон в геологическом прошлом . . . . .	91
Возможные пути устранения влияния водного фона . . . . .	104
Поправки на колебания водного фона. Другие поправки . . . . .	105
Вторичные ограничения . . . . .	109
Проведение исследования . . . . .	116
Сбор материала . . . . .	116
Критерии пригодности материала для палеотемпературных определений . . . . .	117
Подготовка материала для масс-спектрометрического анализа . . . . .	124
Выводы . . . . .	125
<b>Глава шестая. Другие методы определения палеотемператур . . . . .</b>	<b>126</b>
Вводные замечания . . . . .	126
Химико-аналитические методы определения палеотемператур . . . . .	126
Определение палеотемператур по структурным элементам раковин моллюсков и по их минеральному составу . . . . .	129
Выводы . . . . .	131
<b>Глава седьмая. Изотопный состав кислорода скелетных карбонатов ископаемых моллюсков и палеотемпературы. . . . .</b>	<b>132</b>
Вводные замечания . . . . .	132

Ростры белемнитов . . . . .	132
Общие сведения о рострах белемнитов . . . . .	132
Послойные колебания $O^{18}/O^{16}$ ростров как отражение сезонных температур . . . . .	143
Различия изотопных палеотемператур по белемнитам и другим организмам . . . . .	152
О различиях значений температур в зависимости от систематической принадлежности белемнитов . . . . .	161
Другие моллюски . . . . .	163
Двустворки и гастроподы . . . . .	163
Аммониты . . . . .	165
Сезонные и среднегодовые палеотемпературы. Изотопные палеотемпературы . . . . .	166
Выводы . . . . .	167
<b>Глава восьмая. Данные о температурных условиях морей прошлого, полученные методом изотопной палеотермометрии. . . . .</b>	<b>169</b>
Палеозой . . . . .	169
Раннепермские температуры Австралии . . . . .	169
Мезозой . . . . .	170
Температуры триаса Северных Альп . . . . .	170
Температуры юрских морей . . . . .	170
Температуры раннемеловых морей . . . . .	176
Температуры позднемеловых морей. . . . .	179
Кайнозой . . . . .	194
Температуры палеогеновых морей Европы . . . . .	194
Температуры кайнозойских морей Австралии и Новой Зеландии . . . . .	195
Температуры поверхностных и донных вод океанов в плейстоцене . . . . .	199
Температуры Средиземноморья в позднем плиоцене и в плейстоцене . . . . .	211
Кайнозойские температуры поверхностных и донных вод Атлантического и Тихого океанов . . . . .	213
Общие замечания о полученных результатах . . . . .	214
<b>Глава девятая. Изотопные палеотемпературы и некоторые проблемы геологии и биологии . . . . .</b>	<b>219</b>
Вводные замечания . . . . .	219
Палеотемпературы и гипотезы дрейфа континентов и перемещения полюсов . . . . .	219
Палеотемпературы и происхождение глубоководной фауны . . . . .	223
Палеотемпературы и глубина накопления карбонатов . . . . .	226
Палеотемпературы и некоторые задачи стратиграфии и палеогеографии . . . . .	227
Изотопный состав кислорода материковых льдов и пресноводных карбонатов, как показатель климатических условий . . . . .	228
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>231</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>233</b>

**Руфина Владимировна Тейс**  
**Дмитрий Павлович Найдин**

**ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ  
И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА  
ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ**

*Утверждено к печати  
Ордена Ленина Институтом геохимии  
и аналитической химии им. В. И. Вернадского*

Редактор издательства **Н. В. Знаменская**  
Художник **А. А. Кущенко**  
Художественный редактор **С. А. Литвак**  
Технический редактор **Н. П. Кузнецова**

Сдано в набор 14/IX 1972 г.  
Подписано к печати 15/I 1973 г.  
Формат 60×80<sup>1/16</sup>. Бумага № 2. Усл.-печ. л. 16  
Уч.-изд. л. 17,9 Тираж 700. Т-02201. Тип. зак. 1182.  
Цена 1 р. 79 к.

Издательство «Наука»  
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»  
121099 Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1 р. 79 к.

582

2