

**ОТРАЖЕНИЕ ГЛОБАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ
В ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

В статье дается краткий обзор возможностей применения изотопных методов в области палеогеографических и палеоэкологических исследований. Рассматриваются изотопные системы Sr, S, C и O, которые наиболее широко используются в мировой практике при восстановлении биологических и геохимических обстановок прошлого. Характер этих обстановок иногда непосредственно фиксируется в изотопных сигналах, особенно в молодых мезозойско-кайнозойских отложениях. Но даже в них, а тем более в древних палеозойских и в докембрийских породах изотопные соотношения элементов изменяются в ходе эпигенетических преобразований. Вторичным изменениям наиболее подвержен изотопный состав кислорода. Главной причиной его смещения при эпигенезе оказывается взаимодействие карбонатных пород с водами поверхностного происхождения, которые обогащены легким изотопом ^{16}O . Величина смещения зависит от соотношения вода–порода и от температуры. Прогнозировать влияние воды иного происхождения затруднительно. Основная причина смещения изотопного состава углерода в карбонатах – влияние угольной кислоты органического происхождения. Последняя возникает в частности при окислении органического вещества сульфатами. При этом оставшийся сульфат обогащается изотопом ^{34}S , и первичный изотопный состав серы сульфатных пород искажается. Наиболее приближенным к исходному сохраняется стронциевый изотопный сигнал, при условии, что учитываются самые низкие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ из числа измеренных. Корреляционное значение вторичных изменений сохраняется, и, кроме того, они могут заключать в себе информацию о первичном составе пород и о глобальных условиях седиментации и этапов активизации геохимических преобразований пород осадочной оболочки.

V.I. Vinogradov

**ADVANTAGES AND LIMITATIONS
OF THE ISOTOPIC METHODS
IN RECONSTRUCTING SEDIMENTATIONAL ENVIRONMENTS**

The brief review of application the isotope methods in to paleogeographic and paleoecological researches is given in this article. Isotope systems Sr, S, C and O which are most widely used in world practice to find out the biological and geochemical conditions of the past are considered. Character of these conditions sometimes is directly fixed in isotope signals especially in young mezo-cenozoic sediments. But even in them and furthermore in ancient paleozoic and in precambrian rocks isotope ratios of elements change during secondary, epygenetic transformations. The isotope composition of oxygen is most sensitive to secondary changes. The main reason of its displacement in carbonate rocks appears in their interaction with waters of a superficial origin, enriched by lighter isotope ^{16}O . The size of displacement depends on the water – rock ratio and temperature. The influence of other origin water is inconvenient. A principal cause of carbon isotope composition disturbance is influence of organic origin CO_2 , with arises in particular during oxidation of organic substance by sulfates. Thus is generated sulfate,

enriched by heavier isotope ^{34}S , and the initial isotope structure of sulphatic beds is deformed. The best approach to initial value is kept by strontium isotope signal if to be guided by lowest of measured ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Correlation significance of epygenetic changes is kept, and besides they may comprise the information about initial composition of rocks and about global conditions sedimentology and stages of rocks geochemical transformations.

Три революции в науках о Земле – появление плейттектоники, подъем в области планетологии и знаний об окружающей среде – наряду с различиями имеют много общего. Будучи тесно связанными во времени, они активно взаимодействуют друг с другом, и эволюция в одной из этих областей активно и положительно влияет на другие и ведет, вероятно, к новой высшей форме глобальной парадигмы

Allegre, Courtillot, 1999, p. 1917

ВВЕДЕНИЕ

Изучение экологических обстановок прошлого, изменений климата, состава атмосферы и океана, масштабов взаимодействия живой и неживой природы и тому подобных процессов оказывается в фокусе научных интересов многих смежных специальностей и в первую очередь специальностей геологического профиля. Приоритет среди них принадлежит биостратиграфам и литологам, поскольку биосфера с ее живым и косным веществом наиболее чутко отражает все события геологического прошлого. Реакция проявляется прежде всего в определенной эволюции живого и в химическом – элементном, микрохимическом, изотопном – составе организма, костном или раковинном. Так или иначе, все эти знания черпаются из материала осадочных пород, которые и сами по себе содержат признаки палеоэкологических обстановок. Поэтому литологические и литолого-геохимические исследования служат также источником информации о развитии внешних геосфер Земли. Адекватная, правдоподобная картина прошлого может быть получена только коллективными усилиями специалистов разного профиля. Но мы знаем, как трудно бывает это реализовать. Трудности связаны и с субъективными причинами, и в частности с отсутствием должного лидерства, и с объективными обстоятельствами, среди которых не последнюю роль играет финансирование. Это особенно относится к разного рода геохимическим исследованиям, которые требуют дорогостоящих аналитических работ. Вместе с тем, именно геохимические исследования на современном уровне развития экспериментальной техники дают новый мощный импульс традиционным стратиграфическим работам наблюдательного плана.

Будучи в студенчестве учеником В.В. Меннера, общаясь с ним уже в пределах ГИНа и проникаясь духом исследовательской обстановки, которую Владимир Васильевич создавал, я охотно откликнулся на предложение Ю.Б. Гладенкова быть участником этого сборника, хотя по своей специализации только частично соприкасаюсь с его ведущей темой.

Цель предлагаемой статьи – познакомить читателя с основными идеями использования изотопных исследований проблемы глобальных изменений среды и событийной стратиграфии. Количество исследований в этой области огромно и продолжает лавинообразно нарастать. Сама проблема столь же интересна, сколь и сложна из-за своей многофакторности. К положительным результатам может привести только комплексный подход, при котором учитываются по возможности все многообразные факторы, влияющие на среду обитания биосферной оболочки и ее взаимосвязи с окружением. Но всякое комплексное исследование многофакторных процессов таит в себе опасность, связанную с естественным желанием согласовать результаты различных направлений работ, и не всегда удается избежать субъективных представлений и разделить желаемое и действительное.

В обзоре делается попытка рассмотреть с позиций изотопной геохимии принципиальные возможности изотопных методов и ограничения при использовании их в области событийной стратиграфии. Можно выделить несколько задач, которые ставятся перед изотопными исследованиями.

Главная из них – установить, отражает ли полученный изотопный сигнал в конкретном разрезе некоторое событие местного, регионального или планетарного плана. Для этого требуется воспроизведение результата на множестве других разрезов, и здесь на первый план выступает проблема их корреляции. Наверное, для этого нужно опираться на какой-то признак, который следует признать основным, ибо комплекс неопределенных признаков определенного решения дать не может. Здесь как раз очень легко принять желаемое за действительное.

Другая задача состоит в выяснении причины появления изотопного сигнала. В рамках изотопной геохимии набор таких причин довольно ограничен, и именно в этом заключается сильная сторона изотопных методов. В общем, абстрагированном виде она обычно решается просто.

Наконец, третья задача, столь же или даже более сложная, чем первая, состоит в переходе от абстрактного решения к конкретизации условий появления изотопного сигнала на определенном уровне стратиграфической шкалы. Особое место занимает еще одна прикладного характера математическая задача – извлечение полезной составляющей из казалось бы хаотического распределения результатов измерений.

Разумеется, что чем далее мы уходим вниз по шкале времени, тем сложнее решаются задачи изотопно-событийной стратиграфии.

Прекрасным примером комплексного подхода к изучению проблемы глобальных изменений является программа Канадского института передовых исследований (Advanced Research). Результаты первого этапа работ по программе (1993–1998 г.) опубликованы в специальном выпуске *Chemical Geology*. 1999. Vol. 161, N 1/4. Намечен и, надо полагать, выполнен этим же коллективом следующий этап исследований 1999–2004 г. Комплексность, в частности, состоит в применении для одних и тех же объектов изотопных исследований разных элементов, что существенно повышает информационность результатов. Тем не менее, в соответствии с задачей этой статьи ниже ведется поэлементное рассмотрение материалов.

Сделанные комментарии к рассматриваемым ниже публикациям конечно имеют субъективную окраску. Весь мой довольно большой опыт работы по осадочным породам говорит о весьма существенной роли процессов их вторичных преобразований. Эти преобразования приводят к изменениям и химического и изотопного состава слагающих их минеральных компонентов, и опасность недооценки роли эпигенетических изменений, может быть преувеличенная опасность, в дальнейшем многократно подчеркивается. Естественно, нет никакой возможности охватить все опубликованные материалы по проблеме палеогеографии и палеоэкологии даже только в области изотопной геохимии. Используемый довольно подробный перечень литературы позволит читателю выйти на первоисточники и самому оценить значимость излагаемых там результатов.

ИЗОТОПНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ

Некоторые положения, которые относятся к данному разделу, рассмотрены в другой публикации [Виноградов, 2001]. Поэтому здесь мы остановимся только на одном вопросе – степени достоверности шкалы изотопного возраста. Совмещение биостратиграфической и изотопной (абсолютного возраста) шкал геологического времени является одной из важнейших задач геологии, и уже выполненные к настоящему времени исследования и полученные результаты служат предметом заслуженной гордости человеческой мысли. Между тем, в сопоставлении двух шкал скрыт ряд противоречий. Одно из них состоит в различии требуемой точности определения времени в биостратиграфии и возможностей геохронологии.

Относительная точность биостратиграфического расчленения мезозойско-кайнозойских отложений достигает сейчас сотен тысяч лет. Ни один из методов изотопной геохронологии такой точности обеспечить не может. В лучшем случае она составляет несколько миллионов лет. Кстати, реально ее оценить довольно трудно. Обычно даваемые оценки основаны только на допустимых лабораторных ошибках. В то же время, главный источник погрешности заключен в анализируемом материале. Сюда включаются и возможные неточности стратиграфической привязки образца, и несоответствие определяемого по нему возраста времени осадконакопления и только в последнюю очередь – экспериментальные ошибки. Собственно, убеждение в том, что рассчитанный по результатам измерений возраст отражает некоторое реальное событие в жизни породы, должно основываться именно на самих результатах измерений. При этом измеренный возраст может оказаться и старше и моложе стратиграфического. Как правило, при работе с материалом самих осадочных пород он оказывается «омоложенным», фиксирующим некоторое или даже некоторые события постседиментационных изменений. В этом смысле изотопную геохронологию следует тоже относить к разряду событийно-стратиграфических методов. Я полагаю, что цирконометрия тоже не является здесь исключением.

Событийный характер изотопно-геохронологических, равно как и других изотопных методов в стратиграфии, особенно ярко проявляется при изучении докембрийских осадочных пород, к которым, к сожалению, плохо применимы и собственно стратиграфические, т.е. биостратиграфические

методы. Сказанное вовсе не умаляет важности и значения тех и других. Просто нужно отдавать себе отчет в их низкой разрешающей способности по сравнению с применением к фанерозойским отложениям.

Тем не менее, даже для фанерозойского времени изотопно-геохронологические шкалы приводятся обычно с неоправданно завышенной точностью. Для иллюстрации возьмем одну из наиболее «благополучных» шкал – юрского времени. В 1989 г. в капитальной работе [Harland et al., 1990] по шкале геологического времени даны оценки возраста границ юрских веков. Благополучной эта шкала считается потому, что в ее основу положено большое число измерений с использованием различных методов и анализируемого материала. Конкретные результаты измерений, которые учитывались при вычислении возраста рубежей, показаны на рис. 1 горизонтальными штрихами и объединяющими их для образцов соответствующего века вертикальными линиями. Цифры шкалы выражены с поразительной точностью, которую трудно соразмерить с исходным цифровым материалом. В рассматриваемой работе приводится метод обработки первичного материала и оговорены те препятствия, которые приходится преодолевать при окончательном составлении шкалы. Результаты этой гигантской и очень нужной работы не могут не вызывать восхищение. И все же, несмотря на определенность полученных цифр, остаются сомнения в правильности оценки их значимости. Ни одна из исходных цифр не определена с более высокой точностью, чем несколько процентов. Обычно она оценивается в 2–4% и более и зависит, как уже говорилось, не от лабораторного эксперимента, а от того, что специалисты в области изотопного датирования называют «природным шумом». Никакие методы статистической обработки не могут эти ошибки снять, и, следовательно, каждой вычисленной цифре на шкале должна быть приписана ошибка, и для пользы дела ее лучше не занижать. Всякая публикуемая шкала есть просто предложение на некоторое соглашение, принятие которого удобно в одних случаях и неудобно или даже вредно в других.

Для сравнения на том же рис. 1 показана шкала, скорректированная А.Г. Рублевым [2000] с учетом последних публикаций в области изотопного датирования. Сделав на профессиональном уровне выборку опубликованных результатов, А.Г. Рублев пришел к выводу, что шкала юрского времени за последние 10 лет практически не изменилась. И он, видимо, совершенно прав, поскольку с профессиональной точки зрения изменение возраста нижней границы юрской системы на 8 млн лет действительно не очень существенно.

Иное положение с нижней границей кембрия, которая вне зависимости от дискуссии, где ее проводить, изменилась со времени публикации шкалы 1989 г. [Harland et al., 1990] почти на 30 млн лет. Детально этот вопрос проанализирован недавно в работе М.А. Семихатова [2000]. Основанием для такого пересмотра явились определения, выполненные по цирконам из вулканических отложений. Развитие лабораторной техники открыло возможность работать с единичными зернами циркона. Циркон по праву считается одним из наиболее устойчивых минералов и, следовательно, может дать наиболее представительные результаты. Очень может быть, что основанное на цирконометрии снижение возраста границы венд–кембрий оправдано. Но все же сегодня его нельзя принять безоговорочно, и на это есть несколько причин. Часть из них была изложена В.В. Хоментовским [2000].

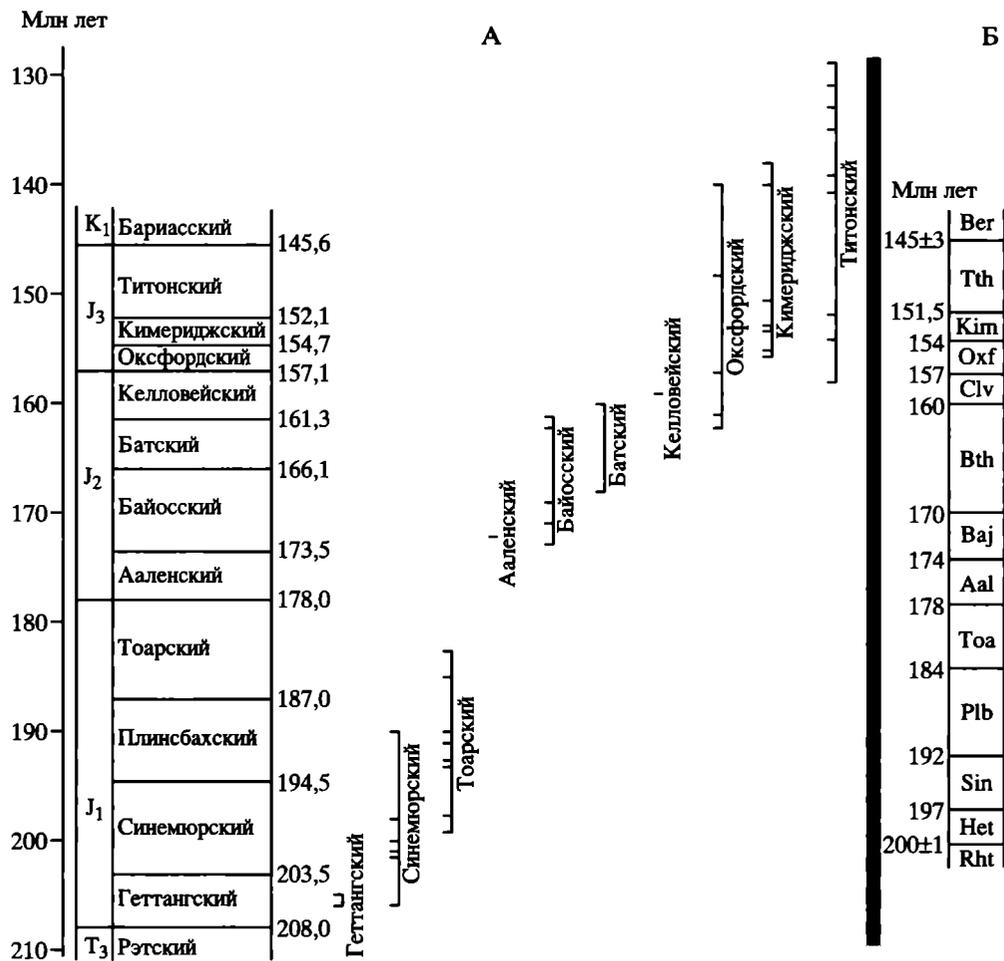


Рис. 1. Шкала юрского времени в абсолютных единицах, млн лет

На А – горизонтальные штрихи и объединяющие их вертикальные линии – результаты конкретных измерений, которые легли в основу шкалы В.Б. Харланда [Harland et al., 1990]. Б – юрская шкала А.Г. Рублева [2000]

Нужно учесть еще, что высокая устойчивость циркона оказывается понятием довольно относительным. Практически вся уран–свинцовая геохронометрия, и в том числе цирконометрия, основана на учете потерь радиогенных изотопов свинца. Никаких сомнений в самом факте таких потерь нет. Предложены модели их учета при расчете возраста (см.: [Фор, 1989]), но и они справедливы только в рамках постулируемых условий. Считается, например, что свинец, который теряется цирконом, имеет тот же изотопный состав, что и остающийся в минерале. Это заведомо не так, и тому есть физические обоснования. Потери цирконом свинца связаны не только с условиями высокотемпературного воздействия на минерал, но происходят и при простом выветривании. Есть даже указания на аутигенное образование цир-

кона. Экспериментально показано, что сравнительно низкотемпературная (175 °С) обработка слегка митамиктных зерен циркона раствором хлористого кальция и соляной кислоты приводит к частичной потере ими не только свинца, но также урана и тория [Geisler et al., 2002].

Важно учесть еще, что вулканогенно-осадочные породы наиболее легко подвергаются эпигенетическим изменениям и практически не сохраняют свой первичный состав. Находящиеся в них мелкие вулканического происхождения цирконы тоже могут быть изменены скорее, чем в других породах осадочного разреза. Так, например, цирконы из пеплового прослоя верхневендских отложений Зимнего берега (Белое море) располагаются в U–Pb координатах на дискордии [Martin et al., 2000]. Это означает, что они заведомо испытали нарушение уран-свинцовой системы вероятнее всего за счет потери радиогенного свинца и, может быть, урана. Естественно, никаким серьезным высокотемпературным воздействиям эти цирконы за время своего существования в платформенных осадках не подвергались. Их U–Pb системы нарушились в ходе обычных для платформенных осадков постседиментационных изменений при взаимодействии вода–порода. Поэтому потенциальное искажение изотопного возраста циркона кажется вполне вероятным особенно в пепловых прослоях (см. также: [Mundil et al., 2001]).

Другая важная причина состоит в следующем. Принятое ранее значение возраста нижней границы кембрия было обосновано большим количеством K–Ar и Rb–Sr измерений. Значительная их часть выполнена по глаукониту, который обычно дает «омоложенный» возраст. Сегодня сбрасывать все эти измерения со счета только потому, что они были выполнены много лет тому назад, вряд ли оправдано. Для этого нужны убедительные основания, которые никем не были приведены, главным образом в связи с верой в непогрешимость цирконовых цифр. Нам представляется, что эта проблема настолько серьезна и в стратиграфическом и в геохронологическом смысле, что заслуживает специальных исследований, и пока они не будут выполнены, окончательное решение о смещении возраста границы венд–кембрий принимать не следует. Существующие различия в стратиграфическом положении границы венд–кембрий в абсолютном летосчислении малы, и не выходят за реальные пределы разрешения метода.

И все же в недрах самих изотопно-геохронологических методов существуют приемы и способы оценить факт несоответствия измеренного изотопного возраста стратиграфическому. Они требуют обычно проведения большого комплекса изотопных измерений и по своему уровню относятся к разряду серьезных научных исследований.

ИЗОТОПНАЯ СОБЫТИЙНАЯ СТРАТИГРАФИЯ

В базовой основе других изотопных методов время вообще отсутствует. Смещение изотопного состава изучаемой системы элементов происходит под влиянием процессов, которые могут иметь общий глобальный характер или местный, частный. Различить их между собой не всегда возможно. Поэтому использованию их для целей стратиграфической корреляции должен предшествовать огромный объем работ, основанный на изучении четко

идентифицированных разрезов. Для фанерозоя эти работы в значительной степени уже выполнены. Одно из последних обобщений их дано в работе под руководством Дж. Вейзера [Veizer et al., 1999]. Детально обобщены также данные по неопротерозойской изотопной стратиграфии [Walter et al., 2000]. Знакомство с этими двумя работами даст читателю полное представление о возможностях и ограничениях использования изотопных методов в целях стратиграфической корреляции. В предлагаемой статье кратко рассматриваются только некоторые стороны этой сложной проблемы.

Изотопный состав стронция. В воде фанерозойских морей отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ периодически менялось в интервале 0,707–0,709. Определяется оно главным образом по карбонатному и отчасти фосфатному материалу. Известно, что карбонаты легко подвергаются постседиментационной перекристаллизации, в ходе которой изотопный состав стронция может измениться. Как правило, это изменение идет в сторону повышения изотопного отношения за счет добавок радиогенного стронция (^{87}Sr) из окружающих терригенных пород. Чтобы по возможности избежать такого заражения, ведется специальный подбор образцов. Наилучшим материалом оказываются карбонатные панцири брахиопод, белемнитов, фораминифер и фосфатный материал конодонт, которые имеют высокие концентрации стронция. Но даже и в этих случаях не удается избежать шума, вызванного теми или иными причинами искажения исходного сигнала. Тем не менее, целый ряд шкал изменения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в воде фанерозойских морей, построенных разными авторами в разное время, оказываются очень сходными.

В одной из последних работ, уже упомянутой выше [Veizer et al., 1999], суммированы данные более чем 3000 определений. Выделены наиболее перспективные в стратиграфическом отношении участки результирующей кривой. Они приходятся на верхний кембрий – ордовик – силур, ранний–средний девон, ранний карбон, пермь – ранний триас, юру и кайнозой. Наибольшее разрешение позволяет получить участок кривой последних ~40 млн лет. За это время изотопное отношение стронция монотонно изменяется от 0,7077 до 0,7090, т.е. на 0,0013. Учитывая точность измерительной методики (до 0,00001), разрешение при благоприятных условиях в смысле доступного материала может быть доведено до 300–400 тыс. лет. Реально, видимо, такая точность недостижима. Специальное исследование разреза океанических красных глин по стронцию в фосфатном материале зубов акул позволило получить в интервале 25 млн лет разрешение от 1 до 3 млн лет [Gleason et al., 2002]. На мезозойском и более древних участках кривой реально достижимое разрешение значительно хуже. Все же ряд конкретных задач событийно-стратиграфического плана с ее помощью решается. Но главная ценность кривой заключается в хорошей воспроизводимости характера вариаций изотопного состава стронция во времени на всех континентах. Это свидетельствует, что кривая отражает глобальные, прежде всего тектонические, события и ее фанерозойская часть может служить репером при интерпретации вариаций во времени изотопных соотношений других элементов.

Детальная математическая обработка огромного массива данных [Prokorph, Veizer, 1999] позволила выделить на эволюционной кривой изотоп-

ных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фанерозойских морях шесть переломных моментов, которые приходятся на 500, 340, 288, 210, 65 и 28 млн лет. Соответственно, фанерозойское время может быть разделено по изотопному составу стронция морской воды на следующие периоды: кембрий, ордовик – ранний карбон, пермь–триас, юра–мел, палеоген и неоген–квартер [Prokoph, Veizer, 1999]. Кроме того, выявляется невидимая на глаз цикличность в характере кривой и, следовательно, событий, которые она отражает. Наиболее отчетливо проявляется цикл в 94 млн лет. Этот интригующий вывод еще нуждается в своем подтверждении и объяснении возможных причин этой цикличности.

В последнее время были опубликованы результаты детальных исследований изотопных отношений стронция на стратиграфических рубежах с наибольшими градиентами изменения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: на границе кембрия и ордовика [Denison et al., 1998; Ebneth et al., 2001], среднего–верхнего ордовика [Shields et al., 2003], перми и триаса [Korte et al., 2003; Denison, Koepnick, 1995], ранней юры [Jones et al., 1994] и др. Они демонстрируют весьма важную роль подобных исследований в области «событийной стратиграфии».

Реперный, эталонный характер кривой изотопного состава стронция поддерживается тем, что главная причина изменения состава стронция в океанической и морской воде установлена с большой достоверностью. Существует только два основных поставщика стронция в океаническую воду. Один из них – речной сток континентального стронция с высоким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ около 0,712, другой – стронций океанических базальтов с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ около 0,703. От соотношения доли каждого из этих поставщиков зависит изотопный состав океанического стронция в каждый момент геологического времени. Причины изменений во времени влияния обоих резервуаров на изотопный состав стронция океанической воды легко понимаемы. В периоды тектонической активизации и возрастания интенсивности континентального стока должно возрасть и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океанической воде. В периоды усиления процессов спрединга и вулканизма увеличивается поступление стронция из пород океанической коры и, соответственно, снижение величины этого отношения.

Реальная картина взаимодействия резервуаров в круговороте стронция сложна, и попытки его балансового расчета на базе имеющихся данных пока не приводят к успеху [Davis et al., 2003]. Тем более не всегда легко интерпретируются наблюдаемые вариации изотопного состава стронция в древних осадочных бассейнах. Но, повторим, что в любом случае они связаны с событиями глобального масштаба. В частности, резкий подъем изотопного отношения стронция океанической воды за последние 40 млн лет связывается с активными горообразовательными процессами альпийского тектогенеза и повышенным континентальным стоком [Richter et al., 1992]. Считается, что кроме усиления денудации горообразовательные процессы приводят к изменению климата и условий химического выветривания, что тоже влияет на изотопный состав сносимого реками стронция. Яркий пример этому дало изучение кернового материала в приантарктических частях Атлантического и Индийского океанов вблизи эоцен-олигоценного перехода – одном из важных эпизодов смены климата

[Zachos et al., 1999]. Нужно учитывать только, что демонстрируется связь отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с климатом, но не климата с горообразованием.

Значительно сложнее обстоит дело с докембрийской историей. Здесь эволюционная кривая изотопных отношений стронция может быть построена только в самом обобщенном виде, хотя попытки ее детализировать постоянно продолжаются. Две основные трудности мешают ее построению. Одна из них связана с задачей определения возраста (изотопного или стратиграфического) исследуемых горизонтов, которая для докембрийских отложений оказывается несоизмеримо более сложной, чем для фанерозойских. Другая трудность заключается во влиянии на изотопный состав стронция вторичных, эпигенетических изменений пород, которым, опять-таки, докембрийские отложения подвергались в значительно большей степени, чем фанерозойские. Часто вторичные изменения приводят не только к смещению изотопных отношений стронция в карбонатах, но и целиком перестраивают изотопные часы, нарушая их ход или устанавливая на новый отсчет времени.

В качестве одного из примеров можно привести данные по каратавской серии Южного Урала, которая стратиграфически относится к позднему рифею. Детальное изучение карбонатных пород каратавской серии обнаружило очень низкие изотопные отношения стронция (до 0,7053) [Кузнецов, Семихатов и др., 2003]. Это позволило авторам растянуть во времени так называемое «мантийное событие», зафиксированное ранее [Veizer et al., 1983] на уровне около 900 млн лет, и построить обобщенную весьма подробную «стандартную» кривую изменения во времени отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ океанической воды в интервале 1000–600 млн лет. Однако никакой уверенности в том, что принимаемый авторами изотопный возраст пород каратавской серии близок к возрасту накопления осадков нет. Более вероятно, что он «омоложен» под влиянием эпигенетических процессов, пик которых приходится примерно на 800 млн лет [Виноградов и др., 2001]. Некоторые детали этих проблем можно найти в других работах автора и в приведенной там библиографии [Виноградов, 2001, 2003].

Изотопный состав углерода. В геохимическом отношении углерод относится к числу циклических элементов. Его атомы находятся в постоянном круговороте в пределах верхних оболочек Земли – атмосфере, гидросфере и литосфере. В ходе этого круговорота происходит разделение изотопов углерода, и отдельные его формы, или геохимические резервуары, характеризуются своим изотопным составом.

Изотопный состав углерода, как и других стабильных элементов, принято выражать в относительных единицах $\delta^{13}\text{C}\%$ ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ и т.п.). Они показывают, на сколько промилей¹ (тысячных долей) содержание тяжелого изотопа в образце больше или меньше, чем в принимаемом эталоне. Выбор эталона определяется простым соглашением. Так, в качестве эталона изотопного состава углерода (и кислорода) Г. Крейгом был предложен белемнит из меловых отложений формации Пи-Ди – эталон PDB. В нем значение $\delta^{13}\text{C}$ принято равным нулю. Положительные или отрицательные величины

¹ Это слово используется здесь как склоняемое существительное женского рода по аналогии с существительным мужского рода – процент.

Сопоставление значений $\delta^{18}\text{O}$ в шкалах PDB и SMOW

PDB	SMOW	PDB	SMOW	PDB	SMOW
-19	11,3	-11	19,5	-3	27,8
-18	12,3	-10	20,6	-2	28,8
-17	13,3	-9	21,6	-1	29,8
-16	14,4	-8	22,6	0	30,9
-15	15,4	-7	23,6	1	31,9
-14	16,4	-6	24,7	2	32,9
-13	17,5	-5	25,7	3	34,0
-12	18,5	-4	26,7	4	35,0

$\delta^{13}\text{C}$ означают «утяжеление» или «облегчение» образца по отношению к эталону. Нужно сказать, что к настоящему времени все вещество исходного эталона уже израсходовано, и подготовлены и используются в практической работе стандартные образцы карбонатов, откалиброванные по эталону PDB. Для кислорода используется также, особенно для некарбонатных пород, эталон SMOW – средний состав океанической воды. Измеренные данные легко пересчитываются по отношению к любому из этих эталонов – $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} + 30,86$ (таблица).

Автору приходилось видеть некоторые трудности в восприятии этих цифр и пересчетов коллегами смежных специальностей. Позволю себе дать совет воспринимать их просто как ряд цифр, которые располагаются в некоторой условной шкале, как воспринимаются привычные шкалы температуры, длины и т.п.

Механизмы изотопного фракционирования углерода рассмотрены во многих работах и, в частности, в исследованиях Э.М. Галимова [1968, 1973]. В виде кратких обобщений они описаны многими авторами, например: [Дегенс, 1967; Хёвс, 1983; Кулешов, 1986]. Обсуждать их здесь нет необходимости. Важно сказать только, что основная масса земного углерода образует два главных по объему вещества геохимических резервуара. Один из них представлен карбонатными породами, другой – разными формами органического вещества.

Основной ступенью изотопного разделения оказывается фотосинтез, при котором органическое вещество обогащается легким изотопом углерода. Средние значения $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества лежат в пределах $-20\text{--} -30\text{‰}$. Углерод большей части осадочных карбонатов имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ около $0\pm 2\text{‰}$. Связь между резервуарами осуществляется через атмосферную углекислоту и ее растворенные в океанической воде формы. Изменения в соотношениях объемов двух основных резервуаров отразятся на изотопном составе углерода в каждом из них, что собственно и представляет интерес в рамках событийной стратиграфии. Время пребывания CO_2 в атмосфере и океане измеряется несколькими сотнями или тысячами лет [Дегенс, 1967], т.е. его круговорот и обновление происходят очень быстро. Поэтому изменения в изотопном составе осадочной оболочки могут отражать события глобального значения [Kump, Arthur, 1999].

Очевидно, что более надежным индикатором этих изменений является карбонатный резервуар. Органический углерод очень подвижен в осадочной обо-

лочке, и его сингенетичность вмещающей породе не всегда доказуема. Кроме того, исходное органическое вещество в зависимости от его типа, происхождения и многочисленных преобразований на стадиях переноса и раннего диагенеза имеет довольно большой разброс изотопных отношений углерода. На этом фоне трудно доказательно установить признаки, связанные с изменениями в объемах основных резервуаров. Поэтому при балансовых расчетах используются обычно данные по изотопному составу углерода суммарного органического вещества, заключенного в породе. Вопрос о его сингенетичности осадкам иногда даже не рассматривается [Hayes et al., 1999]. Исходный карбонатный материал более однороден по своему изотопному составу в пределах осадочного бассейна или даже планеты в целом. Поэтому, опираясь на него, можно с большей уверенностью интерпретировать обнаруженные изотопные вариации в связи с событиями регионального или планетарного масштабов.

Наиболее детальная картина глобальных изменений изотопного состава углерода установлена для кайнозоя – верхов мезозоя, чему в особенности способствовали данные глубоководного бурения. Показана связь циклических колебаний $\delta^{13}\text{C}$ карбонатного углерода (бентосные фораминиферы) с климатическими изменениями [Wallmann, 2001; Zachos et al., 2001]. Особенно наглядно отрицательный пик значений $\delta^{13}\text{C}$ зафиксирован на уровне палеоцен-эоценового термального максимума (около 55 млн лет). Вместе с тем, высказано предположение, что появление этого и, вероятно, многих других отрицательных пиков углерода связано с режимом газогидратной, метановой, оболочки, емкость которой достаточна для смещения изотопного равновесия углерода земных экзосфер [Dickens, 2003]. В свою очередь, увеличение или сокращение газогидратного резервуара углерода в масштабах планеты может быть связано с целым рядом причин и в том числе с изменениями климата.

Весьма обстоятельная работа была проведена по изучению нижнемеловых, апт-нижнеальбских, отложений. Изотопный состав углерода проанализирован в разрезах Бассейна Ваконтейн на северо-востоке Франции и плато Мазаган в Центральной Атлантике. Общее большое количество измерений (702 и 225) обеспечило высокое разрешение по времени – от 0,66 до 33 и от 1 до 55 тыс. лет, соответственно, и позволило получить более высокое стратиграфическое разрешение разрезов по сравнению с биостратиграфическим. Особенно подчеркивается четкая корреляция в глобальном масштабе горизонта черных сланцев и хорошо воспроизводимая в изотопном сигнале граница апта и альба [Hertle et al., 2004].

С увеличением возраста отложений детальность построения эволюционных кривых изотопного состава, включая и углеродную, уменьшается прежде всего за счет постседиментационных, эпигенетических изменений карбонатных пород. Широко проявленное в осадочной оболочке Земли аэробное или анаэробное окисление органического вещества приводит к образованию углекислого газа, который наследует «легкий» изотопный состав углерода исходного вещества. Участие его в преобразовании карбонатных пород разреза вызывает смещение их изотопного состава и может привести к ошибочным интерпретациям. Нельзя сбрасывать со счета и более экзотичные,

но реально существующие процессы «утяжеления» изотопного состава карбонатного углерода [Покровский, 1996]. Они обязаны весьма широко проявленным в осадочной оболочке Земли процессам метанообразования. Дело в том, что наибольшее фракционирование изотопов углерода происходит в системе углекислота–метан, где метан обогащается легким изотопом углерода, а углекислый газ – тяжелым. Так, например, для метана газовых залежей обычны значения $\delta^{13}\text{C} = -40 + -50\%$, а $\delta^{13}\text{C}$ в углекислом газе иногда поднимается до $+10\%$ [Галимов, 1973]. Еще более высокие значения встречаются в газах грязевых вулканов [Валяев и др., 1985; Лаврушин и др., 1996, 2003], через которые разгружаются флюидные системы глубоких горизонтов осадочной оболочки. Обмен карбонатов с подобной углекислотой может привести к «утяжелению» их изотопного состава. Эти и другие подобные обстоятельства необходимо учитывать при использовании данных по изотопному составу углерода в целях геологической корреляции.

Как уже говорилось выше, для изотопных исследований стараются использовать карбонатный материал, в наименьшей степени подверженный постседиментационным изменениям. Показателями слабой измененности считаются высокие концентрации стронция в карбонатном материале и низкие содержания железа и марганца. Там, где возможно, стараются использовать хорошо сохранившиеся панцири организмов. Но даже и в этом случае общий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ для временных интервалов оказывается очень большим. Судя по сводным данным [Veizer et al., 1999], в среднем силуре он превышает 10% (от -3 до $+8$), немного меньший разброс характерен для верхнего девона и перми и даже в мезозое он находится в пределах $5-6\%$. Однако, несмотря на такой большой разброс данных, характер кривых, построенных по средним значениям $\delta^{13}\text{C}$ для разных отрезков времени, воспроизводится в различных разрезах, что подтверждает корреляционную значимость изотопных характеристик углерода фанерозойских карбонатов.

Что касается причин изменений в соотношениях карбонатного и органического углерода, то они значительно менее определены, нежели в соотношении резервуаров стронция. Считается обычно, что снижение уровня Мирового океана, например, в эпохи оледенений, сопровождается масштабным окислением органического вещества обнажившегося шельфа. Это вызывает дополнительное поступление в атмосферу «легкой» углекислоты и понижение значений $\delta^{13}\text{C}$ в осаждающихся карбонатах. Потепление климата и развитие морской трансгрессии создают условия для активизации жизни и массового захоронения органического вещества, что должно сопровождаться увеличением значений $\delta^{13}\text{C}$ карбонатного материала. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе Б.Г. Покровского [1996] и в цитированных им публикациях. Но можно представить себе целый ряд других причин, которые вызывают дополнительное окисление или, наоборот, захоронение органического вещества, о чем уже говорилось выше. Некоторые из них имеют локальный характер и находят отклик только в конкретных осадочных бассейнах. Вероятно поэтому дисперсия изотопных отношений углерода в разновозрастных карбонатах очень велика и в некоторых случаях перекрывает общий разброс усредненных значений $\delta^{13}\text{C}$ для карбонатов разного возраста.

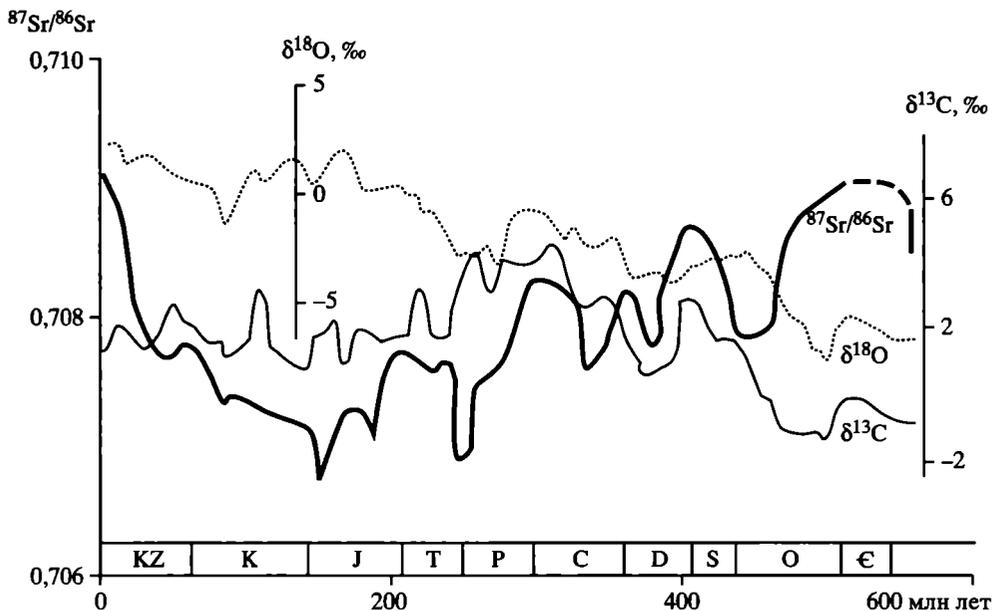


Рис. 2. Вариации средних значений изотопных отношений стронция и изотопного состава кислорода и углерода в течение фанерозоя, по данным: [Veizer et al., 1999]

На фоне большого и хаотичного разброса изотопных отношений углерода фанерозойских карбонатов (см.: (Veizer et al., 1999, fig. 8, 9]) построение усредненной кривой кажется довольно условным. Тем не менее, в ней отражаются некоторые события, которые имеют, по-видимому, планетарный характер.

Поэтому интересно сравнить между собой эволюционные кривые изотопного состава стронция и углерода. Изотопный состав этих элементов в океанической воде определяется принципиально различными факторами. Такое сравнение можно провести по рис. 2, который построен по данным: [Veizer et al., 1999]. Напомним еще раз, что разброс результатов конкретных измерений $\delta^{13}\text{C}$ намного превосходит таковой для $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, и только общее большое количество измерений (более 2000) дает возможность сопоставлять эти кривые. Их глазомерное сопоставление не позволяет выявить какие-либо определенные закономерности. Кажется, что на мезозойско-кайнозойском отрезке временной шкалы кривые находятся в противофазе, а на палеозойском видна обратная картина. Математическая обработка данных по изотопному составу углерода фанерозойских карбонатов тоже не дает ярко выраженных результатов. Намечается некоторая периодичность вариаций со временем около 94–125 млн лет. Ее совпадение с периодичностью изменений отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ вряд ли случайно. Видимо, тектоническая природа вариаций стронциевых отношений проявляется опосредованно через изменения климата, уровня Мирового океана и тому подобных факторов и в изотопном составе атмосферной углекислоты и осаждаемых карбонатов [Prokoph, Veizer, 1999].

Общий большой разброс изотопных отношений карбонатного углерода и довольно неопределенная картина их вариаций во времени не дают радужных перспектив на использование значений $\delta^{13}\text{C}$ в качестве инструмента корреляции палеозойских отложений. Тем не менее, направленное изучение карбонатов на тех участках стратиграфической шкалы, где изменения их изотопного состава проявлены наиболее отчетливо, позволяет построить модели поведения изотопных систем и согласовать их с реальными результатами измерений и знаниями геологической истории [Bruckschen et al., 1999; Godderis et al., 2001; Musashi et al., 2001; Shields et al., 2003].

Еще сложнее обстоит дело с докембрийской шкалой, хотя именно в ее верхней неопротерозойской части и на границе венд–кембрий практически повсеместно воспроизводятся специфичные для этого отрезка шкалы изотопно-углеродные сигналы. Они обнаружены различными авторами на представительных разрезах Сибирской платформы и других регионов мира. Характер этих сигналов, корреляционное значение и вероятные причины их появления детально рассмотрены в работах: [Magaritz et al., 1991; Deryu et al., 1992; Brasier et al., 1996, 1990; Покровский, 1996; Strauss et al., 1997; Покровский и др., 1999; Calver et al., 2000]. «Наиболее характерным элементом изотопно-углеродных кривых, полученных по различным разрезам Сибирской платформы, является предманькайская отрицательная аномалия, во время которой величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах опускаются до -5% и ниже. На протяжении всего манькайского (немакит-далдынского) яруса величины $\delta^{13}\text{C}$ постепенно увеличиваются, достигая вблизи основания томмотского яруса $3-5\%$ » [Покровский и др., 1999, с. 33].

Ранее такой же рисунок изменений величин $\delta^{13}\text{C}$ был отмечен во многих других карбонатных разрезах верхнего протерозоя с фиксацией отрицательной аномалии около 600 и положительной около 570 млн лет назад. Выразительная картина изменения изотопного состава углерода неопротерозойских карбонатов приведена в работе: [Jacobsen, Kaufman, 1999]. Собрав обширный опубликованный материал, авторы показали, что изменения в характере кривой $\delta^{13}\text{C}$ довольно хорошо согласуются с границами ледниковых эпизодов: в эпохи оледенений карбонатный углерод характеризуется отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}$ ($-4 + -5\%$), а в межледниковья – положительными (до $+10\%$). Правда, принятое авторами очень высокое разрешение по возрасту пород обсуждаемых разрезов оставляют сомнения, не явилась ли столь выразительная картина [Jacobsen, Kaufman, 1999, рис. 5] простым и понятным желанием ее получить. Изучение неопротерозойских пород Монголии не обнаружило прямых доказательств захоронения больших объемов органического вещества в связи с наличием тяжелых по изотопному составу углерода карбонатов. «В настоящее время наши знания относительно глубоководных осадков слишком ограничены, чтобы принять или отбросить гипотезы высокой скорости захоронения органического вещества в течение большей части неопротерозойского времени. Однако убедительность некоторых исходных посылок оставляет этот вопрос заслуживающим внимания». И далее: «Обычно наблюдаемая связь похолодания, регрессии, мелководной аноксической обстановки и увеличения $\delta^{13}\text{C}$ в позднем протерозо-

зое – раннем палеозое требует новых убедительных геохимических исследований...» [Shields et al., 2002, p. 106 и 109]. Сомнения в причинности связи отрицательных аномалий изотопного состава углерода с эпохами неопротерозойских оледенений были обоснованы в работе [Sreenivas, Das Sharma, 2001].

Вероятно, самая ярко выраженная положительная аномалия изотопного состава углерода среди всех осадочных карбонатов приходится на время около 2 млрд лет. Первые указания на ее существование еще без точной возрастной привязки были получены Э.М. Галимовым [1968] и затем воспроизведены и уточнены многими авторами на большом количестве разрезов [Schidlowski et al., 1976; Baker, Fallick, 1989; Tikhomirova, Makarikhin, 1993; Покровский, Мележик, 1995; Karhu, Holland, 1996; Melezhik, Fallick, 1996; Melezhik et al., 1997; Горохов и др., 1998; Bau et al., 1999; Lindsay, Brasier 2002; Кузнецов, Мележик и др., 2003]. Значения $\delta^{13}\text{C}$ на протяжении примерно 100 млн лет находятся в пределах 5–10, а иногда достигают рекордной величины 17‰. Эта аномалия связывается обычно с возрастанием скорости и массы захоронения органического вещества и с увеличением концентрации кислорода в атмосфере, хотя не все авторы разделяют такую точку зрения [Виноградов и др., 1969; Виноградов, 1973; Vinogradov, 1972; Schidlowski, 2001; Rosing, Frei, 2004]. Характерно, что в карбонатах, предшествующих по времени отложения аномальным и в последующих, изотопный состав углерода оказывается «нормальным». Поэтому двухмиллиардную изотопно-углеродную аномалию следует воспринимать как временное нарушение динамического равновесия в круговороте углерода. Причины такого нарушения еще нуждаются в прояснении.

На фоне подобных значимых, воспроизводимых на разных разрезах колебаний изотопно-углеродная кривая в пределах отдельных конкретных разрезов всегда испытывает мелкие отклонения от некоторой средней линии, образуя пилообразную форму. Эти отклонения, хотя и превышают экспериментальные ошибки, отражают так называемый «природный шум», который свойствен многим сложным системам и который бессмысленно использовать в целях корреляции отложений. Причины появления воспроизводимых (значимых) аномалий далеко не всегда ясны. Они могут быть следствием локальных или планетарных условий осадконакопления или следствием постседиментационных изменений пород, которые тоже могут определяться как локальными условиями, так и общепланетарными событиями. И в том и в другом случае установленные факты воспроизводимости аномалий могут и должны использоваться в рамках событийной стратиграфии.

Изотопный состав кислорода. В осадочных и, прежде всего, в карбонатных породах изотопный состав кислорода особенно подвержен вторичным изменениям. Ведь все породы так или иначе связаны взаимодействием с водными растворами, в которых кислород – преобладающий элемент. В равновесии с морской водой ($\delta^{18}\text{O}=0\text{‰}$) изотопный состав кислорода в карбонатном веществе смещен в сторону обогащения тяжелым изотопом до значений $\delta^{18}\text{O} = +30\text{‰}^2$. При повышении температуры обмена эта разница

² По отношению к стандарту SMOW. Ниже для всех приводимых значений $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах используется шкала PDB.

уменьшается и, соответственно, в измененных карбонатах уменьшаются величины $\delta^{18}\text{O}$. Этому способствует также участие в питании подземных вод атмосферной составляющей с исходными значениями $\delta^{18}\text{O} < 0_{(\text{SMOW})}$.

По степени вероятной сохранности изотопного состава карбонатного осадка со времени его образования элементы образуют последовательность $\text{C} > \text{Sr} > \text{O}$. Разница в скорости уравнивания углерода и кислорода в системе карбонатная порода – флюид может достигать трех порядков величины [Banner, Hanson, 1990]. Поэтому существуют сомнения в унаследованности изотопного состава кислорода со времени равновесия с морской водой, даже когда речь идет о брахиоподах [Gao, Land, 1995] (см. также дискуссию: [Land, 1995] и [Veizer, 1995]). Обычно наиболее представительными, информативными считаются данные по фораминиферам, на основании которых реконструируется смена температурного режима океанической воды и, следовательно, общих климатических изменений. Было показано, однако, что даже эоцен-олигоценые фораминиферы тропических морей подвергаются в осадке диагенетическим изменениям, которые нарушают изотопные соотношения кислорода, и рассчитанные по ним температуры поверхностных слоев океанической воды оказываются заниженными [Schrag, 1999].

Наибольшие успехи достигнуты при изучении молодых образований, включая плиоценовые осадки. Особый интерес вызвали работы по изучению изотопного состава кислорода в керне скважин, пробуривших ледяные щиты в Гренландии и Антарктике. Обнаружены периодические вариации изотопного состава кислорода, которые отражают в усредненном виде изменения земной температуры. Общий обзор этих исследований и соответствующие литературные ссылки даны в руководстве: [Фор, 1989]. В одной из ранних работ, посвященных этому вопросу, приведен график, где четко выделены периоды относительно теплого и холодного климата за последние 750 лет [Dansgaard et al., 1971, p. 43]. Периодичность климатических изменений имеет две составляющие – 78 и 181 лет. Экстраполяция данных на будущее показывает, что следующий (малый) климатический оптимум приходится на 2010–2020 г. К настоящему времени детальные исследования эволюции изотопного состава кислорода (и водорода) ледяного панциря планеты уже охватывают временной интервал в 45 тыс. лет. При этом разрешение составило около 50 лет [Stenni et al., 2003].

Совместное изучение вариаций $\delta^{18}\text{O}$ и δD в керне антарктического льда позволило получить информацию о характере изменения температуры не только в районе скважины, но и в районе питания атмосферной влаги и дать тем самым представление о градиенте температуры по широте. Вплоть до конца последнего ледникового максимума около 20 тыс. лет назад этот градиент был существенно выше современного. Он заметно уменьшается во время температурного подъема 38 тыс. и затем снова постепенно возрастает и достигает максимума около 18 тыс. лет назад. Во временном интервале 45–28 тыс. фиксируются систематические примерно столетние температурные осцилляции с двумя максимумами – около 45 и 38 тыс. лет. В интервале 28–18 тыс. лет температурные условия отличались высокой стабильностью.

С 18 тыс. началось активное потепление, и в последние 10 тыс. лет принципиальных климатических изменений не происходило [Stenni et al., 2003, рис. 3].

Достоверные данные о периодичности температурных изменений морской воды получены по результатам измерений кислорода в фораминиферах из океанических осадков вплоть до конца миоцена [Shackleton, 1995] и по фосфатному материалу зубов акул из миоценовых отложений Южной Германии [Vennermann, Hegner, 1998].

Вопрос о сохранности изотопного состава кислорода карбонатного и фосфатного материала белемнитовых ростров детально рассмотрен в работе: [Longinelli et al., 2002]. Авторы убедительно показали обрастание и прораствление ростров белемнитов вторичным кварцем и связанным с вторичными преобразованиями смещением $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного и фосфатного материала. Приведенные ими данные показывают также, что первичный изотопный состав кислорода часто оказывается нарушенным во всем стратиграфическом интервале, начиная с плиоцена. Поскольку степень такого нарушения даже в смежных образцах различна, то всегда обнаруживается некоторый спектр значений $\delta^{18}\text{O}$. Вторичные изменения обычно идут под влиянием пресных вод, и поэтому изотопный состав кислорода в измененных образцах смещается в сторону низких $\delta^{18}\text{O}$, а более высокие из числа измеренных должны ближе отвечать исходному. Но и тогда рассчитанная температура воды по ним часто оказывается нереальной, что заставляет обратиться к гипотезе непостоянства изотопного состава океанической воды во времени. «Такая гипотеза априори отбрасывается большинством палеоклиматологов и палеоокеанографов. До сих пор, однако, не удается предложить альтернативные гипотезы, чтобы объяснить имеющиеся данные, и сейчас ведутся дополнительные измерения фаунистических объектов» [Longinelli et al., 2002, с. 457].

На рис. 2 хорошо виден общий тренд уменьшения значений $\delta^{18}\text{O}$ от 0 до -5‰ в фанерозойских карбонатах с увеличением их возраста. Многие исследователи логично связывают этот тренд со степенью постседиментационных изменений, которые усиливаются с возрастом пород. Можно допустить, что с этим же связано и изменение тенденции в ковариациях значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 2). Верхняя половина фанерозоя характеризуется неярко выраженной обратной тенденцией в поведении кривых, а начиная примерно с границы пермь–карбон – прямой.

Вариации изотопного состава углерода и кислорода при вторичных преобразованиях пород имеют разные причины, хотя и реализуются в одних и тех же процессах. Поэтому ковариации значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ обычно рассматриваются как признак вторичных преобразований карбонатов. Измерения изотопного состава кислорода параллельно с углеродом имеют, таким образом, контрольное значение. В подавляющем большинстве случаев в реальных разрезах нижнепалеозойских и, особенно, докембрийских отложений изменения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах находятся в значимой корреляции между собой. Наличие такой корреляции указывает с большой вероятностью на вторичную природу изотопных соотношений.

В то же время, отсутствие корреляции не исключает вероятности вторичных изменений пород. Это обстоятельство далеко не всегда учитывается при интерпретации экспериментального материала и, видимо, не всегда сам факт корреляции может быть однозначно интерпретирован. В частности, четкая корреляция $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характерна для озерных отложений аридных областей [Dettman et al., 2003 и цитированная там литература].

Детальное исследование изотопного состава Sr, C и O проведено по представительной коллекции ордовикских брахиопод [Shields et al., 2003]. Особое внимание авторы обращают на признаки сохранности в изученных образцах изотопных характеристик и в первую очередь кислорода. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном материале брахиопод в нижнем ордовике находятся на уровне $-8 \pm 10\text{‰}$, затем довольно резко возрастают в начале среднего ордовика до $-6 \pm 5\text{‰}$ и в самом конце верхнего ордовика поднимаются -3‰ .

Казалось бы, столь низкие величины должны свидетельствовать о вторичных изменениях пород, и, понимая это, авторы приводят целую серию аргументов в пользу первичного обеднения тяжелым изотопом ^{18}O образцов нижнего и среднего ордовика, неоднократно оговаривая, однако, некоторую условность, предположительность такого заключения. На графиках рис. 3, построенных по данным Г.П. Шилдса с коллегами, [Shields et al., 2003], видна очень хорошая корреляция эволюционных кривых изотопного состава кислорода и углерода. Мне кажется, что ее было бы легче объяснить

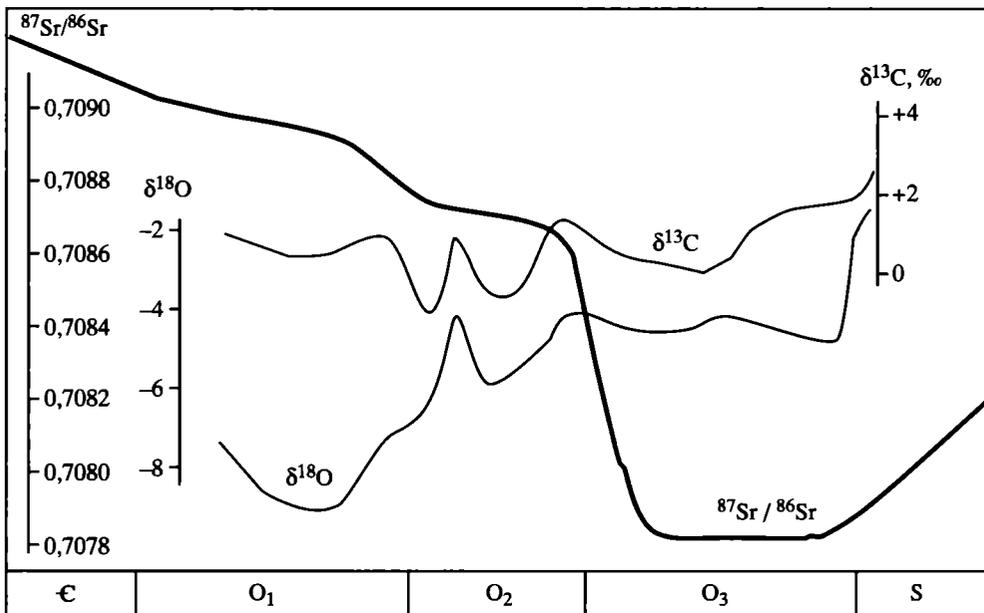


Рис. 3. Вариации средних значений изотопных отношений стронция и изотопного состава кислорода и углерода в брахиоподах ордовика, по данным: [Shields et al., 2003]

Видно согласное поведение эволюционных кривых углерода и кислорода. Изотопный состав стронция океанической воды резко изменяется на границе среднего и верхнего ордовика

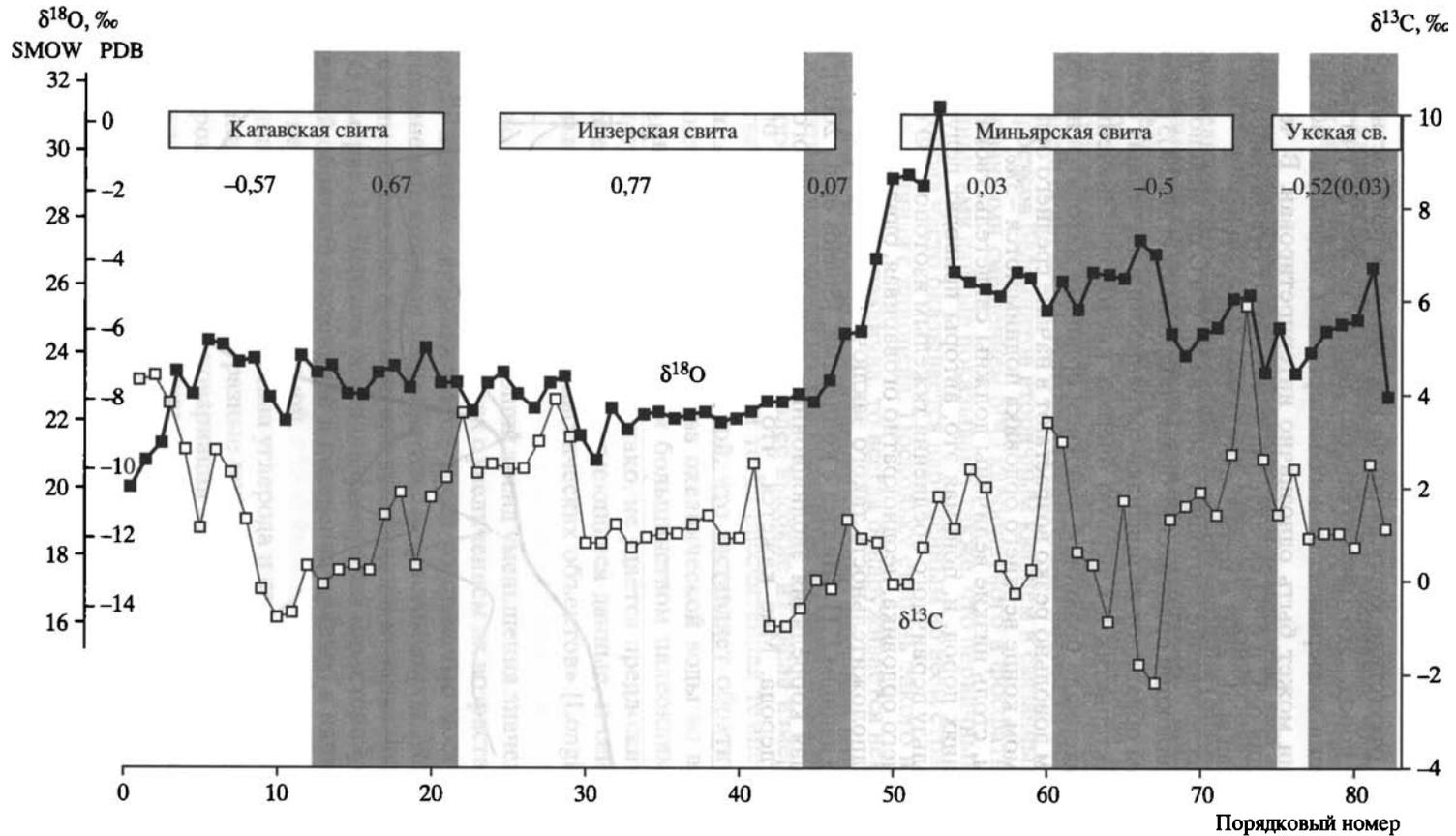


Рис. 4. Вариации изотопного состава кислорода и углерода в карбонатных породах каратавской серии Южного Урала. График составлен по данным: [Подковыров и др., 1998]

Затененные области – верхние подсвиты соответствующих свит. Цифры на графике – коэффициенты корреляции значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в пределах подсвит. Остальные пояснения см. в тексте

вторичными изменениями, нежели отражением климатического фактора и общим снижением $\delta^{18}\text{O}$ Мирового океана, как это делают авторы рассматриваемой работы, тем более что стронциевая кривая мало подобна кислородной и углеродной. К тому же, и стронциевые данные обнаруживают значительные колебания, которые определенно отражают влияние вторичных процессов. На эволюционной кривой стронция видно резкое снижение изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на границе среднего и верхнего ордовика, которое безусловно должно отражать важное глобальное событие. По мнению Г.А. Шилдса, «Быстрое падение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде в интервале 465–455 млн лет произошло скорее всего в результате комбинации ряда факторов, включая низкие скорости коллизии, апlifта и эрозии и высокие скорости гидротермальной циркуляции и выветривания вулканических пород» [Shields et al., 2003, с. 2013]. Похоже, что комбинация этих факторов не очень отразилась на изотопных системах углерода и кислорода. Тем не менее, в пользу частичной или полной сохранности изотопных систем говорит сходство характеристик ордовикских брахиопод, собранных в самых разных точках земного шара. Сегодня это противоречие вряд ли разрешимо.

На рис. 4 суммированы данные В.Н. Подковырова с соавторами [1998] по изотопному составу углерода и кислорода карбонатов каратавской серии верхнего рифея Южного Урала. Верхние четыре свиты каратавских отложений представлены преимущественно карбонатными породами, суммарная мощность которых достигает 1,5 км. Авторы проанализировали 82 образца наименее измененных карбонатов. На рис. 4 они располагаются в последовательности отбора по разрезу. Светлые поля – нижние подсвиты соответствующих свит, затененные – верхние. Цифры на графике – коэффициенты корреляции, рассчитанные для подсвит. Нижняя подсвита укской свиты представлена всего двумя образцами, и поэтому расчет произведен в целом по свите. Цифра в скобках – при учете всех (девяти) точек, вне скобок – восемь.

Изотопный состав кислорода в неизмененных осадочных карбонатах характеризуется значениями $\delta^{18}\text{O}$ от -6 до $+1\%$. Примерно такой же состав обнаружен в карбонатах практически по всему изученному В.Н. Подковыровым с соавторами разрезу. Все же видно, что по изотопному составу кислорода исследованный разрез делится на две части по границе между инзерской и миньярской свитами. Над этой границей по разрезу значения $\delta^{18}\text{O}$ несколько выше и варьируют в несколько большей степени. Что касается положительного пика в нижней подсвите миньярской свиты, то это вообще рекордные значения для древних осадочных карбонатов. Столь высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ могут указывать на образование карбонатов в условиях эвапоритовых бассейнов. Изотопный состав углерода в пределах миньярской и укской свит также испытывает очень большие колебания, и в целом корреляция изменений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в этой части разреза выражена нечетко или вообще отсутствует. Она значима для верхней подсвиты миньярской свиты и вполне очевидна для карбонатов катавской и инзерской свит. Поэтому представления авторов [Подковыров и др., 1998] о высокой степени сохранности

$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
SMOW PDB

32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10

$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$

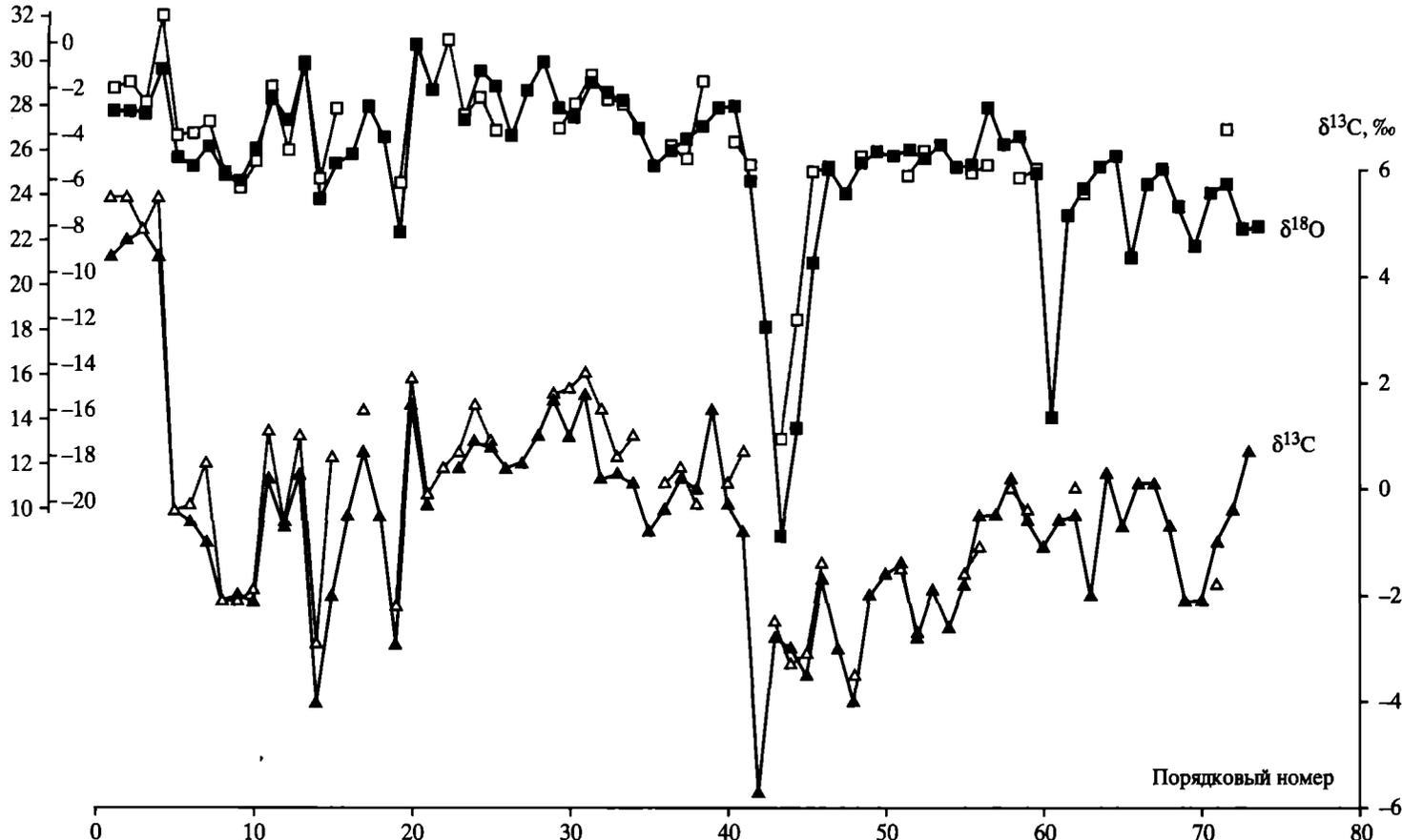
$\delta^{18}\text{O}$

$\delta^{13}\text{C}$

Порядковый номер

6
4
2
0
-2
-4
-6

0 10 20 30 40 50 60 70 80



первичных изотопных меток в карбонатных породах каратавской серии вряд ли правомерны, тем более что вторичные изменения глинистых пород серии зафиксированы в этом разрезе совершенно четко [Виноградов и др., 2001].

Другой показательный пример, на который мы уже ссылались выше, дает работа Б.Г. Покровского с соавторами [1999]. Она посвящена изучению боксонской серии верхнего докембрия Восточного Саяна. Общая мощность серии превышает 3 км. Авторы полагают, что в изученном ими разрезе изотопные характеристики карбонатов первичны, т.е. не подвергались вторичным изменениям. На рис. 5 образцы располагаются в стратиграфической последовательности слева направо от основания толщи до ее кровли. Видно, что значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в кальцитах и доломитах сходны. Характер кривых на протяжении всего разреза практически не меняется. Коэффициенты корреляции изменений изотопных соотношений кислорода и углерода по всему разрезу составляют 0,56 и 0,64 для кальцита и доломита, соответственно. Все это указывает, по моему мнению, что изотопные соотношения обоих элементов были подвержены вторичным, эпигенетическим изменениям, причем в боксонском разрезе они были более интенсивны, чем в каратавском. Как и в каратавском разрезе, поражают высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, совершенно не характерные для измененных пород. По-видимому, и в этом случае следует предполагать, что боксонские карбонаты образовались в условиях эвапоритизации водоема.

Несмотря на явные признаки вторичных изменений карбонатов в обоих регионах, некоторые характеристические признаки вариационных кривых могут использоваться в качестве реперных при стратиграфической корреляции, по крайней мере, в региональном масштабе. Это хорошо показано в работах: [Покровский, 1996; Покровский и др., 1999]. Дело в том, что вторичные преобразования резко усиливаются в определенные периоды геологической активизации территории, а поскольку характер осадочных толщ на обширных площадях геологических структур часто оказывается сходным, то сходным может оказаться и характер геохимических изменений пород.

Хороший пример сказанному дает работа: [Heydary et al., 2001]. В ней приведены данные по изотопному составу кислорода и углерода на пересечении стратиграфического рубежа пермь–триас в разрезах Китая, Италии, Австрии и Ирана. На границе или несколько выше нее отмечается резкое падение $\delta^{18}\text{O}$ и четкая положительная корреляция значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, которая, по мнению авторов [Heydary et al., 2001; Scholle, 1995], свидетельствует о ее вторичной природе. В данном случае она легко объясняется реально документированным в разрезах Центрального Тетиса эрозийным перерывом на этом рубеже.

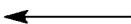


Рис. 5. Вариации изотопного состава кислорода и углерода в карбонатах боксонской серии Восточного Саяна. График составлен по данным: [Покровский и др., 1999]

Положение образцов на графике слева – направо отвечает их положению от низа до верха разреза. Коэффициенты корреляции рассчитаны отдельно для кальцита и доломита. Незалитые значки – доломиты, залитые – кальциты

Изотопный состав серы. В качестве эталона изотопного состава серы была принята сера троилита из метеорита Каньон Дьябло. Реально сера троилита из различных метеоритов очень однородна, и полагают, что средний изотопный состав серы Земли сходен с метеоритным ($\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$).

Фракционирование изотопов серы в осадочной оболочке связано главным образом с процессами сульфатредукции. Продукт восстановления – сероводород – обогащается легким изотопом, а оставшийся сульфат – тяжелым. В глобальном масштабе основное разделение изотопов серы происходит в верхней пленке илистых осадков в условиях свободного обмена наддонной и поровой воды. За счет бактериального окисления органического вещества в иле идет восстановление сульфатной серы до сульфидной. Масштабность этого процесса определяется количеством доступного для участия в реакции сульфатредукции органического вещества в осадках. Степень изотопного разделения зависит от многих частных причин, таких как количество и качество органического вещества в осадке, изолированности осадка от обмена поровых вод с наддонной водой и многих прочих. Если сероводород сразу же связывается в осадке в виде сульфида (мельниковита, марказита, пирита), как это реально обычно и происходит, изотопный состав сульфидной серы оказывается очень различным даже в пределах отдельных минеральных зерен, характеризуясь в среднем отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (обычно $-20 \div -40\text{‰}$).

Наоборот, в океаническом (морском) резервуаре за счет быстрого перемешивания воды изотопный состав сульфатной серы оказывается исключительно однородным. Сегодняшнее значение $\delta^{34}\text{S}$ Мирового океана около $+21\text{‰}$. Его можно назвать мировой константой, отражающей общий результат геохимического круговорота серы. Главным определяющим фактором здесь оказывается количество органического вещества в осадках в планетарном масштабе, которое в целом отражает состояние биосферы на данный момент времени, или «количество жизни», по терминологии В.И. Вернадского. (Мне не раз приходилось убеждаться, что этот термин, как и стоящее за ним содержание, встречает резкую неприязнь, хотя по сути своей он связан с основополагающими идеями В.И. Вернадского. Для более спокойного восприятия его можно заменить выражением «активность жизни».)

Из сказанного ясно, что изотопный состав серы диагенетических сульфидов в принципе не может использоваться в качестве палеоэкологического или корреляционного признака. Он зависит от множества трудно определяемых факторов и является, таким образом, величиной случайной. Этот очевидный вывод был воспроизведен в обзорной статье [Strauss, 1997]. Наоборот, в составе серы океанического сульфата должны отражаться события глобального масштаба. Динамический круговорот серы и результирующий изотопный состав ее в океаническом резервуаре определяются соотношением континентального стока и сульфатредукции. Основные питающие резервуары серы континентального стока – продукты окисления осадочных сульфидов и сульфатные толщи эвапоритов. Их относительное участие в речном стоке зависит от множества факторов, но, может быть, в среднем по плане-

те оказывается более или менее постоянным. Средний изотопный состав серы современного речного стока около +5 + +10‰.

В питании внутренних морей за счет повышенной доли материкового стока $\delta^{34}\text{S}$ может несколько снижаться по сравнению с открытыми водоемами. Например, в Белом и Черном морях $\delta^{34}\text{S} = 17\text{--}18\text{‰}$. Еще сильнее влияние серы материкового стока сказывается в изолированных внутренних водоемах, и, например, в сульфате Каспийской воды $\delta^{34}\text{S} = 10\text{‰}$, а в воде Кара-Богаз-Гола и его соляных отложениях за счет чрезвычайно активно идущих там процессов сульфатредукции варьирует от 10 до 18‰ (детальнее см.: [Виноградов, 1980]). Но, видимо, некоторому влиянию континентального стока подвержена и система открытого океана. Представительные данные показывают, что в эоцене во временном интервале около 55–45 млн лет изотопный состав серы океанического сульфата изменяется на 4‰ – от 22 до 18‰, что проще всего было бы объяснить усиленным поступлением в это время в океанический резервуар относительно легкой континентальной серы [Raytan et al., 1998].

Гипсо-ангидритовые залежи эвапоритов наследуют изотопный состав серы водоема. Поскольку эвапоритовые бассейны прошлого питались в основном за счет подтока океанических вод, интерес к получению информации об эволюции изотопного состава серы древних морских бассейнов всегда был очень высок. Однако и в этом случае интерпретация данных применительно к проблеме событийности встречает большие трудности. Они связаны с относительной редкостью соленосных отложений и нечеткостью их стратиграфического положения. Кроме того, конкретные измерения обнаруживают довольно большой разброс изотопных отношений, и по мере накопления данных неопределенность только возрастает. На рис. 6 показана обобщенная кривая изменения изотопного состава сульфатной серы фанерозойских эвапоритов (по: [Нильсен, 1973; Strauss, 1997]). Полоса, ограниченная вертикальными пунктирными линиями, отвечает разбросу результатов измерений в раковинах современных морских организмов [Kampschulte et al., 2001]. Картина не кажется очень выразительной. Видно, что вплоть до низов палеозоя на фоне общего большого разброса данных средние значения $\delta^{34}\text{S}$ выдерживаются на уровне, близком к современному. Исключение составляют эвапориты перми (частично нижнего триаса и верхнего карбона), для которых характерен облегченный изотопный состав серы, и эвапориты кембрия с тяжелым составом серы.

Высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ характерны также для вендских и рифейских сульфатов. Обычно такое утяжеление интерпретируется как показатель состава серы океанической воды соответствующего времени с вытекающими отсюда «событийными» выводами. Удалось показать, однако [Виноградов, 1980], на серии примеров разновозрастных эвапоритовых отложений, что восстановление сульфатов и связанное с этим утяжеление изотопного состава серы – одна из наиболее ярких особенностей постседиментационных изменений гипсо-ангидритовых толщ соленосных пород. Особенно хорошо это видно на примере кембрийских эвапоритов Сибирской платформы [Виноградов, 1980, 2003; Виноградов, Пустыльников, 1994]. Можно уверенно

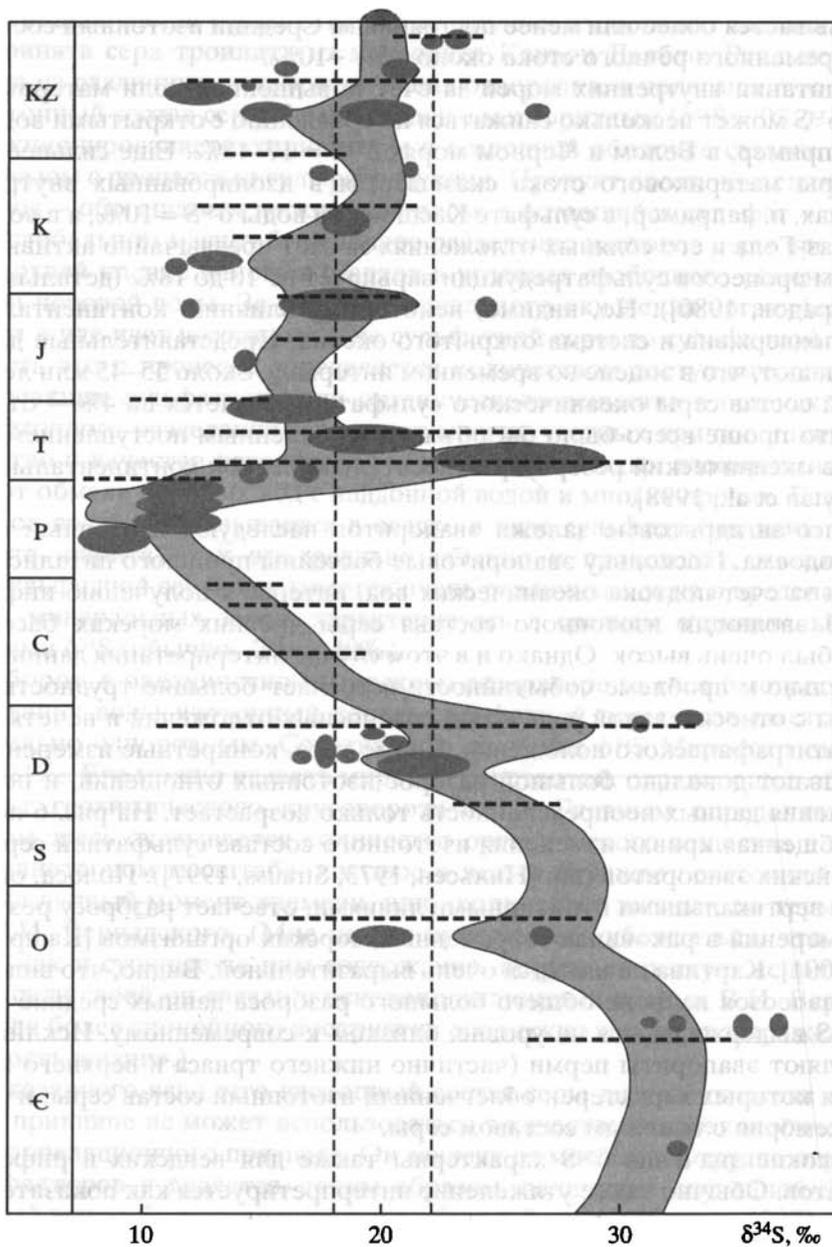


Рис. 6. Вариации изотопного состава серы фанерозойских эвапоритов (по: [Нильсен, 1973] – затемненные поля, [Strauss, 1997] – пунктирные линии)

Вертикальными линиями ограничена область вариаций изотопного состава сульфатной серы в раковинах современных морских организмов [Kampschulte et al., 2001]

утверждать, что принятое для кембрийских морей значение $\delta^{34}\text{S} = +25 + +30\text{‰}$ ошибочно, и, по всей видимости, оно было близким к современному.

Вероятно, и в других случаях разброс изотопных отношений сульфатной серы в значительной степени связан с процессами эпигенетической редукции сульфатов. В зависимости от условий восстановления, детали которых мы не будем здесь рассматривать, изотопный состав серы в сохранившихся от восстановления сульфатах останется неизменным, либо сместится в той или иной степени в сторону утяжеления. Следовательно, наиболее информативными для рассматриваемой нами задачи оказываются отрицательные аномалии состава сульфатной серы. Наиболее значимая из них – пермская, хотя такая аномалия зафиксирована и в верхнекембрийских соленосных отложениях Сибирской платформы [Писарчик и др., 1981]. Эти аномалии отражают специфику условий соленакопления, когда солеродные бассейны представляли собой полузамкнутые водоемы с преимущественным питанием за счет континентального стока [Виноградов, 1980].

Малая разрешающая способность эволюционной кривой и другие причины общего характера предопределяют ограниченные возможности использования изотопного состава серы соленосных отложений в рамках событийной стратиграфии. Предпринимаются попытки восполнить эти недостатки анализом микроколичеств сульфатной серы в карбонатах, которым автор пользовался в свое время при изучении докембрийских пород [Виноградов, 1973, 1980].

Детальный многоэлементный изотопный анализ ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) брахиопод из каменноугольных отложений различных регионов (от Бельгии до Южного Урала) рассмотрен в работе: [Kampschulte et al., 2001]. Кривые изменения изотопных отношений стронция, углерода, кислорода и серы в целом коррелируют друг с другом, хотя требуется некоторая доля фантазии, чтобы ее увидеть. Облегчает дело проведенная авторами аппроксимация точек полиномами четвертой и шестой степени. Соответствующие кривые показывают специфичность изотопных данных для визейского, серпуховского, башкирского и московского ярусов. Остальная часть разреза не охарактеризована достаточным количеством измерений. Положительная корреляция изотопных отношений стронция и серы свидетельствует о первично тектонической причине эволюции $\delta^{34}\text{S}$. Для объяснения подъема изотопных отношений, начиная с визейского времени, предполагается целая цепь причинно зависимых событий – общее поднятие, изменения климата и скорости денудации, усиление поставки в океаны органических компонентов-восстановителей, усиление процессов сульфатредукции и подъем значений $\delta^{34}\text{S}$ океанического сульфата. Подобной цепью событий можно объяснить и падение значений $\delta^{34}\text{S}$ от башкирского к московскому времени. Для этого нужно предположить усиленное выветривание и окисление сульфидов в осадочных породах питающих провинций и, соответственно, усиленную поставку в бассейны сноса легких сульфатов [Kampschulte et al., 2001].

Попытка согласовать вариации изотопных отношений сульфатной серы намибийских неопротерозойских (1000–545 млн лет) карбонатов с этапами глобального оледенения сделана в работе: [Hurtgen et al., 2002]. Авторы на-

шли, что аномально тяжелые сульфаты с $\delta^{34}\text{S} +30 + +40\text{‰}$ заключены в карбонатах, перекрывающих ледниковые отложения. Это позволило им нарисовать картину, которая объясняет утяжеление сульфатной серы в бассейне осадконакопления и Мировом океане. Всеобщее оледенение сдерживает или прекращает снос легкого материкового сульфата. Его концентрация в океанической воде уменьшается, а сульфатредукция продолжается. В результате в сульфате океанической воды накапливается избыток тяжелой серы ^{34}S . Этот и другие приводимые авторами доводы не кажутся убедительными, и гораздо более простое объяснение видится в процессах постседиментационных преобразований пород, тем более что в изученных образцах наблюдается четкая корреляция значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (коэффициент корреляции около 0,7 при 44 определениях).

Нелинейное фракционирование изотопов серы. Сера имеет четыре стабильных изотопа – ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S . Их распространенность (в %) составляет, соответственно, 95,0; 0,74; 4,24 и 0,017 [Жэй, Лэби, 1962]. Из теории и практики известно, что степень изотопного фракционирования в общем пропорциональна разнице в массовых числах. Поэтому не имеет принципиального значения, какую из пар изотопов серы выбрать для изучения их природного разделения. Если разделение изотопов ^{32}S и ^{34}S характеризуется некоторым значением n , то в том же процессе разделение ^{32}S и ^{33}S составит $1/2n$, а ^{32}S и ^{36}S – $2n$. Измерения ^{32}S и ^{34}S выбраны из чисто практических соображений – их легче проводить, поскольку распространенность этих изотопов выше. Однако при изучении метеоритного вещества канадскими исследователями (Hulston, Thode) было обнаружено нелинейное поведение изотопов серы, связанное с ядерными реакциями под воздействия космического облучения (см. обзор в: [Гриненко В., Гриненко Л., 1974]). Количественное значение этого процесса ничтожно мало и на суммарном изотопном составе земной серы сказаться не могло. Редкие попытки измерений земных объектов подтверждали такое заключение.

В последние годы, однако, были открыты фотолитические реакции, в ходе которых происходило изотопное фракционирование (серы и кислорода), независимое от масс изотопов, и обнаружены эффекты нелинейного поведения изотопов серы в сульфидах из пород архейского возраста. Изотопные сдвиги там оказались существенно выше, чем в метеоритах [Farquhar et al., 2000; Farquhar, Wing, 2003; Ono et al., 2003 и цитированная там литература]. Уже довольно большое количество проведенных измерений позволяет выделить три временных этапа в изотопной истории серы. На временном отрезке 3,8–2,45 млрд лет наблюдается очень большая нелинейность в поведении изотопов серы, в интервале 2,45–2 млрд лет она малá, но еще заметна. И, наконец, в образцах из пород с возрастом 2–0 млрд лет нелинейность не обнаружена. Сегодня объяснение столь неожиданному и необычному явлению дается в рамках эволюции газового состава атмосферы и, прежде всего, режима кислорода, хотя один из высших авторитетов в области физических обоснований природных изотопных эффектов высказал с коллегами [Ohmoto et al., 2001] сомнения в правильности проведения самих измерительных экспериментов и их интер-

претации. Работы эти находятся в начале пути и относятся, по-моему, к наиболее захватывающим, интересным и перспективным в области изотопной геохимии и событийной стратиграфии.

О СОПОСТАВЛЕНИИ ИЗОТОПНЫХ СИСТЕМ

Выше рассматривались изотопные системы разных элементов по возможности вне зависимости друг от друга. Строго выдержать такое независимое рассмотрение при обсуждении опубликованных работ затруднительно, и некоторые случаи комплексного подхода уже были упомянуты. С позиций событийной стратиграфии интерес представляют изотопные системы четырех элементов – Sr, C, O и S. Как уже говорилось, каждый из них обладает своими геохимическими особенностями, и причины изотопного фракционирования каждого из них различны. Наблюдаемые ковариации изотопных систем должны быть вызваны некоторым общим процессом, в котором реализуются все частные причины изотопных смещений для каждого из элементов. Число степеней свободы здесь очень велико. Во многих случаях совместный учет всех действующих факторов равносителен «сведению необходимости до уровня случайности» (Ф. Энгельс). Можно полагать только, что господствующим среди них, первопричиной изменений рассмотренных изотопных соотношений во времени оказывается в конечном счете фактор тектонический [Veizer et al., 1999]. Им определяется перестройка рельефа, соотношение площадей суши и моря, характер процессов денудации и выветривания. Считается также, что именно с тектоникой связаны климатические пертурбации на Земле. Однако это положение вовсе не так определено, как обычно представляется. Оно заслуживает специального обсуждения.

Трудности усугубляются «шумовыми» эффектами, – разбросом изотопных отношений в пределах стратиграфической единицы или даже одного образца. Главная причина таких шумов заключается во вторичных преобразованиях осадочных пород. Направление, в котором может происходить изотопное смещение некоторых элементов в ходе таких преобразований, предсказуемо с большой степенью вероятности. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатных породах изменяется в сторону его повышения за счет обмена через водный флюид со стронцием силикатных пород. Значение $\delta^{18}\text{O}$ уменьшается относительно исходного за счет обмена кислородом карбоната и подземной воды атмосферного питания. Величины $\delta^{34}\text{S}$ в ангидрите и гипсе возрастают за счет эпигенетической редукции сульфатов. Эти процессы, которые реально фиксируются во многих разрезах, свидетельствуют о возможности полной вторичной перекристаллизации пород с сохранением всех ее прежних текстурных особенностей. Сложнее предсказать направление изменения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатного углерода. В подавляющем большинстве случаев это значение уменьшается при вторичных преобразованиях за счет обмена с углекислотой – продуктом окисления органического вещества. Представляется совершенно нелепым опираться при обсуждении изотопных данных на вычисляемые средние значения результатов измерений. Кривые

эволюционного развития изотопных систем должны опираться на нижние значения при обсуждении стронциевых и серных данных и на верхние для кислородных и, видимо, углеродных данных. Тогда эволюционные линии оказываются более сглаженными и кажутся менее информационными. По-видимому, это отражает реальное состояние проблемы. Несмотря на явные противоречия и неопределенности в интерпретации изотопных данных, несомненно, что работы в этом направлении весьма перспективны для палеогеографических и палеоэкологических реконструкций. Они открывают также возможности изучения палеогеохимических обстановок и позволяют продвигаться в направлении, которое А.А. Сауков – один из представителей плеяды блестящих исследователей первой половины прошлого века – называл историзмом в геохимии. К этой плеяде принадлежал и В.В. Меннер. Я с благодарностью считаю их своими учителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-05-64669).

ЛИТЕРАТУРА

- Валеев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.
- Виноградов В.И. Историзм в геохимии в свете данных по изотопному составу серы // Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 244–274.
- Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.
- Виноградов В.И. Абсолютное летоисчисление в стратиграфии // Пути детализации стратиграфических схем и палеогеографических реконструкций. М.: ГЕОС, 2001. С. 241–257.
- Виноградов В.И. Некоторые черты эпигенеза с позиций изотопной геохимии // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 4. С. 391–411.
- Виноградов В.И., Горожанин В.М., Вейс А.Ф. и др. Rb–Sr и K–Ar датирование рифейских отложений Башкирского мегантиклинория (Южный Урал) – результаты и следствия // Там же. 2001. № 5. С. 480–490.
- Виноградов В.И., Иванов И.Б., Лицарев М.А., Перцев Н.Н. О возрасте кислородной атмосферы Земли // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188, № 5. С. 1144–1147.
- Виноградов В.И., Пустыльников А.М. Изотопный состав серы кембрийских эвапоритов Сибирской платформы как показатель активности биосферы и условий осадконакопления // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 5. С. 119–124.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 224 с.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. Изотопный состав стронция в верхнеятульских доломитах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия, ранний палеопротерозой // Докл. РАН. 1998. Т. 360, № 4. С. 533–536.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М.: Мир. 1967. 299 с.
- Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М. и др. Изотопный состав Sr в нижнепротерозойских карбонатах с аномально высоким содержанием ^{13}C , надсерия каниапско, Лабрадорский трог Канадского щита // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11, № 3. С. 3–14.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. и др. Изотопный состав Sr в карбонатных породах каратавской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в позднерифейском океане // Там же. 2003. Т. 11, № 5. С. 3–39.
- Кулешов В.Н. Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. М.: Наука, 1986. 124 с.
- Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз, 1962. 247 с.
- Лаврушин В.Ю., Корф А., Дейhle А., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевул-

- канических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // Там же. 1996. № 6. С. 625–647.
- Нильсен Х. Модельные оценки баланса изотопов серы в древних океанах // I Междунар. геохим. конгр. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 4, кн. 1. С. 127–140.
- Писарчик Я.К., Голубчина М.Н., Баданова В.П. Использование данных изотопного состава серы сульфатов кальция для контроля палеогеографических построений (на примере кембрия Сибирской платформы) // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 2. С. 164–171.
- Подковьров В.Н., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б. и др. Изотопный состав карбонатного углерода в стратотипе верхнего рифея (каратавская серия Южного Урала) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6, № 4. С. 3–19.
- Покровский Б.Г. Граница протерозоя и палеозоя: Изотопные аномалии в разрезах Сибирской платформы и глобальные изменения природной среды // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 4. С. 376–392.
- Покровский Б.Г., Летникова Е.Ф., Самыгин С.Г. Изотопная стратиграфия боксонской серии, венд-кембрий Восточного Саяна // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1999. Т. 7, № 3. С. 23–41.
- Покровский Б.Г., Мележик В.А. Вариации изотопного состава углерода и кислорода в нижнепротерозойских карбонатных породах Кольского полуострова // Там же. 1995. Т. 3, № 5. С. 42–53.
- Рублев А.Г. Геохронометрия, шкала геологического времени фанерозоя // Событийная стратиграфия: Дополнения к стратиграфическому кодексу России. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. С. 84–94.
- Семихатов М.А. Геохронометрия, общие положения // Там же. 2000. С. 95–107.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Хёвс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 198 с.
- Хоментовский В.В. О геохронологическом обосновании венд-нижнекембрийской шкалы U–Pb датировками по цирконам // Геология и геофизика. 2000. Т. 41, № 4. С. 503–515.
- Allègre C., Courtillot V. Revolutions in the Earth sciences // Philos. Trans. Roy. Soc. London B. 1999. Vol. 354. P. 1915–1919.
- Baker A.J., Fallick A.E. Heavy carbon in two-billion-year-old marbles from Lofoten-Vesteralen, Norway: Implications for the Precambrian carbon cycle // Geochim. et cosmochim. acta. 1989. Vol. 53. P. 1111–1115.
- Banner J.L., Hanson G.N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis // Ibid. 1990. Vol. 54, N 11. P. 3123–3137.
- Bau M., Romer R.L., Luders V., Beukes N.J. Pb, O, and C isotopes in silicified Mooiaraai dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa): Implications for the composition of Paleoproterozoic seawater and «dating» the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere // Earth and Planet. Sci. Lett. 1999. Vol. 174. P. 43–57.
- Brasier M.D., Magaritz M., Corfield R. et al. The carbon- and oxygen-isotope record of the Precambrian-Cambrian boundary interval in China and Iran and their correlation // Geol. Mag. 1990. Vol. 127. P. 319–332.
- Brasier M.D., Shields G.A., Kuleshov V.N., Zhegallo E.A. Integrated chemo- and biostratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic-Early Cambrian of Southwest Mongolia // Ibid. 1996. Vol. 133. P. 445–485.
- Bruckschen P., Oesmann S., Veizer J. Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: Proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics // Chem. Geol. 1999. Vol. 161. P. 127–163.
- Calver C.R., Gorjan P., Walter M.R. et al. Dating the 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater, and some interpretative models // Precamb. Res. 2000. Vol. 100, N 1/3. P. 371–433.
- Dansgaard W., Johnsen S.J., Clausen H.B., Langway C.C. Climatic record revealed by the camp century ice core // The Late Cenozoic glacial ages. New Haven: Yale Univ. press, 1971. С. 37–56.

- Davis A.C., Bickle M.J., Teagle D.A.H.* Imbalance in the ocean strontium budget // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 211. P. 173–187.
- Denison R.E., Koepnick R.B.* Variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of Permian seawater: An overview // *The Permian of Northern Pangea*. Berlin etc.: Springer, 1995. Vol. 1. P. 124–132.
- Denison R.E., Koepnick R.B., Burke W.H., Hetherington E.A.* Construction of the Cambrian and Ordovician seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve // *Chem. Geol.* 1998. Vol. 152. P. 325–340.
- Derry L.A., Kaufman A.J., Jacobsen S.B.* Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1992. Vol. 56. P. 1317–1329.
- Detman D.L., Fang X., Garzione C.N., Li J.* Uplift-driven climate change at 12 Ma: A long N^{18}O record from the NE margin of the Tibetan Plateau // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 214. P. 267–277.
- Dickens G.R.* Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor // *Ibid.* 2003. Vol. 213. P. 169–183.
- Ebneth S., Shields G.A., Veizer J. et al.* High-resolution strontium isotope stratigraphy across the Cambrian-Ordovician transition // *Geochim. et cosmochim. acta.* 2001. Vol. 65, N 14. P. 2273–2292.
- Farquhar J., Bao H., Thieme M.H.* Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // *Science.* 2000. Vol. 289. P. 756–759.
- Farquhar J., Wing B.A.* Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 213. P. 1–13.
- Gao G., Land L.S.* Geochemistry of Cambro-Ordovician Arbuckle limestone, Oklahoma: Implications for diagenetic $\delta^{18}\text{O}$ alteration and secular $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1995. Vol. 59, N 13. P. 2843–2844.
- Geisler T., Pidgeon R.T., Bronswijk W., Kurtz R.* Transport of uranium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 191. P. 141–154.
- Gleason J.D., Moore T.C., Rea D.K., Johnson T.M.* Ichthyolith strontium isotope stratigraphy of a Neogene red clay sequence: Calibrating eolian dust accumulation rates in the central North Pacific // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2002. Vol. 202. P. 625–636.
- Godderis Y., Francuis L.M., Veizer J.* The early Paleozoic carbon cycle // *Ibid.* 2001. Vol. 190. P. 181–196.
- Harland W.B., Armstrong R.L., Cox A.V. et al.* A geologic time scale 1989. Cambridge: Cambridge Univ. press, 1990. 263 p.
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J.* The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 103–125.
- Heidary E., Wade W.J., Hassanzaddeh J.* Diagenetic origin of carbon and oxygen isotope compositions of Permian-Triassic boundary strata // *Sediment. Geol.* 2001. Vol. 143, N 3/4. P. 191–197.
- Herrle J.O., Kößler P., Friedrich O. et al.* Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2004. Vol. 218. P. 149–161.
- Hurtgen M.T., Arthur M.A., Suits N.S., Kaufman A.J.* The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for a snowball Earth? // *Ibid.* 2002. Vol. 203. P. 413–429.
- Jacobsen S.B., Kaufman A.J.* The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 37–57.
- Jones C.E., Jenkyins H.C., Hesselbo S.P.* Strontium isotopes in Early Jurassic seawater // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1994. Vol. 58, N. 4. P. 1285–1301.
- Kampschulte A., Bruckschen P., Strauss H.* The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: Implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy // *Chem. Geol.* 2001. Vol. 175. P. 149–173.
- Karhu J.A., Holland H.D.* Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen // *Geology.* 1996. Vol. 24, N 10. P. 867–870.
- Knoll A.H., Hayes J.M., Kaufman A.J. et al.* Secular variations in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland // *Nature.* 1986. Vol. 321. P. 832–838.
- Korte C., Kozur H.W., Bruckschen P., Veizer J.* Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater // *Geochim. et cosmochim. acta.* 2003. Vol. 67, N. 1. P. 47–62.

- Kump L.R., Arthur M.A.* Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter // *Chem. Geol.* 1999, Vol. 161. P. 181–198.
- Land L.S.* Comment on «Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater» by H. Quing and J. Veizer // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1995. Vol. 59, N 13. P. 2843–2844.
- Lindsay J.F., Brasier M.D.* Did global tectonics drive early biosphere evolution? Carbon isotope record from 2.6 to 1.9 Ga carbonates of Western Australian basins // *Precambrian Res.* 2002. Vol. 114, N 1/2. P. 1–34.
- Longinelli A., Iacumin P., Ramigni M.* $\delta^{18}\text{O}$ of carbonate, quartz and phosphate from belemnite guards: Implications for the isotopic record of old fossils and the isotopic composition of ancient seawater // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2002. Vol. 203. P. 445–459.
- Magaritz M., Holser W.T., Kirschvink J.L.* Carbon isotope events across the Precambrian/Cambrian boundary on the Siberian Platform // *Nature.* 1986. Vol. 320. P. 258–259.
- Magaritz M., Kirschvink J.L., Latham A.J.* et al. Precambrian/Cambrian boundary problem: Carbon isotope correlations for Vendian and Tommotian time between Siberia and Morocco // *Geology.* 1991. Vol. 19. P. 847–850.
- Martin M.W., Grazhdankin D.V., Bowring S.A.* et al. Age of Neoproterozoic bilaterian body and trace fossils, White Sea, Russia: Implications for Metazoan evolution // *Science.* 2000. Vol. 288. P. 841–845.
- Melezhik V.A., Fallick A.E.* A wide spread positive $\delta^{13}\text{C}$ carb anomaly at around 2.33–2.06 Ga on the Fennoscandian Shield: a paradox? // *Terra Nova.* 1996. Vol. 8, N 1. P. 141–157.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Clark T.* Two billion year old isotopically heavy carbon: Evidence from the Labrador Trough, Canada // *Canad. J. Earth Sci.* 1997. Vol. 34, N 3. P. 271–287.
- Mundil R., Metcalfe I., Ludwig K.R.* et al. Timing of the Permian-Triassic biotic crisis: Implications from new zircon U/Pb age data (and their limitations) // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2001. Vol. 187. P. 131–145.
- Musashi M., Isozaki Y., Koike T., Kreulen R.* Stable carbon isotope signature in Mid-Panthalassa shallow water carbonates across the Permo-Triassic boundary: Evidence for ^{13}C -depleted superocean // *Ibid.* 2001. Vol. 191. P. 9–20.
- Ohmoto H., Yamaguchi K.E., Ono S.* Questions regarding Precambrian sulfur isotope fractionation // *Science.* 2001. Vol. V. 292. P. 1959a.
- Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A.* et al. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 213. P. 15–30.
- Paytan A., Kastner M., Campbell D., Thiemens M.H.* Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate // *Science.* 1998. Vol. 282. P. 1459–1461.
- Prokoph A., Veizer J.* Trends, cycles and nonstationarities in isotope signals of Phanerozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 225–240.
- Richter F.M., Rowley D.B., De Paolo D.J.* Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1992. Vol. 109, N 1/2. P. 11–23.
- Rosing M.T., Frei R.* U-rich Archean sea-floor sediments from Greenland – indications of >3700 Ma oxygenic photosynthesis // *Ibid.* 2004. Vol. 217. P. 237–244.
- Schidlowski M.* Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: Evolution of a concept // *Precambrian Res.* 2001. Vol. 106, N 1/2. P. 117–134.
- Schidlowski M., Eichman R., Junge C.E.* Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1976. Vol. 40. P. 449–455.
- Scholle P.A.* Carbon and sulfur isotope stratigraphy of the Permian and adjacent intervals // *The Permian of Northern Pangea.* Berlin etc.: Springer, 1995. Vol. 1. P. 133–149.
- Schrag D.P.* Effects of diagenesis on the isotopic record of late paleogene tropical sea surface temperatures // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 215–224.
- Shackleton N.J.* New data on the evolution of Pliocene Climatic variability // *Paleoclimate and evolution with emphasis on human origins.* New Haven: Yale Univ. press, 1995. P. 242–248.
- Shields G.A., Brasier M.D., Stille P., Dorjnamjaa D.* Factors contributing to high $\delta^{13}\text{C}$ values in Cryogenian limestones of Western Mongolia // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2002. Vol. 196. P. 99–111.

- Shields G.A., Carden G.A.F., Veizer J. et al.* Sr, C and O isotope geochemistry of Ordovician brachiopods: A major isotope event around the Middle-Late Ordovician transition // *Geochim. et cosmochim. acta.* 2003. Vol. 67, N 11. P. 2005–2025.
- Sreenivas B., Das Sharma S.* The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater—comment // *Chem. Geol.* 2001. Vol. 181. P. 193–195.
- Stenni B., Jouzel J., Masson-Delmotte V. et al.* A late-glacial high-resolution site and source temperature record derived from the EPICA Dome C isotope records (East Antarctica) // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. Vol. 217. P. 183–195.
- Strauss H.* The isotopic composition of sedimentary sulfur through time // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1997. Vol. 132. P. 97–118.
- Strauss H., Vidal G., Moczydlowska M., Paczesna J.* Carbon isotope geochemistry and paleontology of Neoproterozoic to early Cambrian siliciclastic successions in the East European Platform, Poland // *Geol. Mag.* 1997. Vol. 134, N 1. P. 1–16.
- Tikhomirova M., Makarikhin V.V.* Possible reasons for the $\delta^{13}\text{C}$ anomaly of Lower Proterozoic sedimentary carbonates // *Terra Nova.* 1993. Vol. 5, N 3. P. 244–248.
- Veizer J.* Reply to the comment by L.S. Land on «Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: Implications for coeval seawater» // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1995. Vol. 59, N 13. P. 2845–2846.
- Veizer J., Compston W., Clauer N., Shidlowski M.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Late Proterozoic carbonates: Evidence for a «mantle» event at ~900 Ma ago // *Ibid.* 1983. Vol. 47. P. 295–302.
- Veizer J., Davin A., Karem A. et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 59–88.
- Vennemann T.W., Hegner E.* Oxygen, strontium, and neodymium isotope composition of fossil shark teeth as a proxy for the paleoceanography and paleoclimatology of the Miocene northern Alpine Paratethys // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1998. Vol. 142. P. 107–121.
- Vinogradov V.I.* The isotopic composition of sulfur as a factor indicating of its cyclic circulation in time // *Chem. Geol.* 1972. Vol. 10. P. 99–106.
- Wallmann K.* Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO_2 and climate // *Geochim. et cosmochim. acta.* 2001. Vol. 65. P. 3005–3025.
- Walter M.R., Veivers C.R., Calver C.R. et al.* Dating of 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater, and some interpretative models // *Precambrian Res.* 2000. Vol. 100. P. 371–433.
- Zachos J.C., Opdyke B.N., Quinn T.M. et al.* Early cenozoic glaciation, antarctic weathering, and seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: Is there a link? // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 161. P. 165–180.
- Zachos J., Pagani M., Sloan L. et al.* Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present // *Science.* 2001. Vol. 292. P. 686–693.