

УДК 551.83

ИЗОТОПНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И КИСЛОРОДНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ЭТАЛОННОГО РАЗРЕЗА УРЖУМСКОГО И ТАТАРСКОГО ЯРУСОВ

Н.Г. Нурғалиева, В.В. Силантьев, О.С. Ветошкина, М.Н. Уразаева

Аннотация

В работе обсуждаются вариации изотопных отношений углерода и кислорода по разрезу Монастырского оврага (р. Волга) – эталонному разрезу уржумского и татарского ярусов в связи с решением задач изотопной стратиграфии и палеогеографии. Сопоставлены изотопные значения, полученные в карбонатном веществе пород и раковин моллюсков, высокая степень сохранности которых проверялась путем микроскопического изучения морфологии элементов раковин. Новые данные подтверждают тренды изменения изотопных отношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, полученные ранее и повышают достоверность стратификации изучаемого разреза.

Ключевые слова: изотопы кислорода, изотопы углерода, раковины моллюсков, карбонатные породы, уржумский ярус, татарский ярус, микроскопия, стратификация разреза, тренды изотопных показателей, изотопная стратиграфия.

Введение

Пермский период завершает палеозойскую эру и характеризуется палеогеологическими и палеогеографическими перестройками, обусловленными конфигурацией литосферных плит и вулканизмом, оказавшими колоссальное влияние на биосферу, атмосферу, океаны и моря и, следовательно, на характер осадконакопления.

На востоке Русской плиты пермские отложения наблюдаются и изучаются в обнажениях или приповерхностных разрезах по данным структурного бурения, что обеспечивает возможности для выявления и понимания процессов, происходивших в конце палеозоя.

Одним из таких разрезов, входящих в число эталонных, является разрез Монастырского оврага на правом берегу р. Волги у одноименного села, в 12 км выше г. Тетюши. Обнажения, вскрывающиеся в тальвеге и склонах этих оврагов, образуют один из наиболее полных и легкодоступных разрезов Приказанского Поволжья. Данный разрез неоднократно изучался при стратиграфических, литологических [1, 2], палеомагнитных [3, 4] и палеонтологических [5] исследованиях. В разрезе выделено пять свит, а его мощность достигает 160–170 м.

Ископаемые остатки, встречающиеся в песчано-глинистых и карбонатных породах слагающих разрез, включают раковины остракод и неморских двустворчатых моллюсков, остатки рыб и наземных позвоночных, отпечатки растений [5]. По большинству указанных фаунистических групп в последние годы были разработаны и/или уточнены зональные стратиграфические шкалы [6, 7].

Наиболее оптимальным объектом для изотопных исследований являются раковины моллюсков, более или менее равномерно распространенные по разрезу и обладающие достаточно крупными раковинами с хорошо сохранившимися признаками первичной микроструктуры раковинного вещества.

Информативность отношений стабильных изотопов углерода и кислорода

Изотопные соотношения по углероду и кислороду хорошо известны как эффективные инструменты реконструкции палеогеографических факторов формирования осадочной толщи и широко используются в современной геологии.

Осадки, как правило, представлены двумя составляющими: биогенной и литогенной. Первоначально биогенная компонента образуется в поверхностных водах фотической зоны, а затем формируется под действием сообществ морского дна, а также осадочного материала, транспортируемого реками, ветрами и айсбергами.

Два главных источника углерода – органический материал и осадочные карбонаты – различаются по изотопному составу вследствие двух разных реакций, протекающих в них: кинетического эффекта в процессе фотосинтеза, приводящего к обеднению ^{12}C в остаточном CO_2 и концентрированию легкого изотопа ^{12}C в синтезируемом органическом веществе, и химического обмена в системе атмосферный CO_2 – растворенная HCO_3^- , вызывающего обогащение бикарбонатов тяжелым ^{13}C .

Изотопно-углеродные вариации, выявляемые по морским карбонатам и органическому веществу, являются отличным инструментом для выяснения глобальных изменений во взаимоотношениях систем атмосфера – океан – биосфера (см., например, [8]). Обычно измерения $\delta^{13}\text{C}$ проводятся параллельно с измерениями $\delta^{18}\text{O}$. Это вошло в практику примерно в 70-е годы XX в. $\delta^{13}\text{C}$ в морских карбонатах отражает сочетание влияний океанической продуктивности, циркуляции и относительного запаса углерода в органическом веществе и карбонатах.

Высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах нижнего протерозоя, верхнего рифея, венда и перми согласуются с условиями крупнейших ледниковых эпох [9]. А для изотопно-тяжелых карбонатов постсакмарской перми и мезозоя выявляются особенности, позволяющие предполагать их формирование в постоянно теплых условиях: первично низкое содержание тяжелого изотопа кислорода, повышенная магнезиальность кальцита, большое разнообразие остатков беспозвоночных [10].

Изотопное фракционирование кислорода существенно отличается от изотопного фракционирования углерода. Главная фаза кислородного фракционирования происходит в ходе кристаллизации карбонатов, конечное значение $\delta^{18}\text{O}$ в кристаллах карбонатов сильно зависит как от температуры, так и изотопного состава водной среды, в которой происходит кристаллизация осадка. Зависимость фракционирования изотопов от температуры, при которой протекает реакция, была положена в основу палеотермометрического метода.

В настоящей работе рассмотрены данные по соотношениям стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатном веществе пород и раковин перми по эталонному разрезу Монастырского оврага, в котором обнажаются отложения

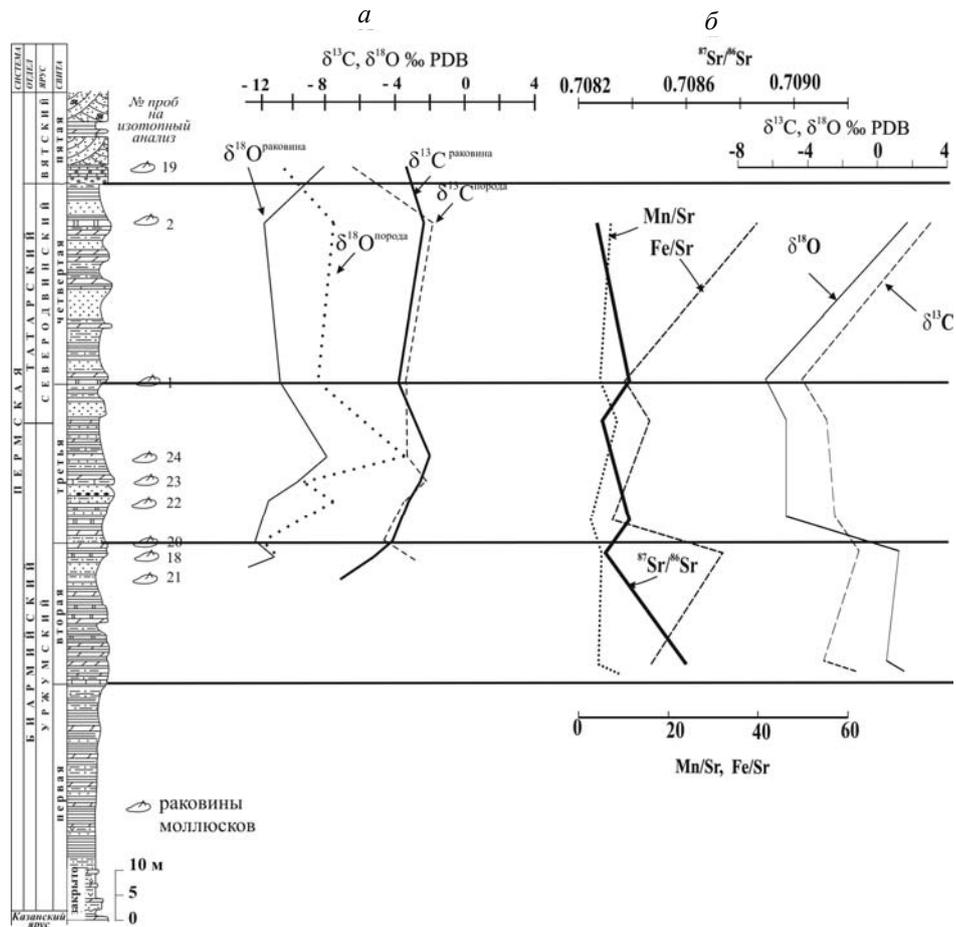


Рис. 1. Вариации изотопных показателей: *a* – новая выборка, *б* – выборка [11]

уржумского (первая свита + вторая свита) и татарского возраста (третья свита + четвертая свита + пятая свита) (рис. 1, *a*). Полученные данные представляют интерес как с точки зрения условий формирования осадков, так и с позиции их стратиграфической значимости.

Первая выборка результатов по отношениям стабильных изотопов углерода и кислорода по рассматриваемому разрезу была проанализирована в работе [11], в которой показано, что значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от -4.34‰ до 3.1‰ , составляя в среднем -1.5‰ . А значения $\delta^{18}\text{O}$ изменяются от -6.4‰ до 1.7‰ , составляя в среднем -1.4‰ . Если отбросить образцы с высокими значениями тестировочных критериев Mn/Sr и Fe/Sr (4 образца), то среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ составило -3.4‰ , а для $\delta^{18}\text{O}$ среднее значение равно 3.7‰ . Наблюдается соответствие измеренных изотопных величин глобальным кривым и прямая корреляция между этими параметрами – в общем уменьшение вверх по разрезу от первой свиты к границе третьей и четвертой свит (рис. 1, *б*).

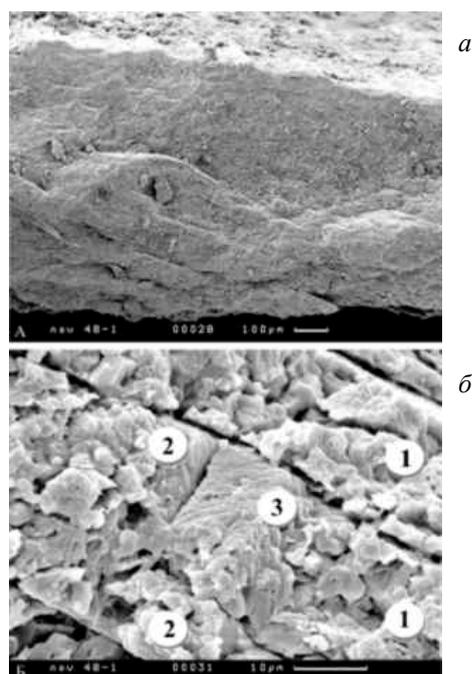


Рис. 2. Радиальная перекрещено-пластинчатая микроструктура кальцитовых раковин рода *Palaeomutela*: *a* – радиальный скол раковины в средней части створки; *б* – фрагмент микроструктуры того же экземпляра: видны пластины первого порядка (1), состоящие из пластин второго порядка (2), на поверхности которых заметны ламелли третьего порядка (3). Экз. № 36/10-1210. Оба экземпляра: р. Волга, Монастырский овраг; уржумский ярус

Результаты и их обсуждение

Новые определения изотопного состава углерода и кислорода получены по 9 образцам, отобраным из второй, третьей, четвертой и пятой свит, причем измерения проводились как в карбонатном веществе раковин моллюсков, так и в веществе вмещающих их пород (рис. 1, *a*).

Сохранность элементов первичной микроструктуры раковин (рис. 2) подтверждает слабую измененность раковинного вещества, несмотря на замещение первичного арагонита кальцитом [12, 13].

Показатель $\delta^{13}\text{C}$ изменяется в диапазоне $-7\text{...}-2\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ – в диапазоне $-14.3\text{...}-7.9\text{‰}$ (рис. 1, *a*).

В целом полученные данные находятся в соответствующей стратиграфической области в координатной системе углерод – кислород, полученной [14] и расширяют эту область в третьей четверти координатной плоскости в интервалы меньших значений изотопных показателей (рис. 3). При этом установлено, что по $\delta^{13}\text{C}$ близки между собой значения по раковинам и породам для третьей и четвертой свит и большая разница отмечается для значений по второй и пятой свитам. По $\delta^{18}\text{O}$ имеются расхождения между раковинами и породами во всех свитах приблизительно на одну и ту же амплитуду – во второй, третьей и четвертой свитах $\delta^{18}\text{O}$ в раковинах больше, чем в породах, а в пятой свите $\delta^{18}\text{O}$ в раковинах меньше, чем в породах.

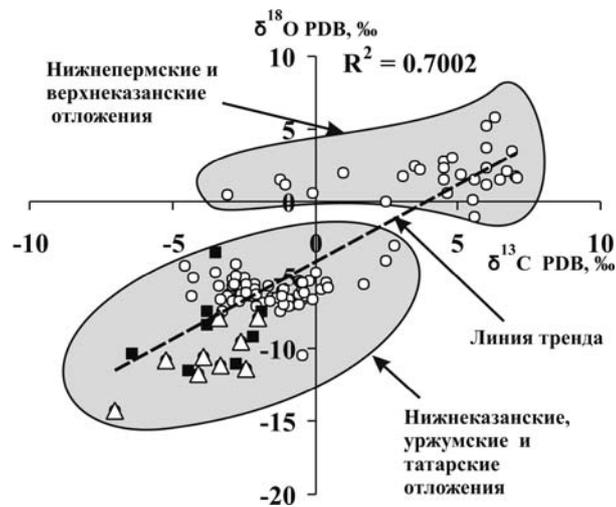


Рис. 3. Взаимоотношения изотопных показателей углерода и кислорода по перми: кружки – данные выборки по [14]; новые данные, рассматриваемые в настоящей работе: треугольники – данные по раковинам, квадратики – данные по карбонатным породам

Новые данные (рис. 1, а) подтвердили данные (рис. 1, б) по углероду для третьей и четвертой свит, а по кислороду для этих свит наблюдается отклонение примерно на 6‰ в отрицательном направлении, то есть кислородный показатель в этих свитах, вероятно, более изменчивый.

При сравнении данных по раковинам и породам большее доверие вызывают данные по раковинному материалу, сложенному кальцитом высокой степени сохранности (рис. 2). На правильность такого выбора также указывает наилучшая корреляция между углеродным и кислородным составами раковинного материала с $R^2 = 0.545$ (для пород эта связь слабая – для них важно получить значения тестировочных геохимических критериев «измененности» в процессе диагенеза).

Рассмотрение вариаций изотопных показателей по раковинному материалу показывает, что свиты различаются поведением изотопных кривых (рис. 1, а).

Наблюдается увеличение показателей при переходе от второй свиты к третьей, уменьшение – от третьей свиты к четвертой и разнонаправленное изменение при переходе от четвертой свиты к пятой свите.

В целом отмечается преобладание прямой корреляции между кислородным и углеродным показателями, которое, вероятнее всего, обусловлено усилением или ослаблением эвапоритового режима осадконакопления, который способствовал испарению изотопно-легкого кислорода и накоплению изотопно-тяжелого кислорода в морской воде. Эвапоритизация, вероятно, приводила также к увеличению солености воды и, видимо, к снижению изотопно-легкого углерода в системе вода – биота – органическое вещество-карбонат из-за уменьшения содержания органического вещества в этой системе и, соответственно, уменьшения количества углекислоты с более изотопно-легким углеродом, окисляемой и утилизируемой угнетенной фотосинтезирующей биотой и бактериями-редуцентами [15, 16].

В пользу преобладания механизма «испарения» свидетельствуют и высокие значения изотопного отношения стронция > 0.70820 (рис. 1, б), отражающие существенное ослабление связи локальных бассейнов осадконакопления с Мировым океаном, а также высокие значения α по данным ЭПР (вторая свита – начало третьей свиты) [11].

Наиболее выраженным эвапоритовый режим оказался во время накопления третьей свиты.

Тенденция к обратной корреляции углерода и кислорода при переходе от четвертой свиты к пятой свите, скорее всего, обусловлена влиянием опресняющих водотоков и уменьшением количества органики из-за смены экологического режима существования биоты, утилизирующей углекислоту, а также из-за смены режима растворимости углекислоты в системе вода – углекислота – осадок и соответствующего фракционирования изотопов углерода. Увеличение количества прослоев сильно магнитных песчаников, указывающих на резкие перерывы в осадконакоплении начиная с верхней части третьей свиты и выше [11], подтверждает указанную гипотезу.

Заключение

Проведенные исследования позволили подтвердить ранее полученные тренды по изотопным отношениям углерода и кислорода, выявить четко выраженную стратиграфическую обусловленность вариаций этих отношений, связанную с изменениями палеогеографических и климатических условий, отраженными в породе и особенно в карбонатном веществе раковин моллюсков.

Перспективы дальнейших исследований связаны с более детальным отбором раковинных проб на изотопный анализ, получением данных по тестировочным критериям и стронциевому изотопному отношению. Это позволит повысить достоверность изотопно-стратиграфической модели рассматриваемого эталонного разреза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00620).

Summary

N.G. Nurgalieva, V.V. Silantev, O.S. Vetoshkina, M.N. Urazaeva. Isotope Carbon and Oxygen Indicators of the Key Section of Urzhumian and Tatarian Formations.

Variations of isotopic ratios of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in one of the key sections of Urzhumian and Tatarian formations (Monastyrskii section, Volga River) are discussed in terms of isotope stratigraphy and palaeogeography. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were obtained in the carbonate component of rocks and shells. The high degree of preservation of the shells was checked by microscopic investigation of the shell morphology. New data confirm the trends of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ changes received in previous works and raise the reliability of stratification of the section under investigation.

Key words: oxygen isotopes, carbon isotopes, shells, carbonate rocks, Urzhumian stage, Tatarian stage, microscopy, section stratification, trends in isotopic ratios, isotope stratigraphy.

Литература

1. Сементовский Ю.В. Условия образования месторождений минерального сырья в позднепермскую эпоху на востоке Русской платформы. – Казань: Таткнигоиздат, 1973. – 255с.
2. Гусев А.К., Буров Б.В., Есаулова Н.К. и др. Биостратиграфическая характеристика верхнепермских отложений Поволжья и Прикамья // Бюлл. Региональной межведомственной стратиграфической комиссии по центру и югу Русской платформы. – М., 1993. – Вып. 2. – С. 75–80.
3. Буров Б.В., Боронин В.П. Палеомагнитная зона Иллавара в отложениях верхней перми и нижнего триаса Среднего Поволжья // Материалы по стратиграфии верхней перми на территории СССР. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1977. – С. 25–52.
4. Gialanella P.R., Heller F., Haag M., Nurgaliev D., Borisov A., Burov B., Jasonov P., Khasanov D., Ibragimov S., Zharkov I. Late Permian magnetostratigraphy on the eastern Russian platform // *Geologie en Mijnbouw*. – 1997. – V. 76. – P. 145–154.
5. Силантьев В.В., Есин Д.Н. Опорный разрез татарского яруса в Монастырском овраге (Приказанское Поволжье) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 1993. – № 4. – С. 38–48.
6. Силантьев В.В. Зональная шкала пермских отложений Восточно-Европейской платформы и Предуральяского краевого прогиба по неморским двустворчатым моллюскам // Пермская система: стратиграфия, палеонтология, палеогеография, геодинамика и минеральные ресурсы. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. – С. 194–202.
7. Newell A.J., Sennikov A.G., Benton M. J. Molostovskaya I.I., Golubev V.K., Minikh A.V., Minikh M.G. Disruption of playa-lacustrine depositional systems at the Permo-Triassic boundary: evidence from Vyazniki and Gorokhovets on the Russian Platform // *J. Geol. Soc., London*. – 2010 – V. 167. – P. 695–716. – doi: 10.1144/0016-76492009-103.
8. Rosenthal Y., Dahan M., Shemesh A. Southern Ocean contributions to glacial-interglacial changes of atmospheric pCO₂: an assessment of carbon isotope record in diatoms // *Paleoceanography*. – 2000. – V. 15. – P. 65–75.
9. Rao C.P. Paleoclimate of some Permo-Triassic carbonates of Malaysia // *Sedimentary Geol.* – 1988. – V. 60. – P. 163–171.
10. Захаров Ю.Д., Борискина Н.Г., Попов А.М. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии). – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 112 с.
11. Нургалиева Н.Г. Пермские осадочные разрезы востока Русской плиты. Цикличность и фрактальные образы. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2010 – 210 с.
12. Хасанова М.Н., Силантьев В.В. Арагонитовые раковины неморских двустворчатых моллюсков рода *Palaeomutela Amalitzky*, 1891 из пермских отложений Печорского Приуралья // Материалы XIX молодеж. науч. конф. «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар, 8–10 дек. 2010 г. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. – С. 287–289.
13. Хасанова М.Н., Силантьев В.В. Микроструктура раковин пермских неморских двустворчатых моллюсков рода *Palaeomutela Amalitzky*, 1891 и ее зависимость от степени сохранности материала // Пермская система: стратиграфия, палеонтология, палеогеография, геодинамика и минеральные ресурсы. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. – С. 208–214.
14. Нургалиева Н.Г., Нургалиев Д.К. Палеоклиматические факторы формирования осадочной толщи в пермский период на востоке Русской плиты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 3. – С. 167–179.

15. *Drummond C.N., Patterson W.P., Walker J.C.G.* Climatic forcing of carbon-oxygen isotopic covariance in temperate-region marl lakes // *Geology*. – 1995. – V. 23, No 11. – P. 1031–1034.
16. *Юдович Я.Э., Кемпус М.П.* Соотношения изотопов углерода в стратисфере и биосфере: четыре сценария // *Биосфера*. – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 231–246.

Поступила в редакцию
12.01.12

Нурғалиева Нурия Гавазовна – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геологии нефти и газа Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: nouria.nourgalieva@ksu.ru

Силантьев Владимир Владимирович – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой палеонтологии и стратиграфии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Vladimir.Silantiev@ksu.ru

Ветошкина Ольга Савватъевна – кандидат геолого-минералогических наук, докторант Института геологии Коми Научного Центра УрО РАН, г. Сыктывкар.

E-mail: vetoshkina@geo.komisc.ru

Уразаева Миляуша Назимовна – ассистент кафедры палеонтологии и стратиграфии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: urazaeva.m.n@mail.ru