Геохимия углерода и кислорода в морских карбонатах

Алексей Екайкин

Арктический и Антарктический НИИ

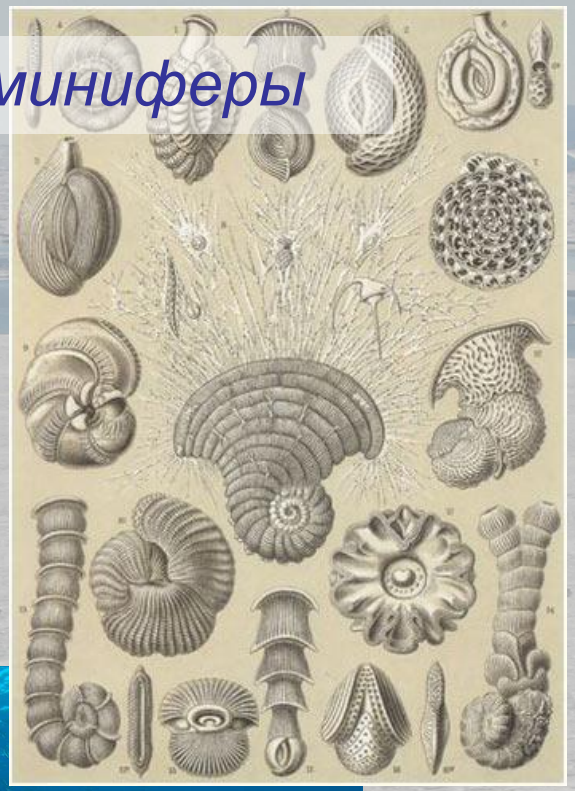
ekaykin@aari.ru

Структура:

- ✔ Углеродный цикл и его антропогенные изменения
- ✔ $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в карбонатах: углеродный цикл и палеоклимат
- ✔ Климат кайнозоя по данным морских донных осадков

Морские карбонаты

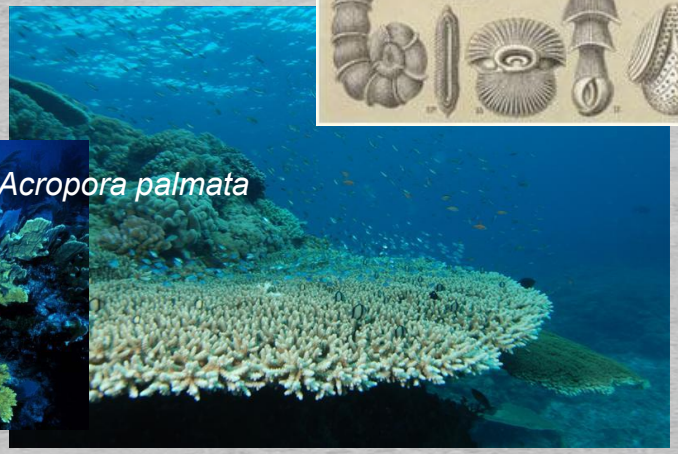
Фораминиферы



Strombus gigas

Моллюски

Кораллы



Фораминиферы в морских донных осадках

- *Непрерывное накопление в течение сотен тысяч и миллионов лет*
- *Теплолюбивые и холоднолюбивые*
- *Планктонные и бентосные*

Изотопный состав кальцитов

$CaCO_3$

$\delta^{13}C$ $\delta^{18}O$

Стандарт PDB

“PDB” = Pee Dee Belemnite

$^{13}C/^{12}C = 0.0112$

0‰ $\delta^{18}O_{PDB}$ = +31‰ $\delta^{18}O_{SMOW}$

Факторы, влияющие на изменение концентрации $\delta^{18}O$:

- Изотопный состав воды
- Температура

Изотопный состав карбонатов, как функция температуры

Приведенные графики свидетельствуют о том, что чем отрицательнее (изотопически легче) значения $\delta^{18}O$ в карбонатах (в раковинах моллюсков, фораминифер и др.), тем выше были тем-

подтверждено данными натурных экспериментов Г.К. Юри и его сотрудников, выращивавших известковистые раковины морских моллюсков при известных фиксированных температурах в термостатированных бассейнах.

Раковины живых брахиопод и двустворок (*Volsella, Haliotis, Strombus* и др.) пропиливали или просверливали с помощью зубной фрезы, а затем их помещали в бассейны (морской аквариум на Бермудах, морская станция Гопкинса в Калифорнии и др.). Моллюски залечивали свои раковины, наращивая новый известковистый материал. Выполненный затем изотопный анализ этого нового карбонатного материала позволил построить эмпирическую шкалу зависимости $\delta^{18}O$ от температуры (рис. 2.3).

Полученное в ходе этих экспериментов уравнение (2.3) зависимости изотопного состава карбоната раковин ($\delta^{18}O_к$) от температуры воды (t°C) впоследствии неоднократно уточнялось. Оно сыграло важнейшую роль во всех последующих изотопных исследованиях природных объектов, содержащих карбонаты или сложенных ими (раковин морских моллюсков, фораминифер, сталактитов, кораллов и др.). Это уравнение демонстрирует доминирующую роль температуры среды в фракционировании стабильных изотопов кислорода при химическом осаждении или при биологическом наращивании карбонатов (рис. 2.4).

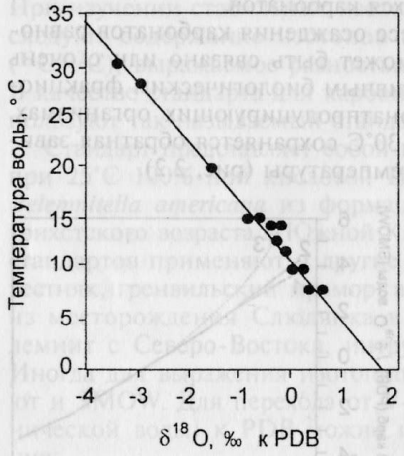


Рис. 2.3. Изотопная температурная шкала, полученная в результате экспериментального выращивания раковин моллюсков в термостатированных бассейнах (*по Эпстайну, Юри и др., 1956*). Обработка этих данных по способу наименьших квадратов дала следующую линейную зависимость:

$$t° = 14{,}8 - 5{,}41\delta^{18}O_к. \quad (2.3)$$

Образцы карбоната кальция были обработаны нагреванием. Интересно, что коэффициент 5,41 получен после дополнительных исследований, когда было установлено, что непосредственно при лабораторных измерениях возникли погрешности из-за выделения изотопов кислорода из гелия, пропускавшегося над образцами во время опыта (первично был получен коэффициент 5,91, сильно отличавшийся и от теоретически рассчитанного и от тщательных экспериментов Дж. МакКри с неорганическими карбонатами, химически осажденными из воды)

Температурные шкалы для осаждения органогенного и хе-

ные Дж. МакКри в 40-х годах

искусственных условиях, совпадают, и это свидетельствует об отсутствии заметных биологических эффектов фракционирования у некоторых видов морских организмов, хотя понятие равновесного образования $CaCO_3$ для раковин живых организмов несколько условно из-за неодинаковой продолжительности их жизни и различной активности.

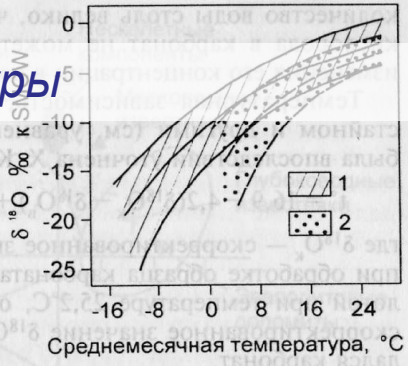


Рис. 2.4. Зависимость $\delta^{18}O$ в среде седиментации от среднемесячной температуры (*по Anderson, Arthur, 1983*). 1 — морские и островные станции; 2 — континентальные станции

Зависимость изотопного состава карбонатов от температуры проявляется в изменении коэффициента фракционирования с ростом температуры. Коэффициент фракционирования изотопов для системы кальцит—вода при 25°C равен 1,0286. Следовательно, если изотопное равновесие установилось и осаждение кальцита происходит в равновесных условиях, осаждающийся кальцит обогащается изотопом ^{18}O относительно воды, и когда значение $\delta^{18}O$ равно нулю (а оно близко к нулю почти во всех океанских водах), то значение $\delta^{18}O$ в кальците составит +28,6‰ (по шкале SMOW). Поскольку коэффициент фракционирования зависит от температуры (рис. 2.5), изотопный состав кислорода в кальците, находящемся в равновесии с водой, также определяется температурой. На изотопный состав океанической воды не влияют изменения температуры, поскольку

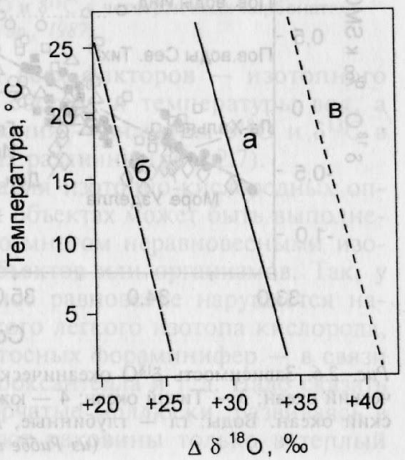
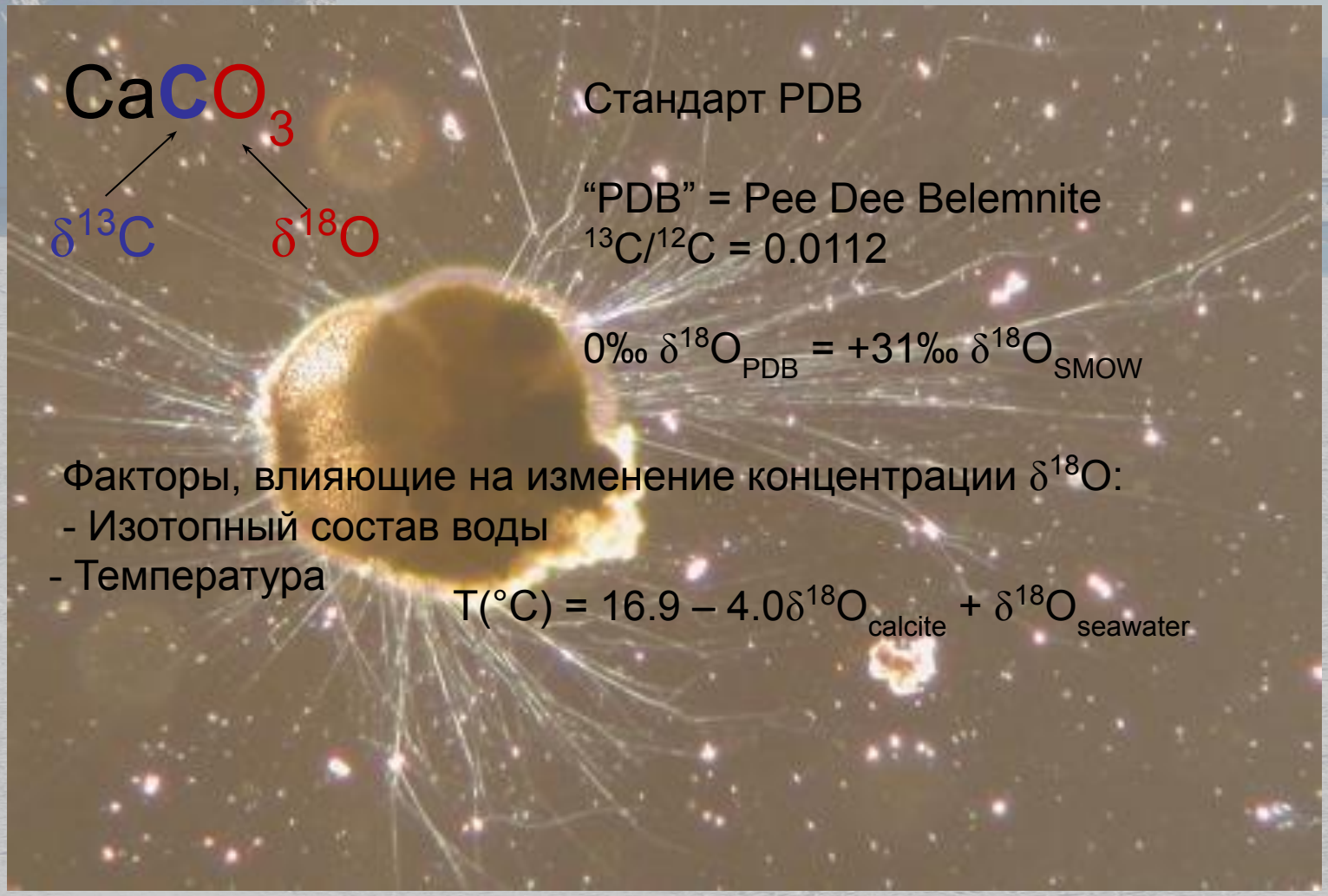


Рис. 2.5. Температурная зависимость фракционирования изотопов кислорода между карбонатом кальция и водой (а), фосфатом и водой (б), кремнеземом и водой (в). Величина $\Delta\delta^{18}O$ представляет собой разность между значениями $\delta^{18}O$ в данном минерале и в воде, находящейся в равновесии с ним. Температурная зависимость во всех трех образующихся минералах практически одинакова, хотя карбонаты и фосфаты при осаждении несколько меньше обогащаются тяжелым кислородом, чем кремнезем (*из Фора, 1989*)

Изотопный состав кальцитов



$CaCO_3$

$\delta^{13}C$ $\delta^{18}O$

Стандарт PDB

“PDB” = Pee Dee Belemnite

$^{13}C/^{12}C = 0.0112$

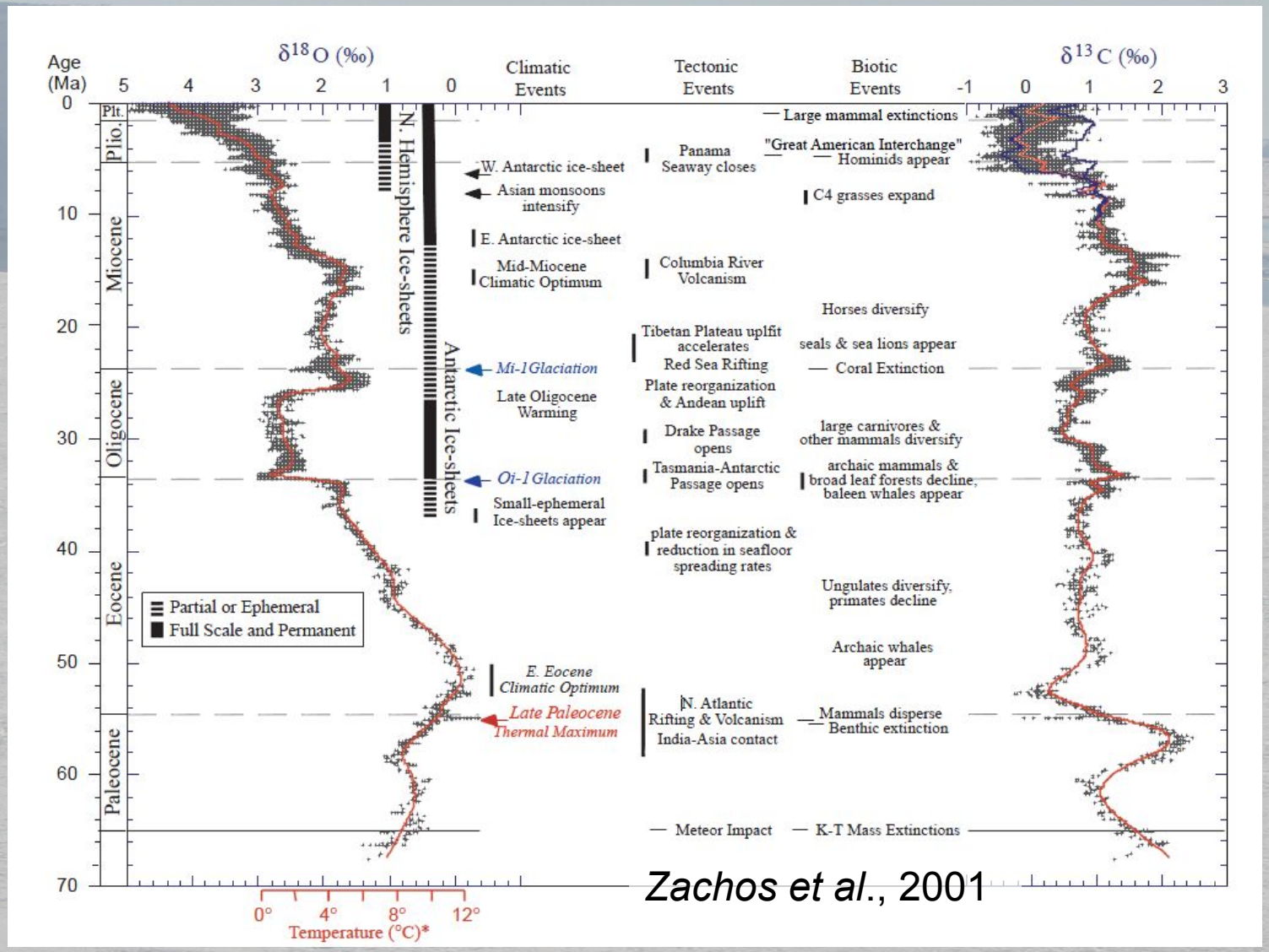
$0‰\ \delta^{18}O_{PDB} = +31‰\ \delta^{18}O_{SMOW}$

Факторы, влияющие на изменение концентрации $\delta^{18}O$:

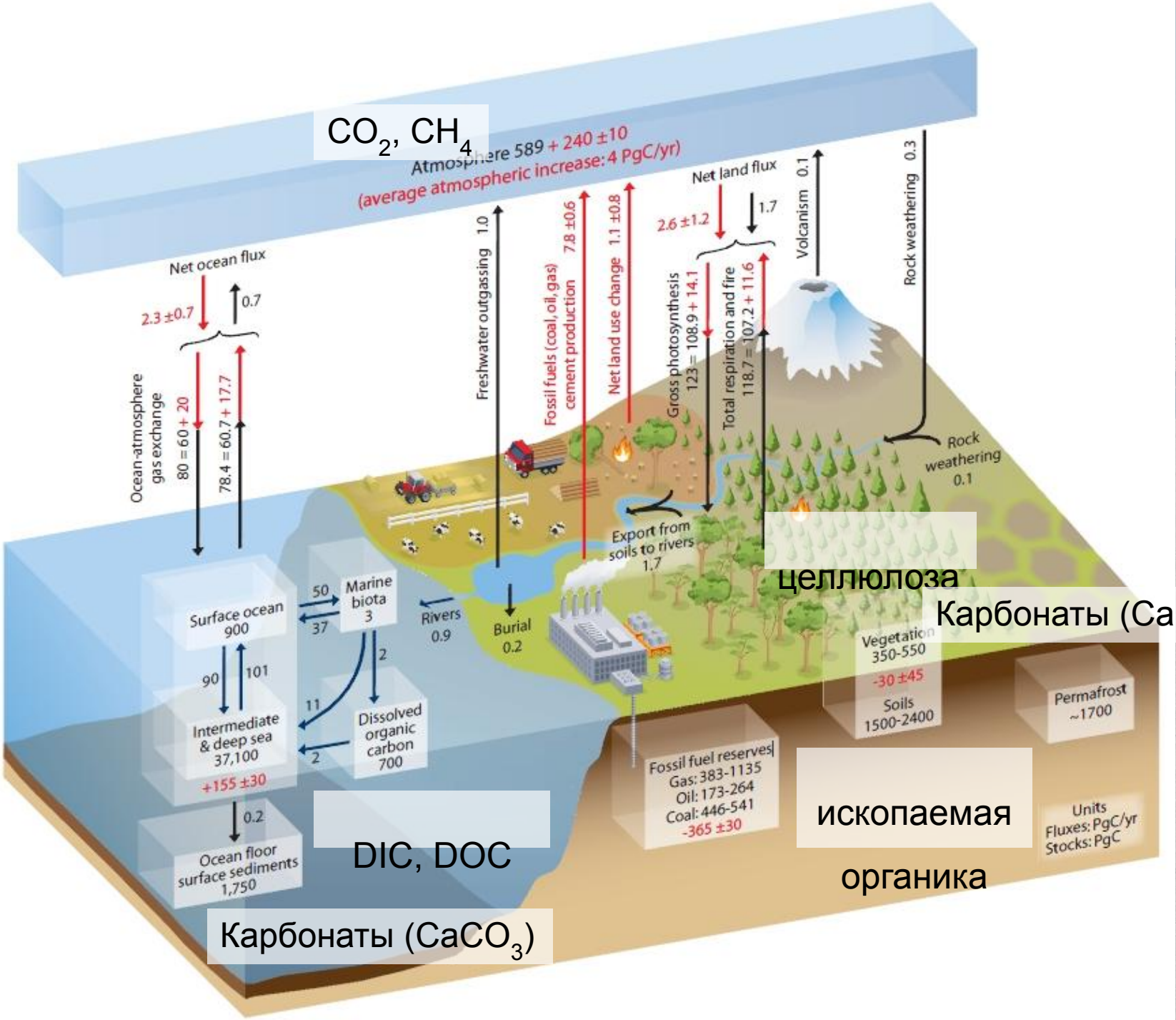
- Изотопный состав воды
- Температура

$$T(°C) = 16.9 – 4.0\delta^{18}O_{calcite} + \delta^{18}O_{seawater}$$

Климат кайнозоя по данным морских донных осадков



Zachos et al., 2001


CO_2, CH_4
Atmosphere 589 + 240 ±10
(average atmospheric increase: 4 PgC/yr)
Net ocean flux
2.3 ±0.7
0.7
Ocean-atmosphere gas exchange
80 = 60 + 20
78.4 = 60.7 + 17.7
Freshwater outgassing 1.0
Fossil fuels (coal, oil, gas) cement production 7.8 ±0.6
Net land use change 1.1 ±0.8
Net land flux
2.6 ±1.2
1.7
Gross photosynthesis 123 = 108.9 + 14.1
Total respiration and fire 118.7 = 107.2 + 11.6
Volcanism 0.1
Rock weathering 0.3
Rock weathering 0.1
Export from soils to rivers 1.7
Surface ocean 900
50
37
Marine biota 3
Rivers 0.9
Burial 0.2
90
101
2
11
2
Intermediate & deep sea 37,100
+155 ±30
Dissolved organic carbon 700
0.2
Ocean floor surface sediments 1,750
Vegetation 350-550
-30 ±45
Soils 1500-2400
Permafrost ~1700
Fossil fuel reserves
Gas: 383-1135
Oil: 173-264
Coal: 446-541
-365 ±30
Units
Fluxes: PgC/yr
Stocks: PgC
целлюлоза
Карбонаты ($CaCO_3$)
ископаемая органика
DIC, DOC
Карбонаты ($CaCO_3$)

Изотопный состав кальцитов

$CaCO_3$

$\delta^{13}C$ $\delta^{18}O$

Стандарт PDB

“PDB” = Pee Dee Belemnite

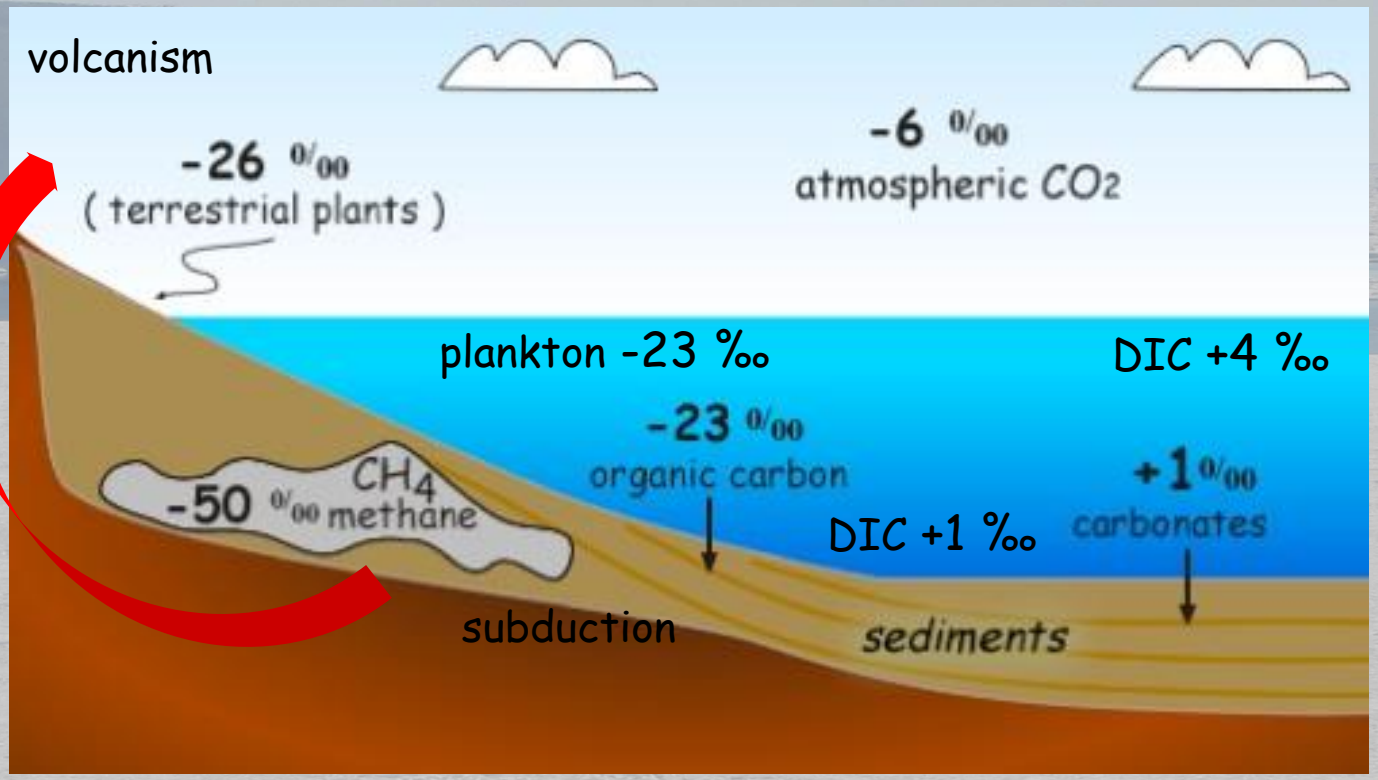
$^{13}C/^{12}C = 0.0112$

$0‰\ \delta^{18}O_{PDB} = +31‰\ \delta^{18}O_{SMOW}$

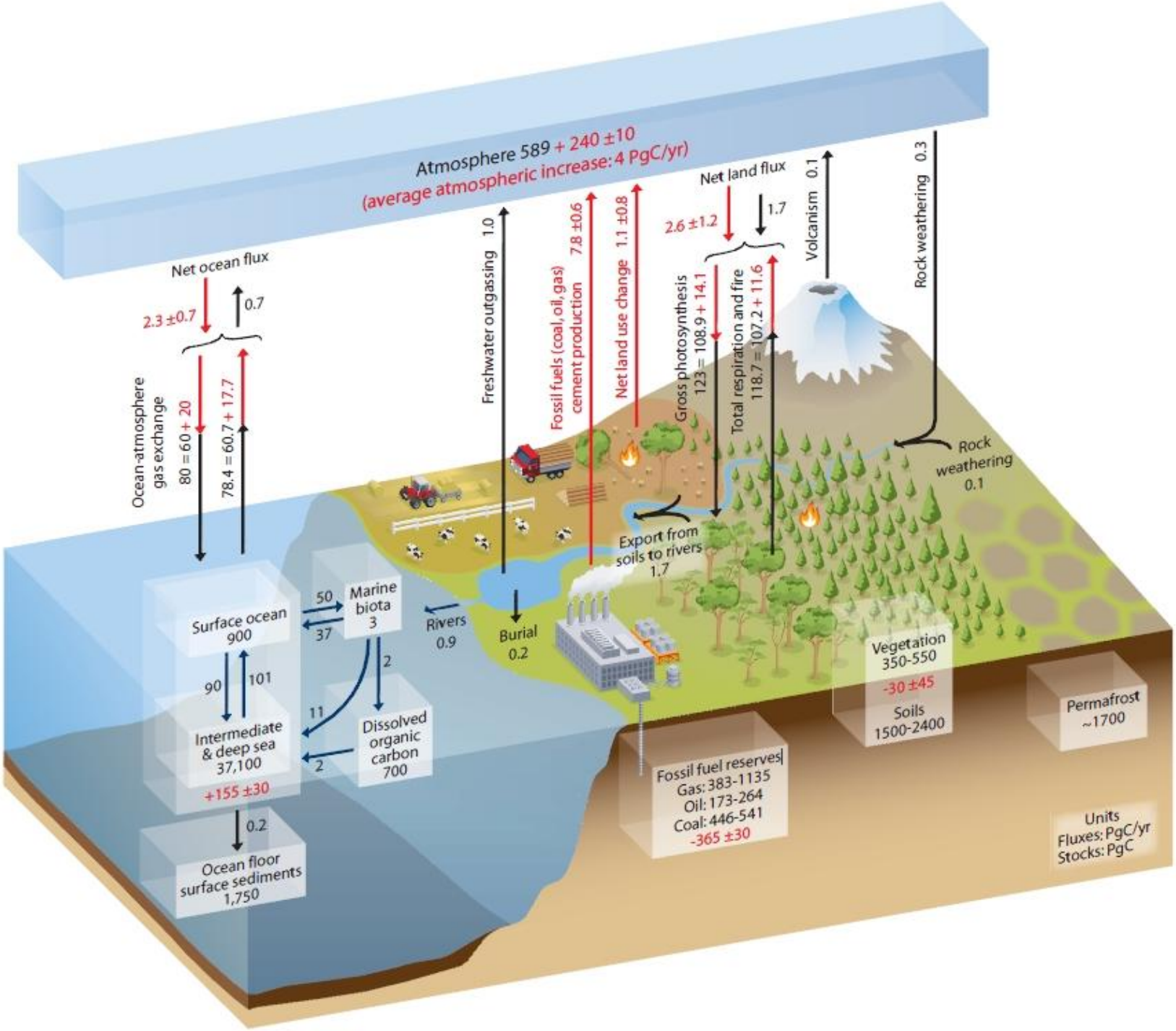
Факторы, влияющие на изменение концентрации $\delta^{13}C$:

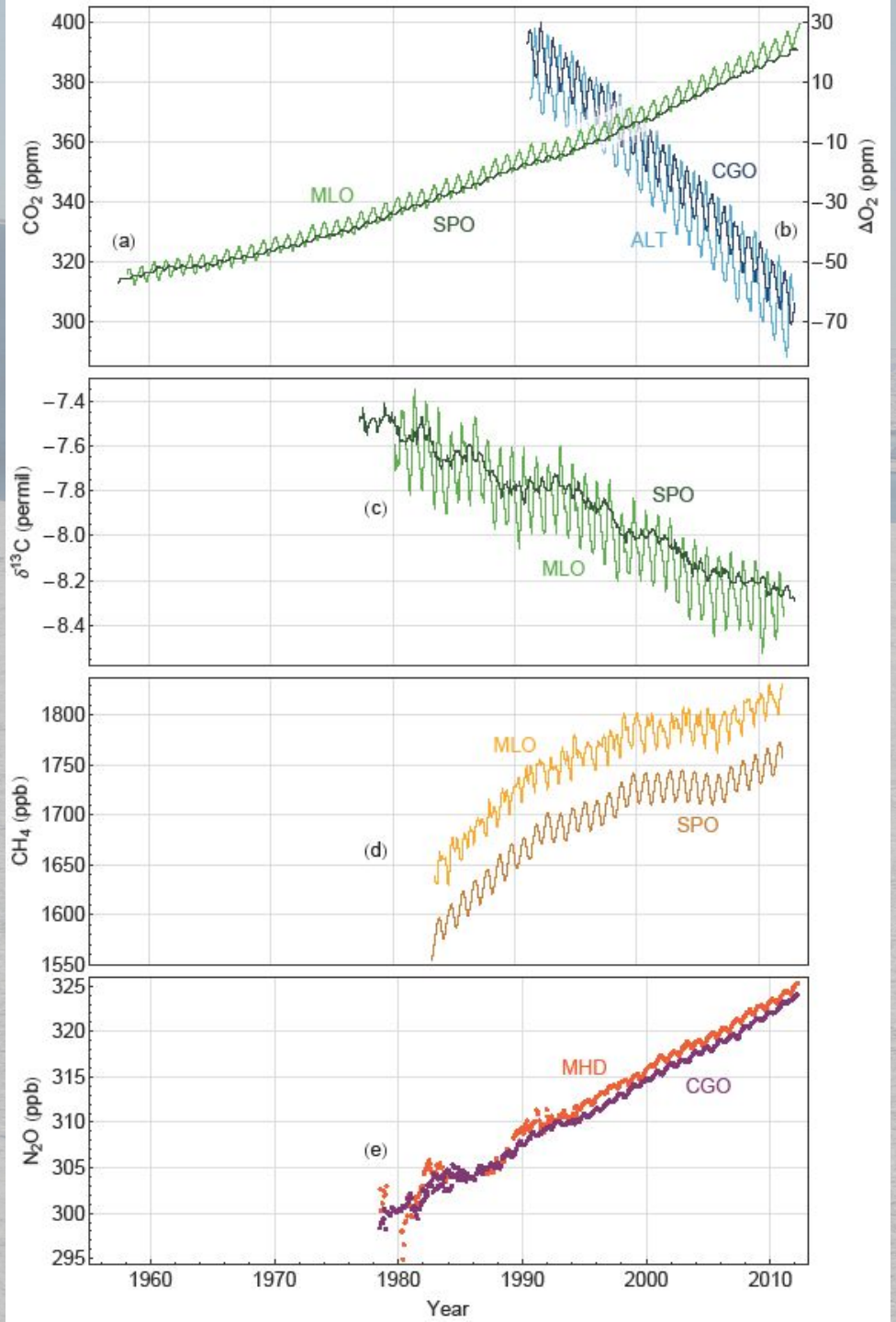
- Изотопный состав DIC (растворенного неорганического углерода): **нет фракционирования!**

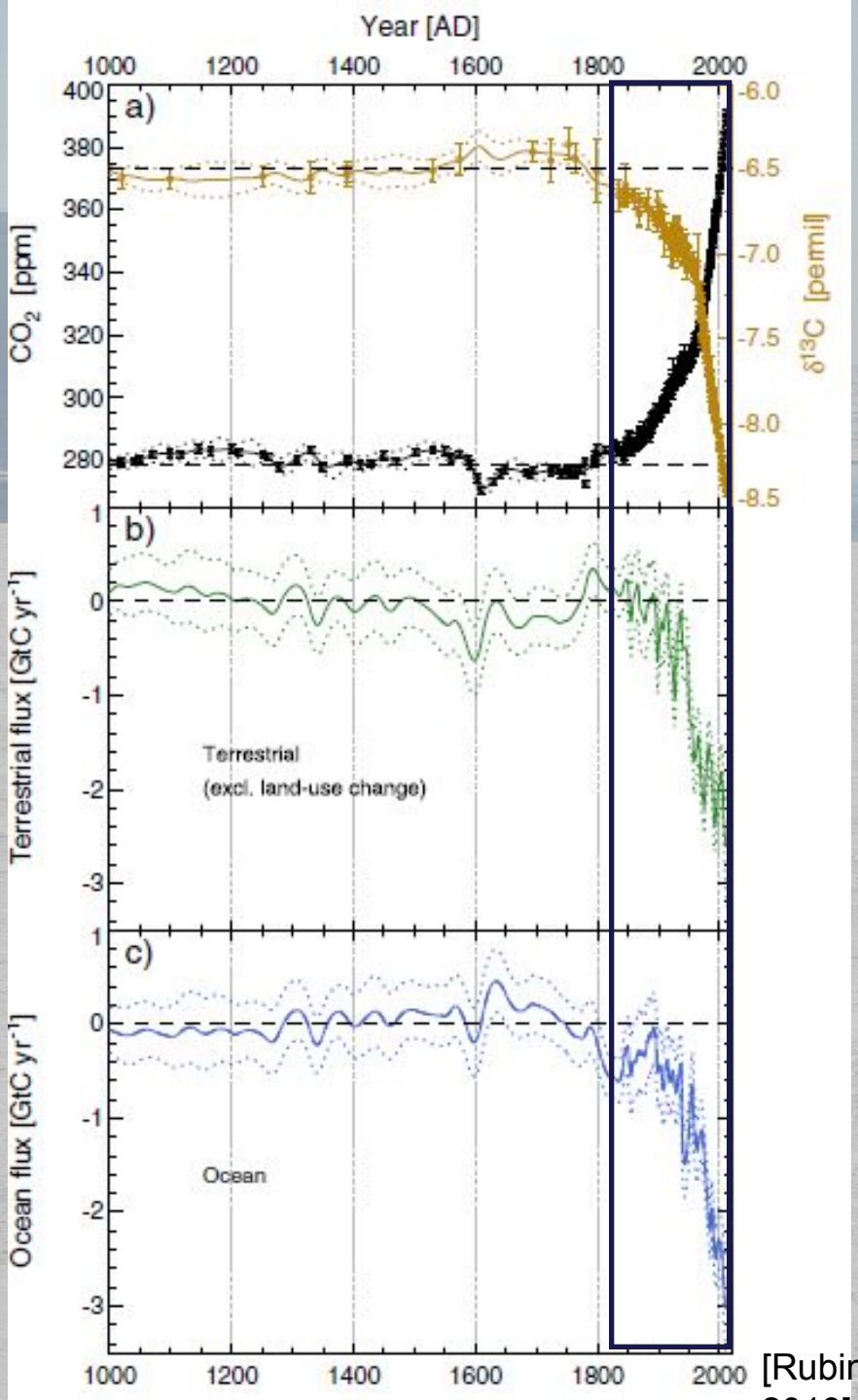
Изотопные преобразования в ходе углеродного цикла

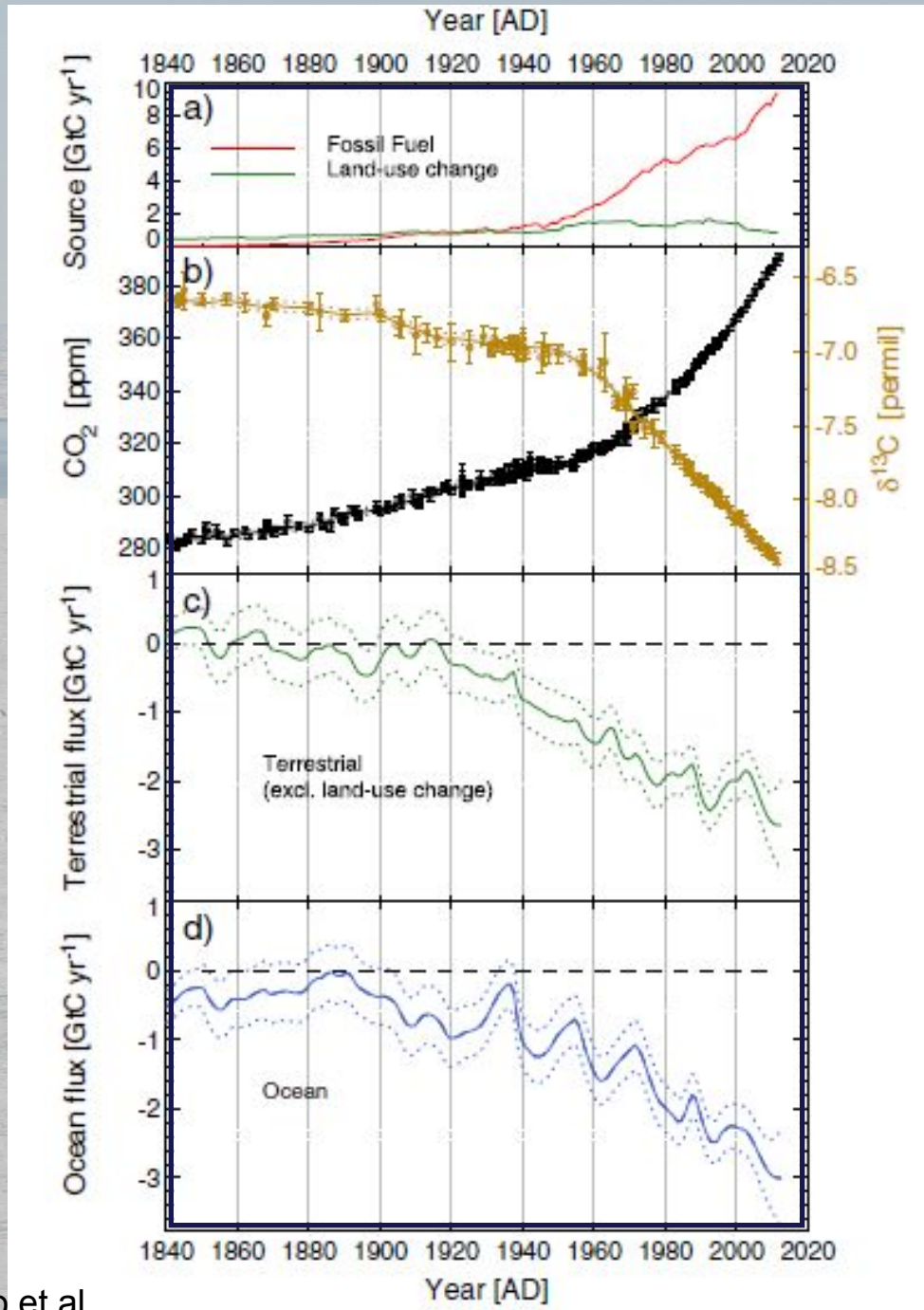


Изотопный состав углерода в карбонатах:
- Интенсивность перемешивания океана
- Интенсивность фотосинтеза в поверхностном слое океана


Atmosphere 589 + 240 ±10
(average atmospheric increase: 4 PgC/yr)
Net ocean flux
2.3 ±0.7
0.7
Ocean-atmosphere gas exchange
80 = 60 + 20
78.4 = 60.7 + 17.7
Freshwater outgassing 1.0
Fossil fuels (coal, oil, gas) cement production 7.8 ±0.6
Net land use change 1.1 ±0.8
Net land flux
2.6 ±1.2
1.7
Gross photosynthesis 123 = 108.9 + 14.1
Total respiration and fire 118.7 = 107.2 + 11.6
Volcanism 0.1
Rock weathering 0.3
Rock weathering 0.1
Export from soils to rivers 1.7
Rivers 0.9
Burial 0.2
Surface ocean 900
50
37
Marine biota 3
90
101
2
11
Intermediate & deep sea 37,100
+155 ±30
Dissolved organic carbon 700
2
0.2
Ocean floor surface sediments 1,750
Vegetation 350-550
-30 ±45
Soils 1500-2400
Permafrost ~1700
Fossil fuel reserves
Gas: 383-1135
Oil: 173-264
Coal: 446-541
-365 ±30
Units
Fluxes: PgC/yr
Stocks: PgC

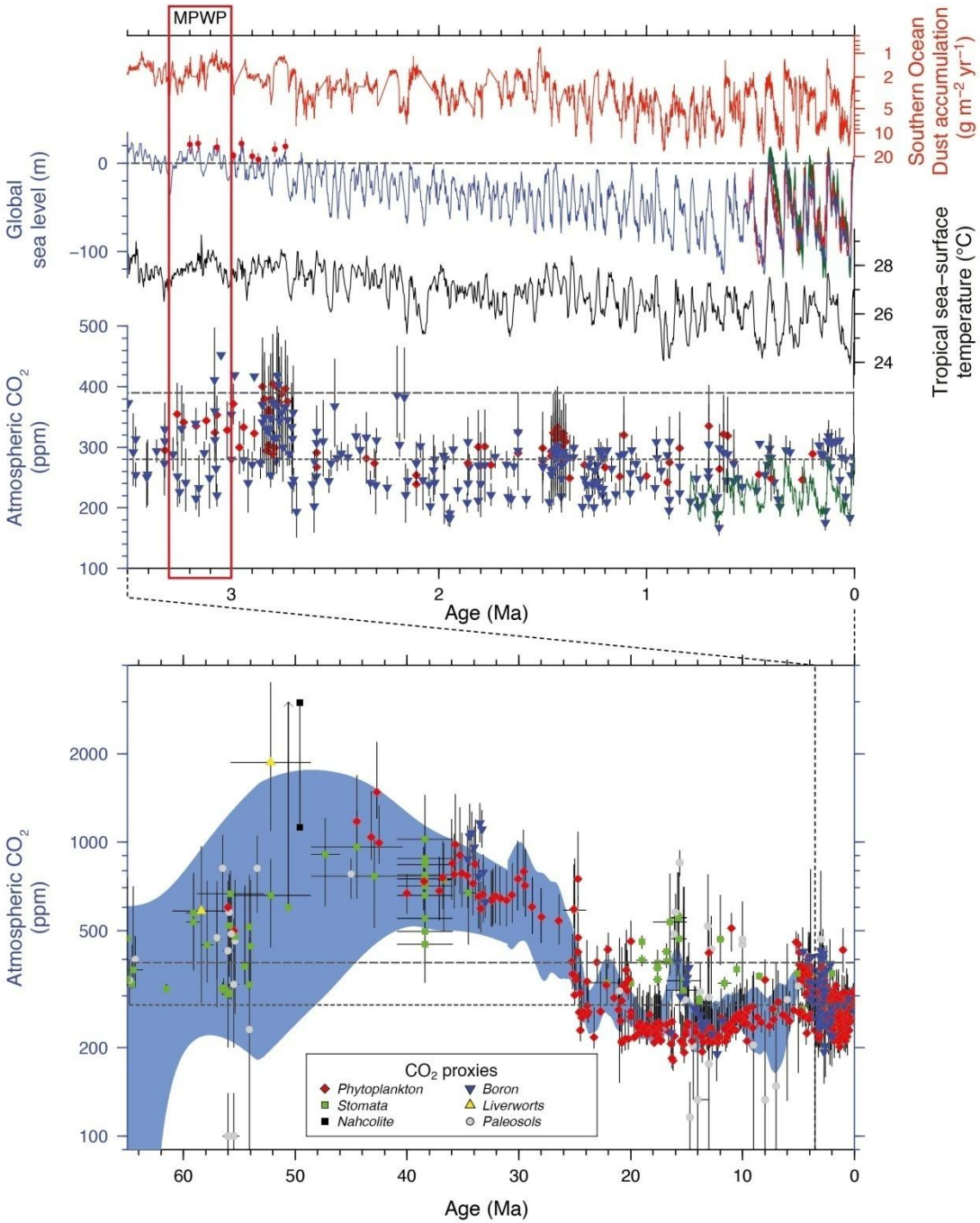

CO2 (ppm)
ΔO2 (ppm)
MLO
SPO
CGO
ALT
(a)
(b)
δ13C (permil)
(c)
SPO
MLO
CH4 (ppb)
(d)
MLO
SPO
N2O (ppb)
(e)
MHD
CGO
Year


Year [AD]
a)
b)
c)
CO_2 [ppm]
$\delta^{13}C$ [permil]
Terrestrial flux [GtC yr^{-1}]
Ocean flux [GtC yr^{-1}]
Terrestrial
(excl. land-use change)
Ocean


Year [AD]
a)
b)
c)
d)
Source [GtC yr^{-1}]
Fossil Fuel
Land-use change
CO_2 [ppm]
$\delta^{13}C$ [permil]
Terrestrial flux [GtC yr^{-1}]
Ocean flux [GtC yr^{-1}]
Terrestrial
(excl. land-use change)
Ocean

[Rubino et al.,

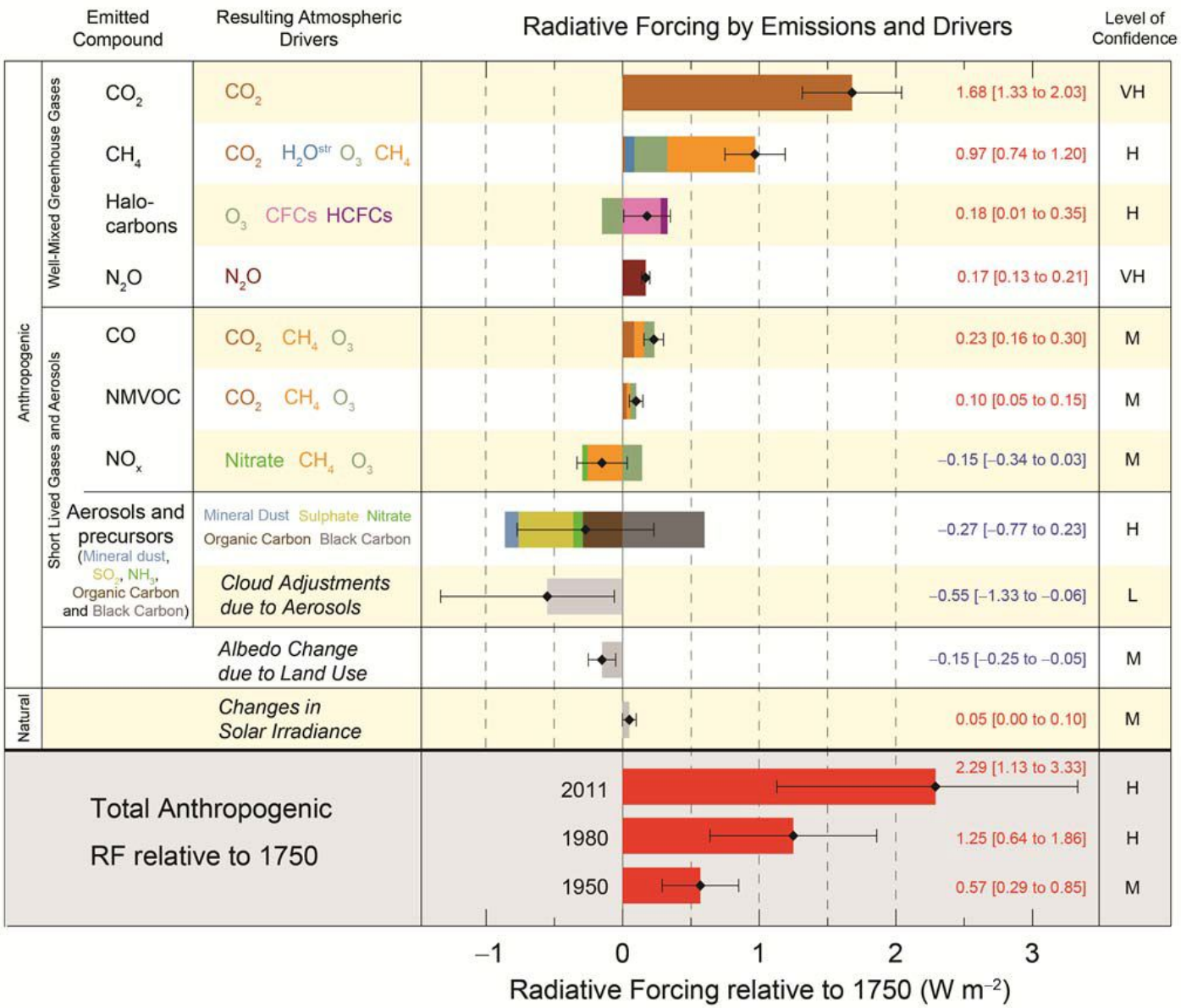
Роль парниковых газов в глобальном похолодании

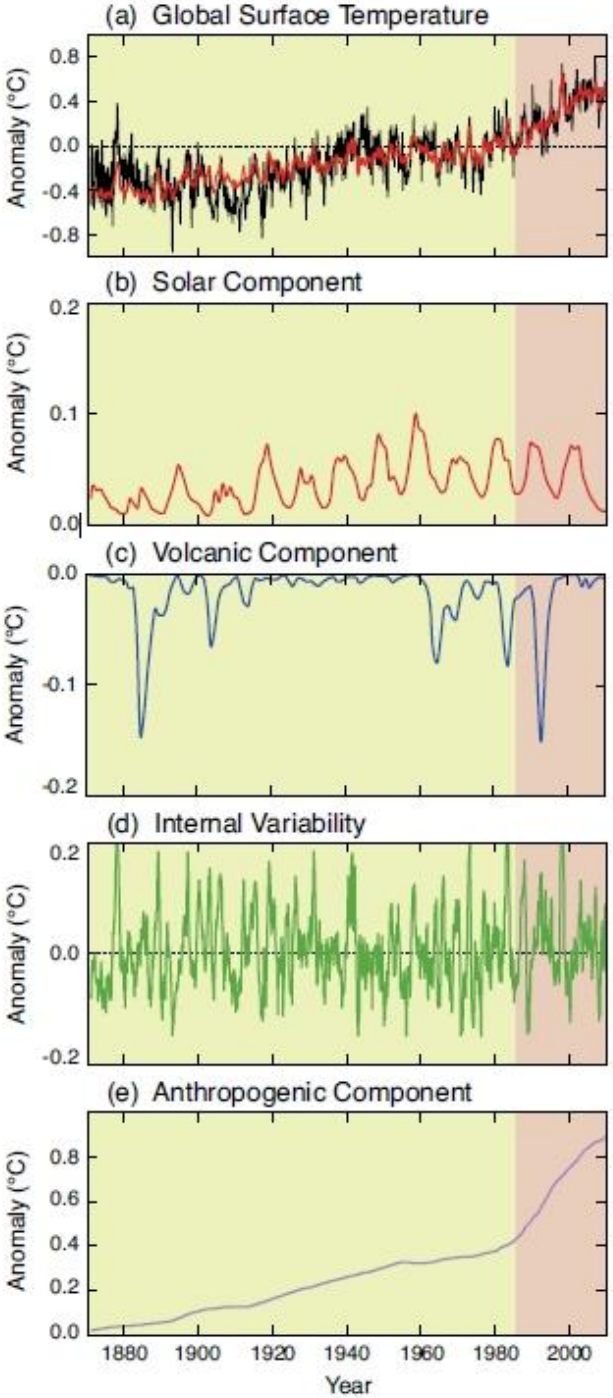


Спасибо за внимание!

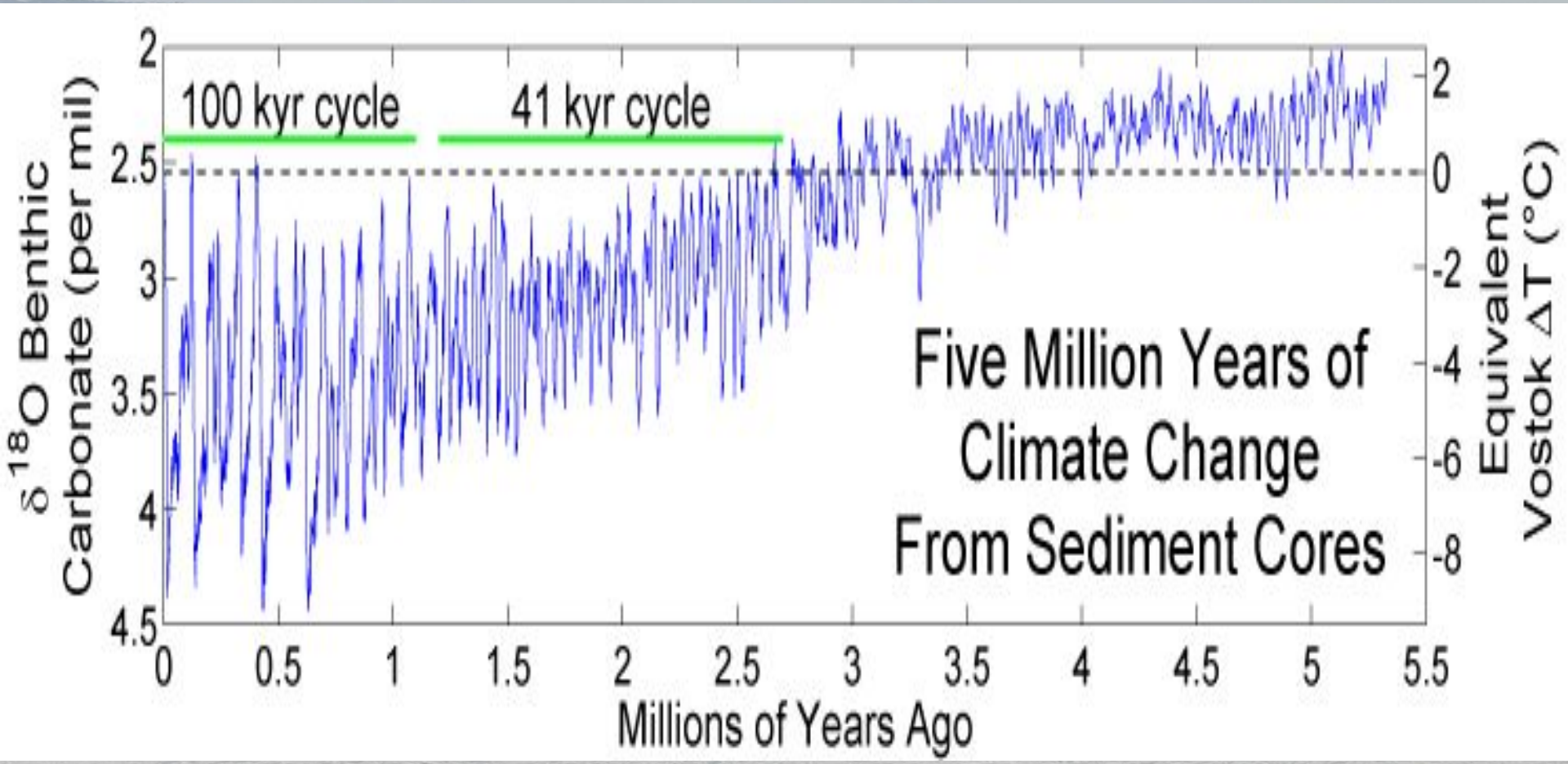
Больше информации об углеродном цикле:

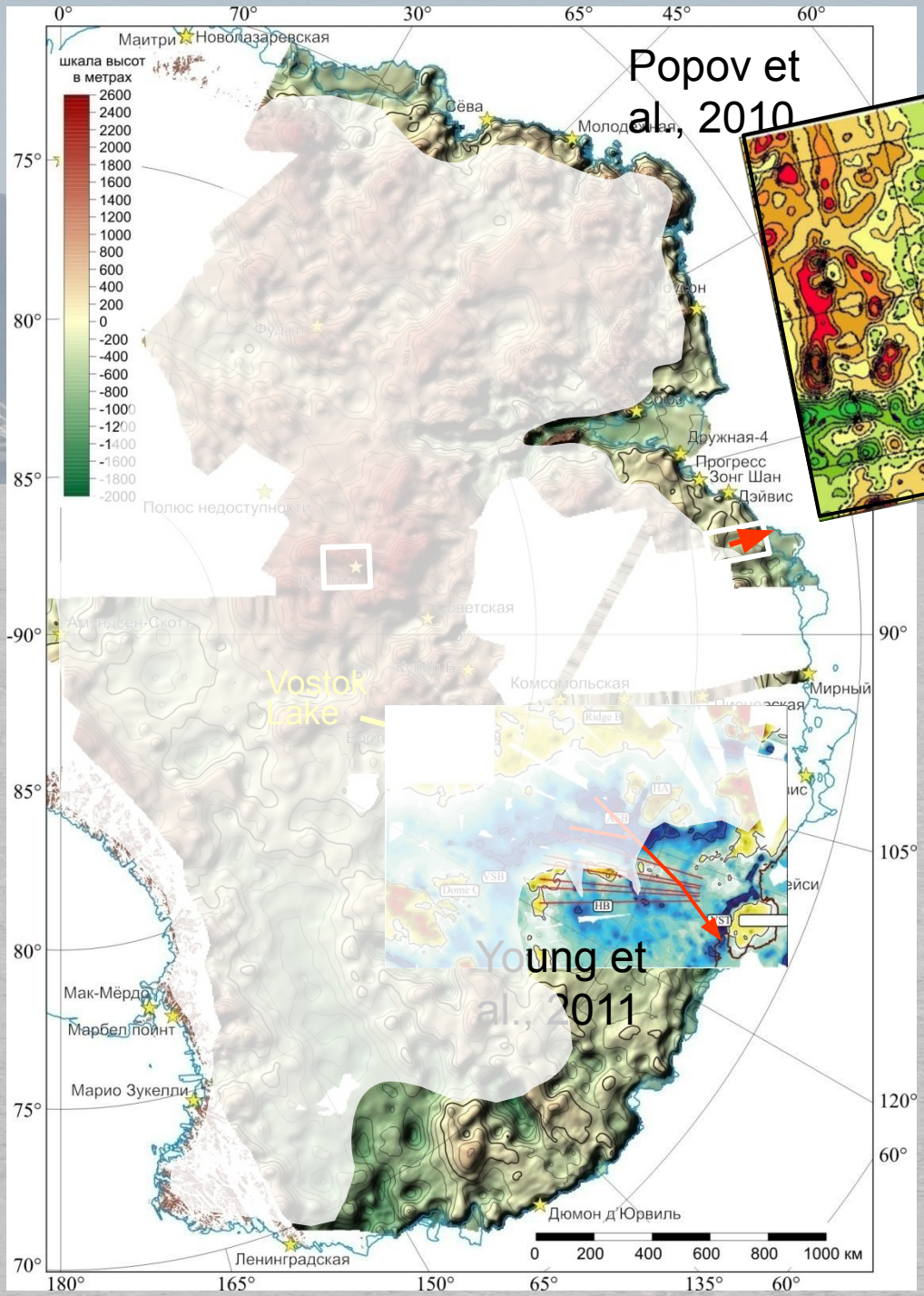
http://www.ipcc.ch/report/ar5/index.shtml

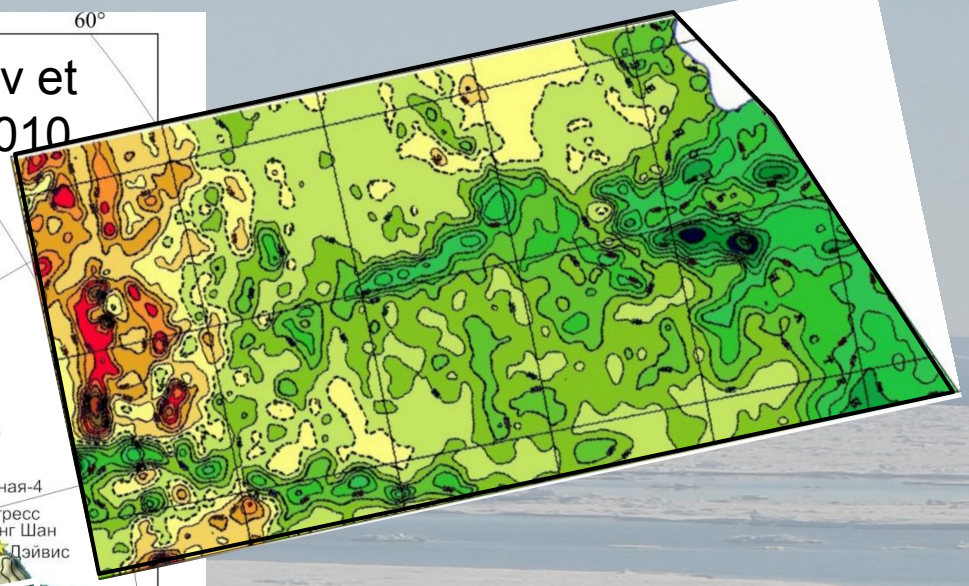

Emitted Compound
Resulting Atmospheric Drivers
Radiative Forcing by Emissions and Drivers
Level of Confidence
Anthropogenic
Well-Mixed Greenhouse Gases
Short Lived Gases and Aerosols
Natural
CO2
CH4
Halo-carbons
N2O
CO
NMVOC
NOx
Aerosols and precursors (Mineral dust, SO2, NH3, Organic Carbon and Black Carbon)
CO2
CO2 H2Ostr O3 CH4
O3 CFCs HCFCs
N2O
CO2 CH4 O3
CO2 CH4 O3
Nitrate CH4 O3
Mineral Dust Sulphate Nitrate
Organic Carbon Black Carbon
Cloud Adjustments due to Aerosols
Albedo Change due to Land Use
Changes in Solar Irradiance
1.68 [1.33 to 2.03]
0.97 [0.74 to 1.20]
0.18 [0.01 to 0.35]
0.17 [0.13 to 0.21]
0.23 [0.16 to 0.30]
0.10 [0.05 to 0.15]
−0.15 [−0.34 to 0.03]
−0.27 [−0.77 to 0.23]
−0.55 [−1.33 to −0.06]
−0.15 [−0.25 to −0.05]
0.05 [0.00 to 0.10]
VH
H
H
VH
M
M
M
H
L
M
M
Total Anthropogenic RF relative to 1750
2011
1980
1950
2.29 [1.13 to 3.33]
1.25 [0.64 to 1.86]
0.57 [0.29 to 0.85]
H
H
M
−1
0
1
2
3
Radiative Forcing relative to 1750 (W m−2)

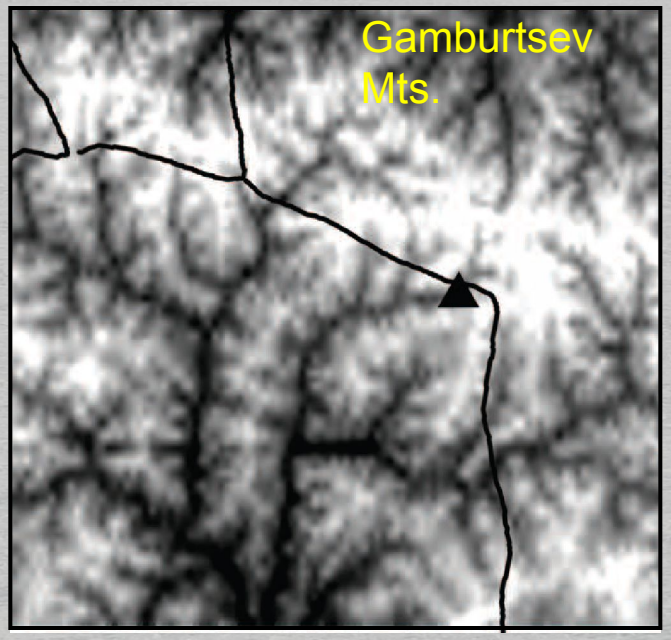

(a) Global Surface Temperature
Anomaly (°C)
0.8
0.4
0.0
-0.4
-0.8
(b) Solar Component
Anomaly (°C)
0.2
0.1
0.0
(c) Volcanic Component
Anomaly (°C)
0.0
-0.1
-0.2
(d) Internal Variability
Anomaly (°C)
0.2
0.0
-0.2
(e) Anthropogenic Component
Anomaly (°C)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1880
1900
1920
1940
1960
1980
2000
Year

Переход от плиоцена к плейстоцену



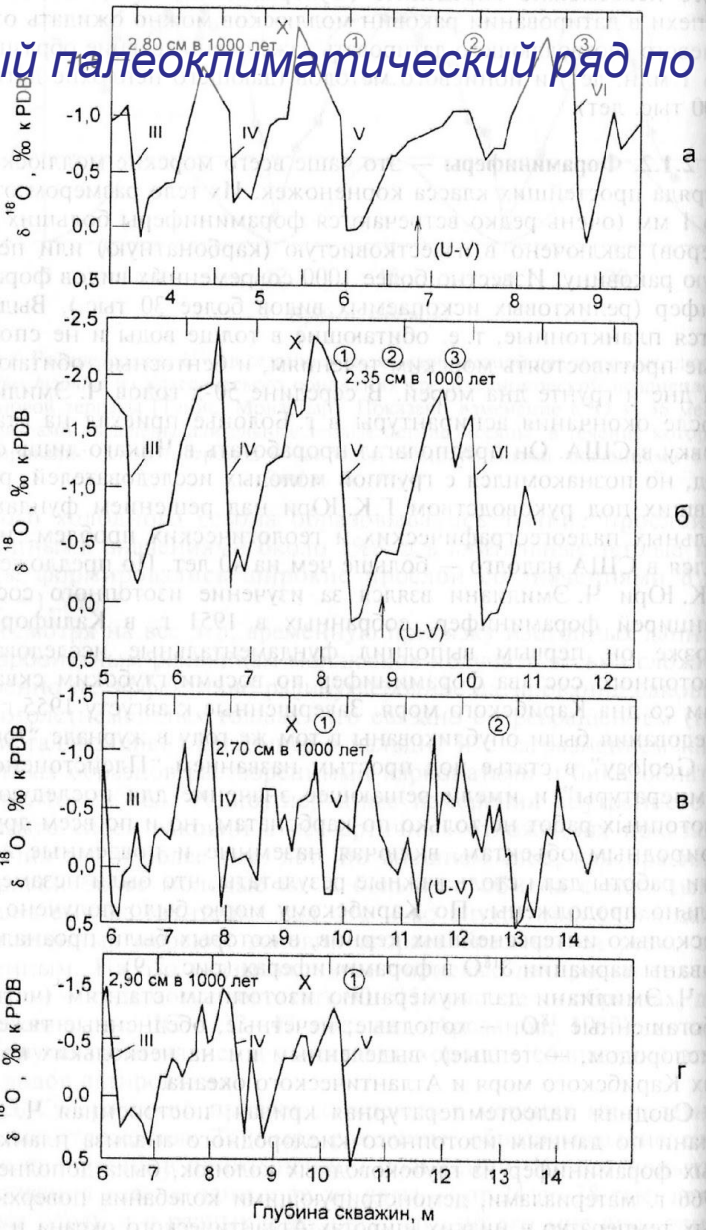






Bell et al., 2011

Первый палеоклиматический ряд по данным морских донных осадков



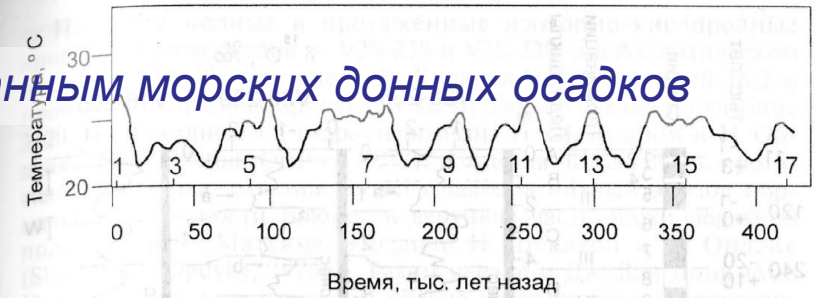


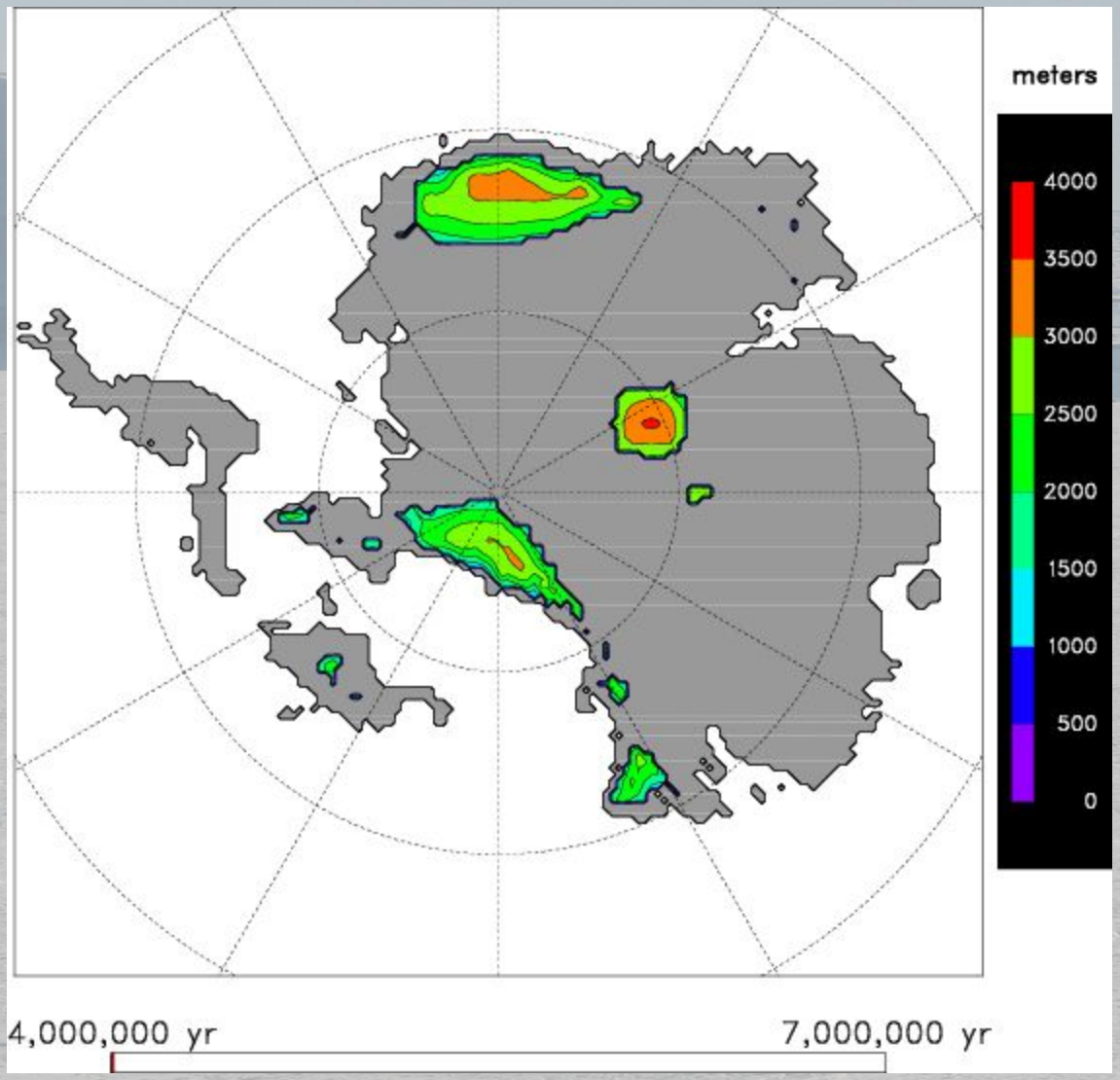
Рис. 2.10. Температурная диаграмма, составленная по изотопно-кислородным фораминиферовым кернам Карибского моря (*по Emiliani, 1955*). Нечетными номерами показаны теплые изотопные стадии

Границы между стадиями чаще всего проведены посредине между соседними минимумами и максимумами. Ч. Эмилиани назвал [illegible] $\delta^{18}O$ на границе уменьшаются, и "кататермалами", если они увеличиваются. Границы [illegible] и минимумы, по предложению У. Брекера и Дж. Ван Донка (Broe[illegible] [illegible], они нумеруются римскими цифрами по мере увеличения возраста.

Emiliani C. Pleistocene temperatures. Journal of Geology, 1955, v. 6, N 6. p. 538-578

Подразделения, ограниченные двумя терминациями и состоящие либо из двух, либо из четырех изотопных стадий, принято называть "ледниковыми" циклами и обозначать большими латинскими буквами. Теплые стадии 5 и 7 были подразделены на подстадии, получившие обозначения от 5а до 5е и от 7а до 7е. В течение последнего 1 млн лет выделено 10 полных "ледниковых" циклов и 11 терминаций. Внутри "ледникового" цикла изотопно-кислородные кривые имеют пилообразную форму.

Рис. 2.9. Корреляция данных $\delta^{18}O$ в четырех длинных колонках из Карибского моря: а — A172-6, б — V12-122, в — P6304-9, г — P6304-8. X — отмечает точку в каждой колонке, где преимущественно левозавитые раковины вида *Globorotalia crassaformis* временно изменяются на правозавитые. 1, 2, 3 в кружочках соответствуют точкам под пиком, отражающим временную тенденцию преимущественно правозавитых раковин *Globorotalia truncatulinoides* к левому завиванию. Граница (U—V) — уровень по Д. Эриксону, на котором появляется вид *Globorotalia menardii* после зоны, где он отсутствует. Данные распределения *Globorotalia crassaformis* для колонок P6304-8, P6304-9 и A172-6 взяты из работы Ч. Эмилиани (1966), а для колонки V12-122 — из сообщения Дж. Имбри. Данные распределения *Globorotalia truncatulinoides* для колонок A172 и V12-122 Д. Эриксена и Г. Уоллина. Положение (U—V) границы в колонках A172 и V12-122 по данным Д. Эриксена и Г. Уоллина, а для колонки P6304-9 — по данным Е. Рона и Ч. Эмилиани. Колонка P6304-8 не достигает U—V границы. Римскими цифрами показаны изотопные стадии


meters
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
4,000,000 yr
7,000,000 yr