

# **Геохимия углерода и кислорода в морских карбонатах**

*Алексей Екайкин*

Арктический и Антарктический НИИ

*ekaykin@aari.ru*





*Структура:*

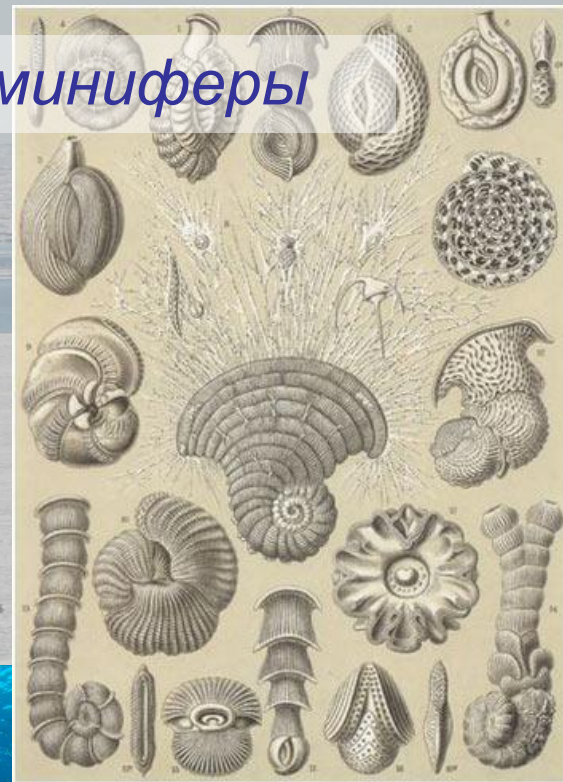
- ✓ Углеродный цикл и его антропогенные изменения
- ✓  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах: углеродный цикл и палеоклимат
- ✓ Климат кайнозоя по данным морских донных осадков

## Морские карбонаты

*Swiftopecten swifti*



Фораминиферы



Моллюски

Кораллы



*Strombus gigas*



*Acropora palmata*



## *Фораминиферы в морских донных осадках*

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

## Изотопный состав кальцитов



$\text{CaCO}_3$

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

Стандарт PDB

“PDB” = Pee Dee Belemnite  
 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0112$

$0\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = +31\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$

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

- Изотопный состав воды
- Температура

# Изотопный состав карбонатов, как функция температуры

Приведенные графики свидетельствуют о том, что чем отрицательнее (изотопически легче) значения  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах (в раковинах моллюсков, фораминифер и др.), тем выше были температуры. Это 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  $\delta^{18}\text{O}$  от температуры (рис. 2.3).

Полученное в ходе этих экспериментов уравнение (2.3) зависимости изотопного состава карбоната раковин ( $\delta^{18}\text{O}_k$ ) от температуры воды ( $t^\circ\text{C}$ ) 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).

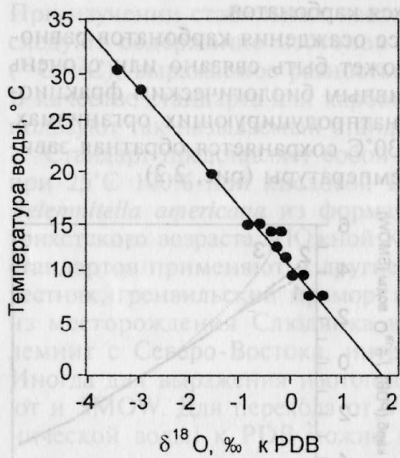


Рис. 2.3. Изотопная температурная шкала, полученная в результате экспериментального выращивания раковин моллюсков в термостатированных бассейнах (по Эйнстайну, Юри и др., 1956). Обработка этих данных по способу наименьших квадратов дала следующую линейную зависимость:

$$t = 14,8 - 5,41\delta^{18}\text{O}_k \quad (2.3)$$

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 геля, пропускавшего 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 органического и химических осадков в искусственных условиях, совпадают, и это свидетельствует об отсутствии заметных биологических эффектов фракционирования у некоторых видов морских организмов, хотя понятие равновесного образования  $\text{CaCO}_3$  для раковин живых организмов несколько условно из-за неодинаковой продолжительности их жизни и различной активности.

Зависимость изотопного состава карбонатов от температуры проявляется в изменении коэффициента фракционирования с ростом температуры. Коэффициент фракционирования изотопов для системы кальцит—вода при  $25^\circ\text{C}$  равен 1,0286. Следовательно, если изотопное равновесие установилось и осаждение кальцита происходит в равновесных условиях, осаждающийся кальцит обогащается изотопом  $^{18}\text{O}$  относительно воды, и когда значение  $\delta^{18}\text{O}$  равно нулю (а оно близко к нулю почти во всех океанских водах), то значение  $\delta^{18}\text{O}$  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

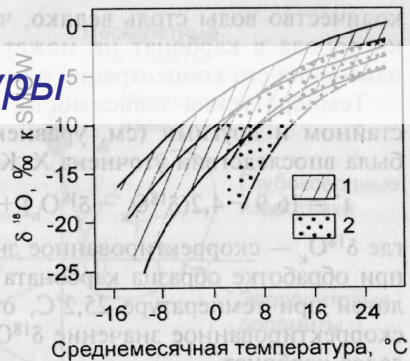
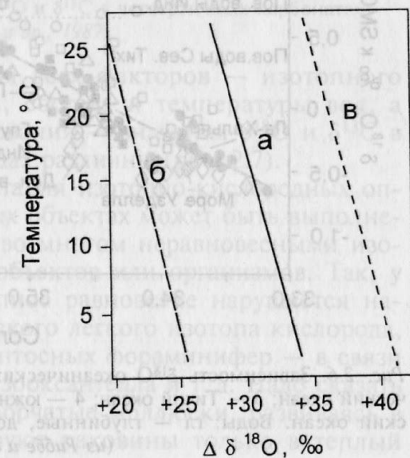
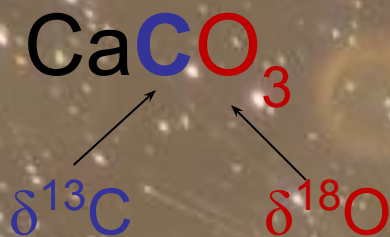


Рис. 2.4. Зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  в среде седиментации от среднемесячной температуры (по Anderson, Arthur, 1983). 1 — морские и островные станции; 2 — континентальные станции

Рис. 2.5. Температурная зависимость фракционирования изотопов кислорода между карбонатом кальция и водой (а), фосфатом и водой (б), кремнеземом и водой (в). Величина  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  представляет собой разность между значениями  $\delta^{18}\text{O}$  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



Стандарт PDB

“PDB” = Pee Dee Belemnite

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

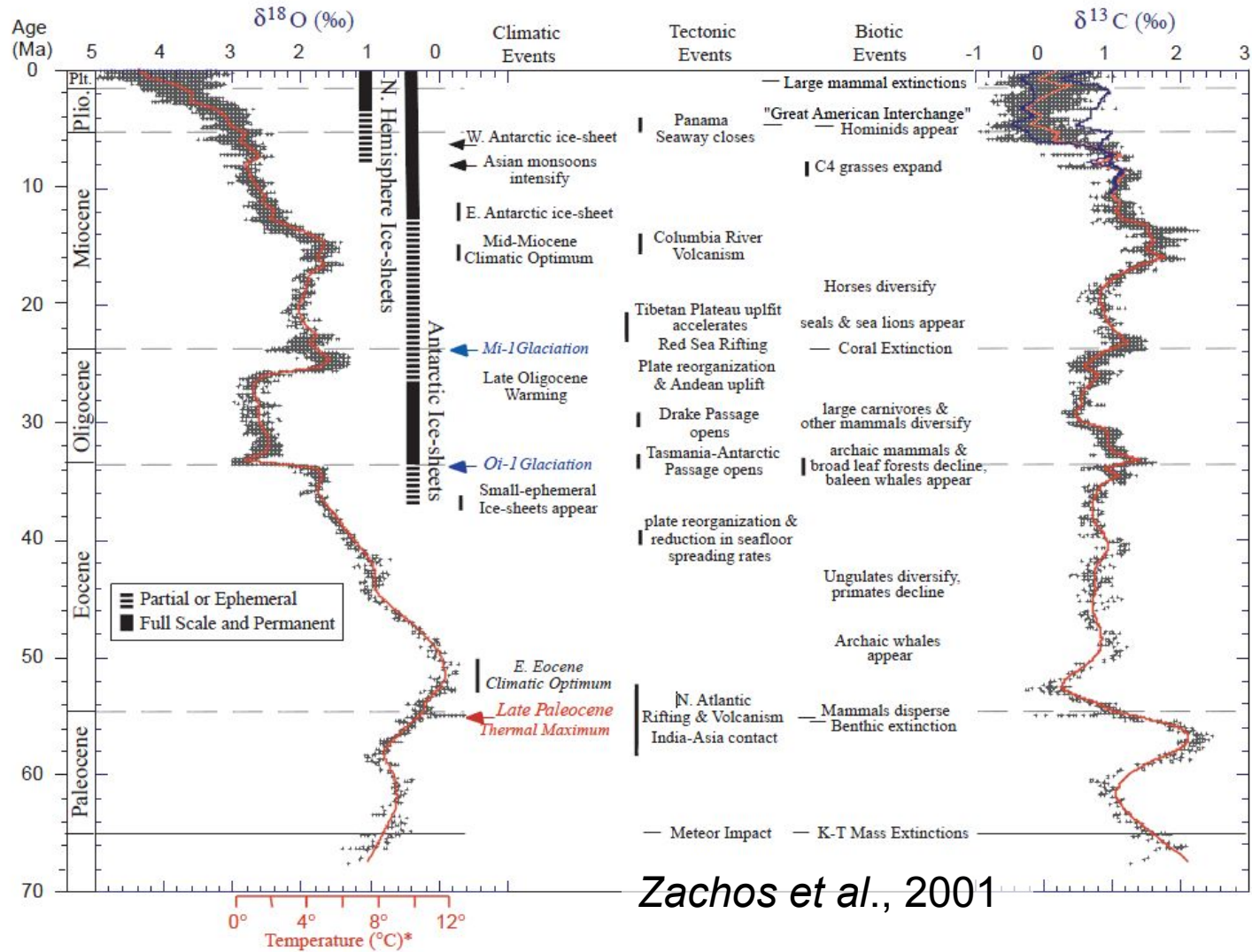
$$0\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = +31\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$$

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

- Изотопный состав воды
- Температура

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.0\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$$

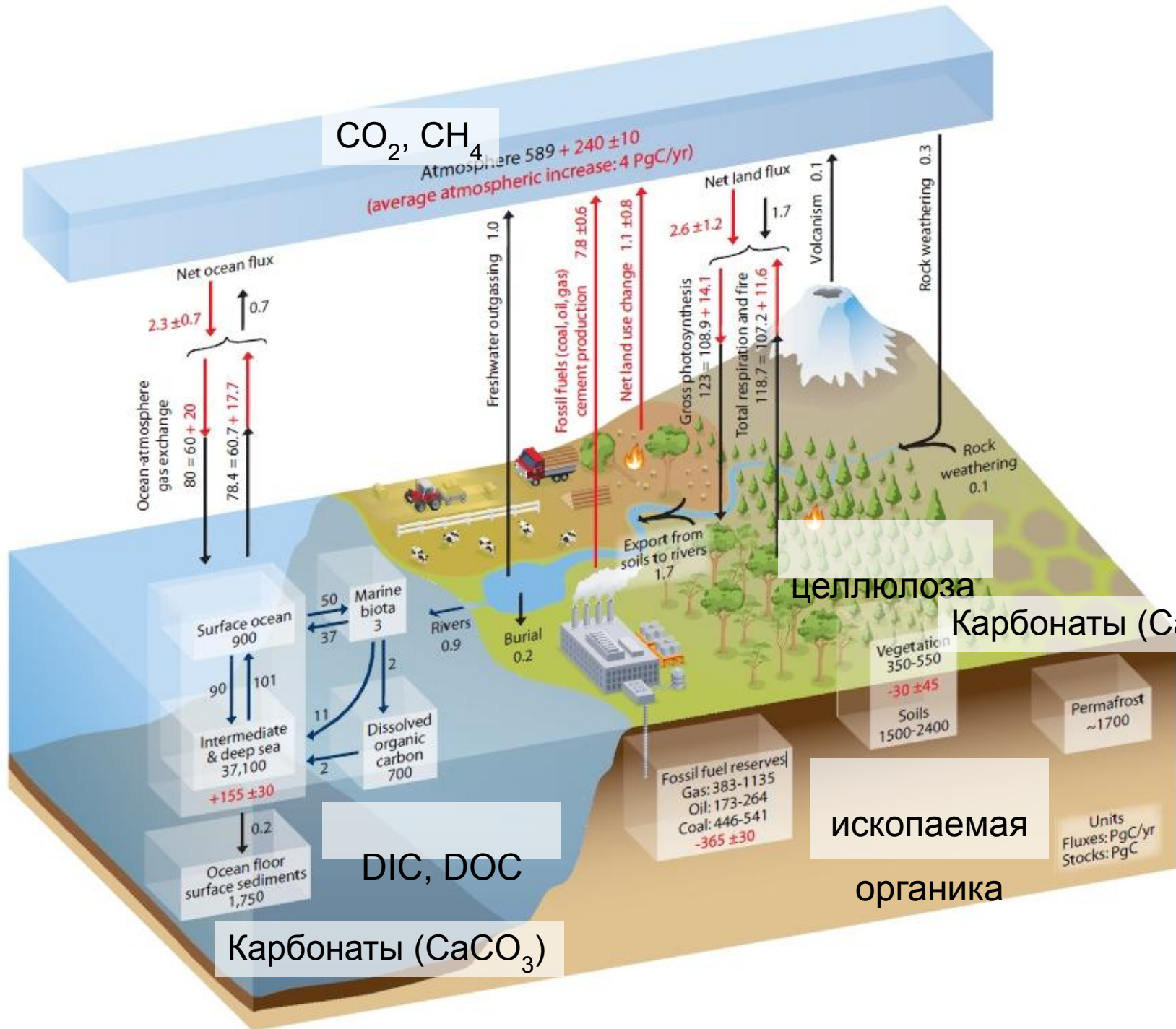
# Климат кайнозоя по данным морских донных осадков





$\text{CO}_2, \text{CH}_4$

Atmosphere  $589 + 240 \pm 10$   
(average atmospheric increase:  $4 \text{ PgC/yr}$ )



целлюлоза

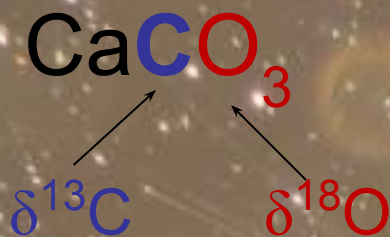
Карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ )

DIC, DOC

Карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ )

ископаемая  
органика

## Изотопный состав кальцитов



Стандарт PDB

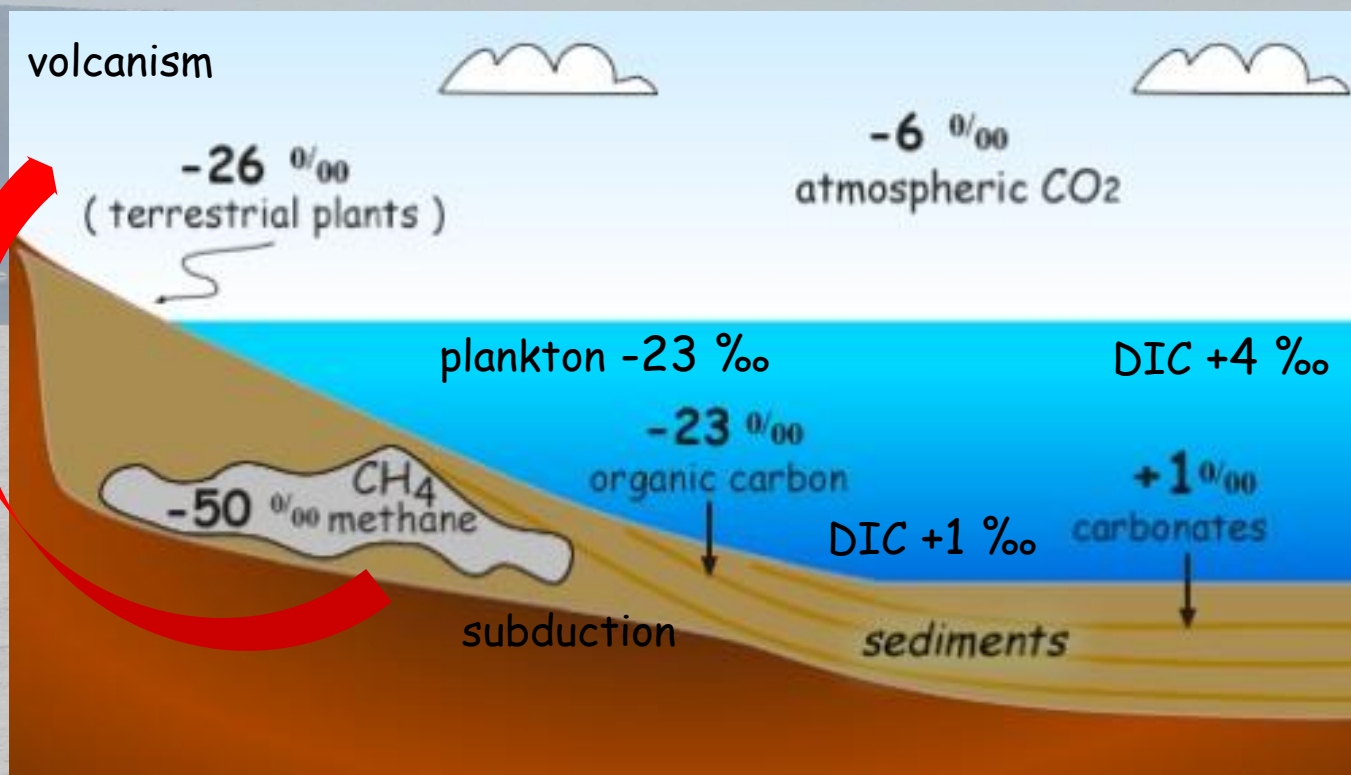
“PDB” = Pee Dee Belemnite

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

$$0\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = +31\text{‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$$

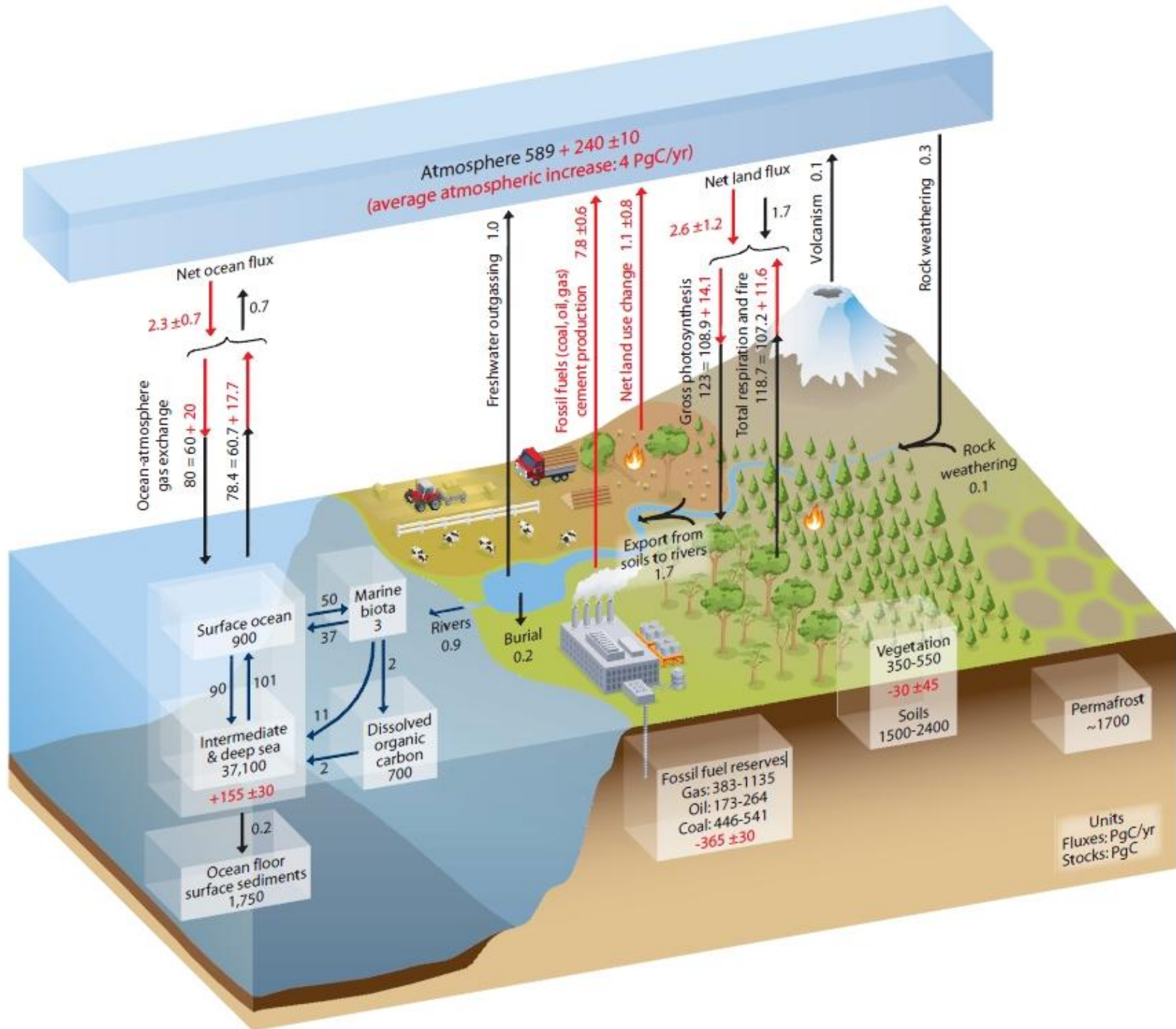
Факторы, влияющие на изменение концентрации  $\delta^{13}\text{C}$ :  
- Изотопный состав DIC (растворенного неорганического углерода): **нет фракционирования!**

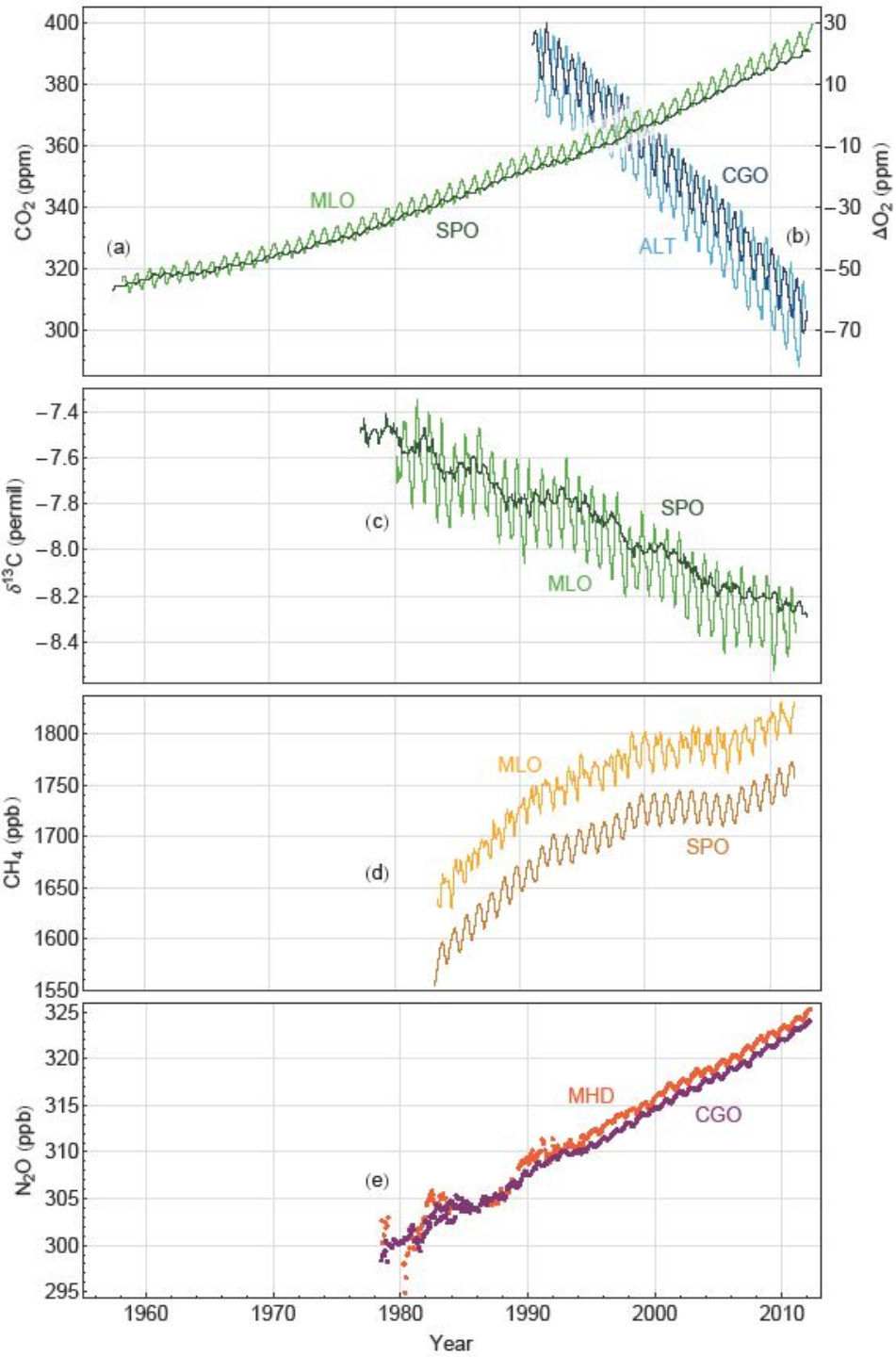
## Изотопные преобразования в ходе углеродного цикла

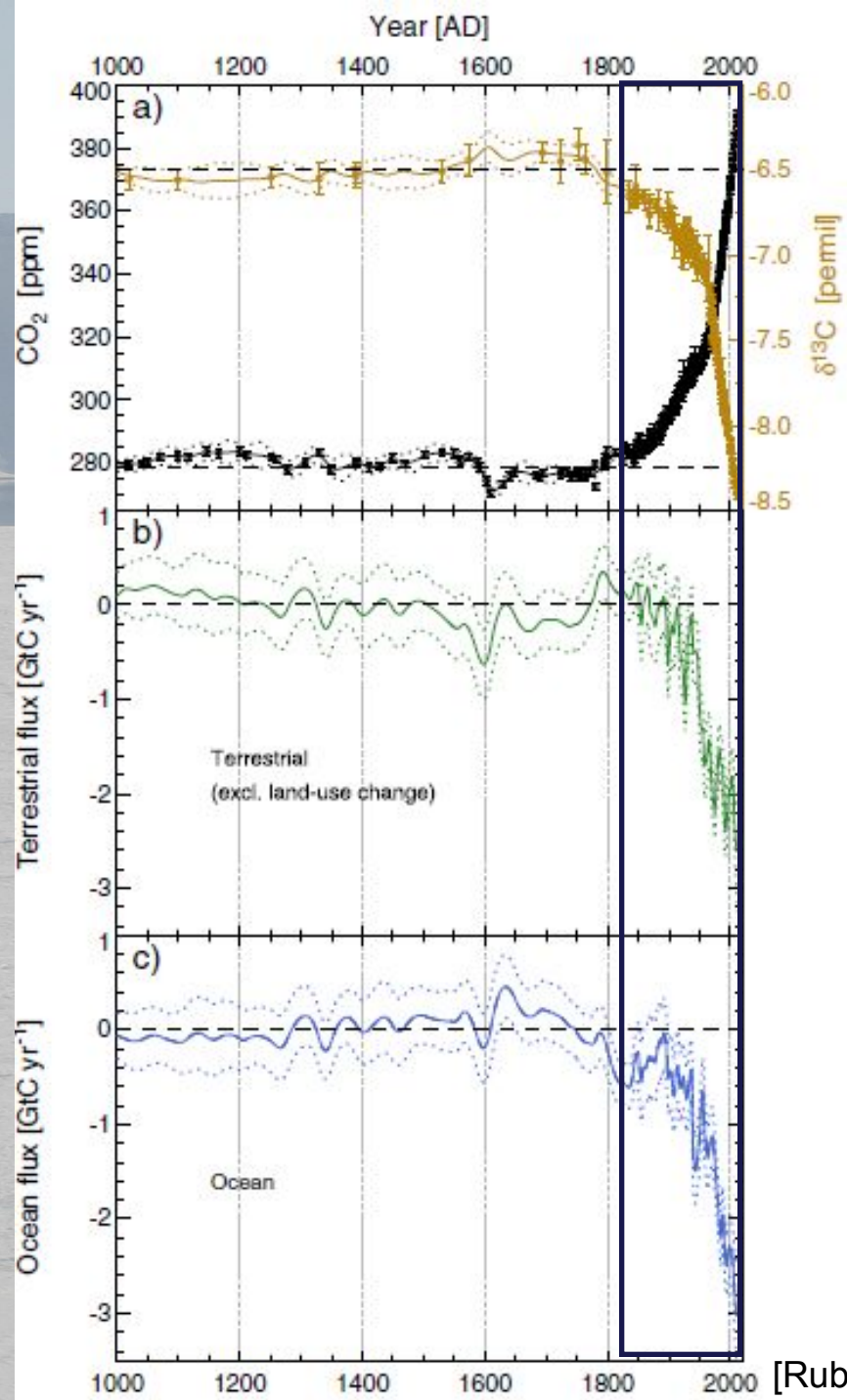


Изотопный состав углерода в карбонатах:

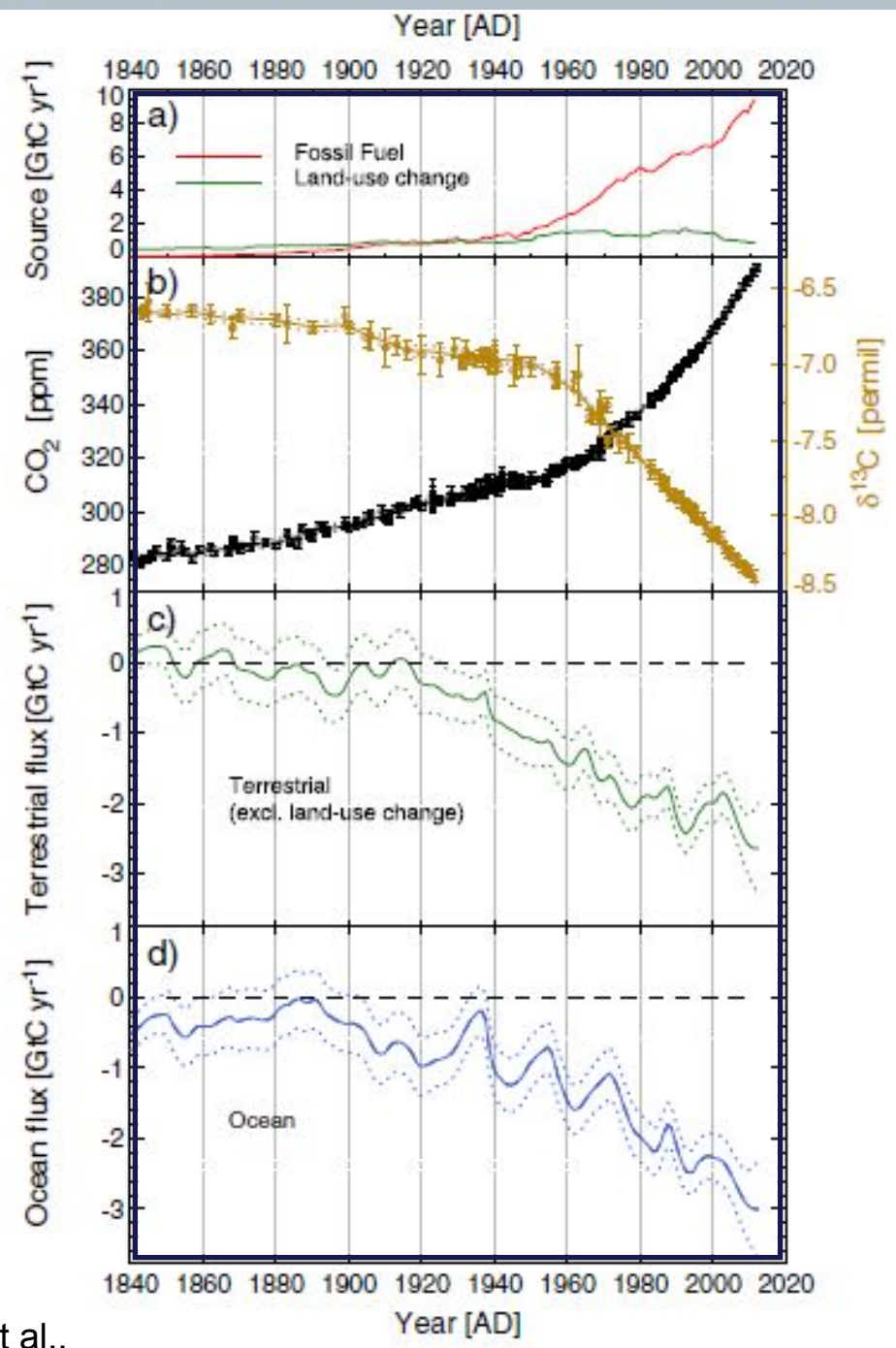
- Интенсивность перемешивания океана
- Интенсивность фотосинтеза в поверхностном слое океана



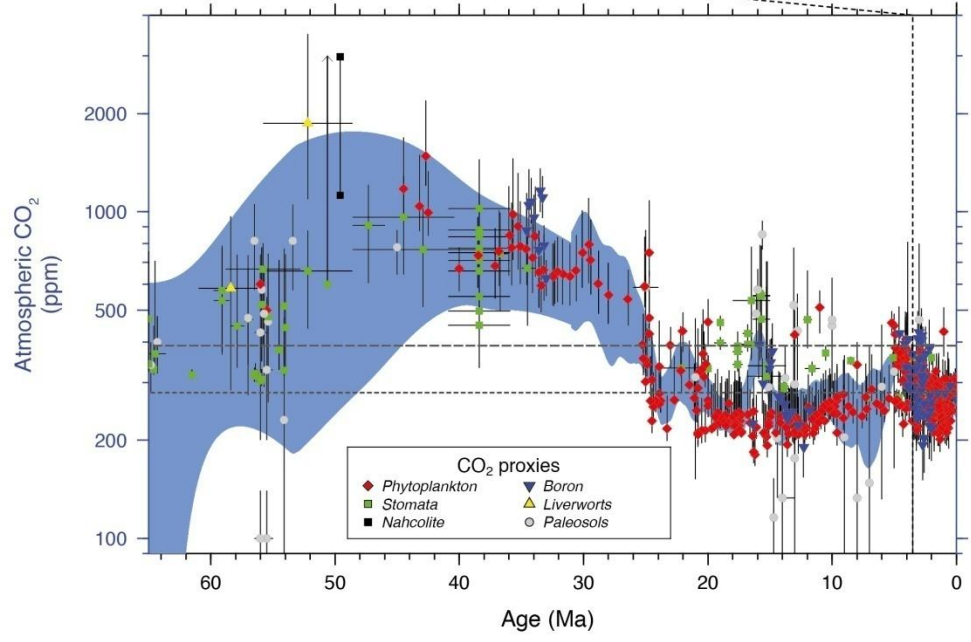
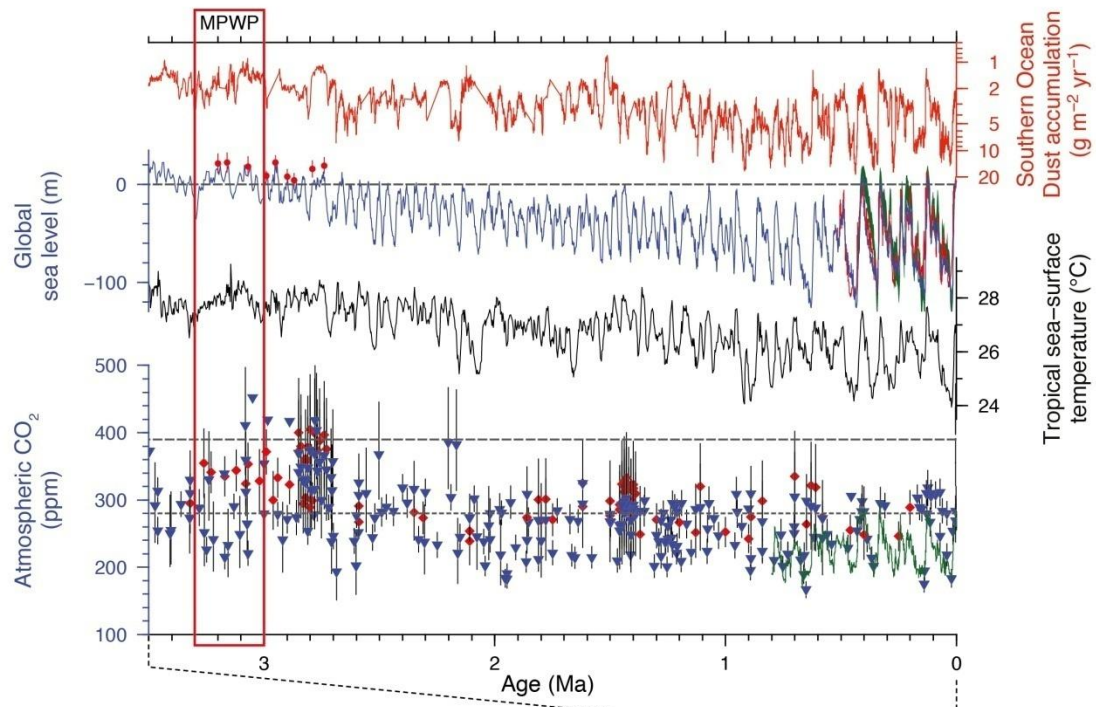




[Rubino et al., 2012]



# Роль парниковых газов в глобальном похолодании



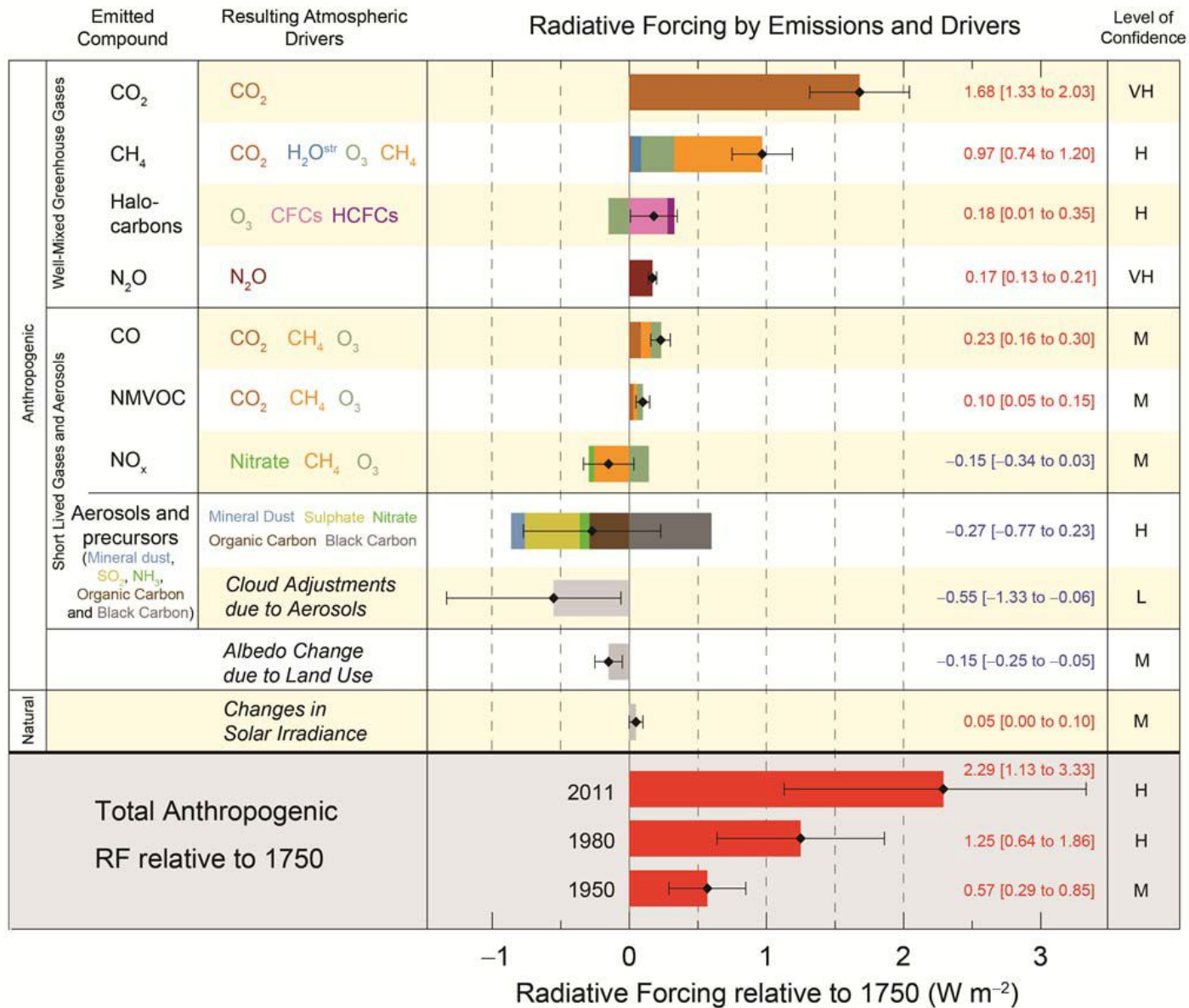


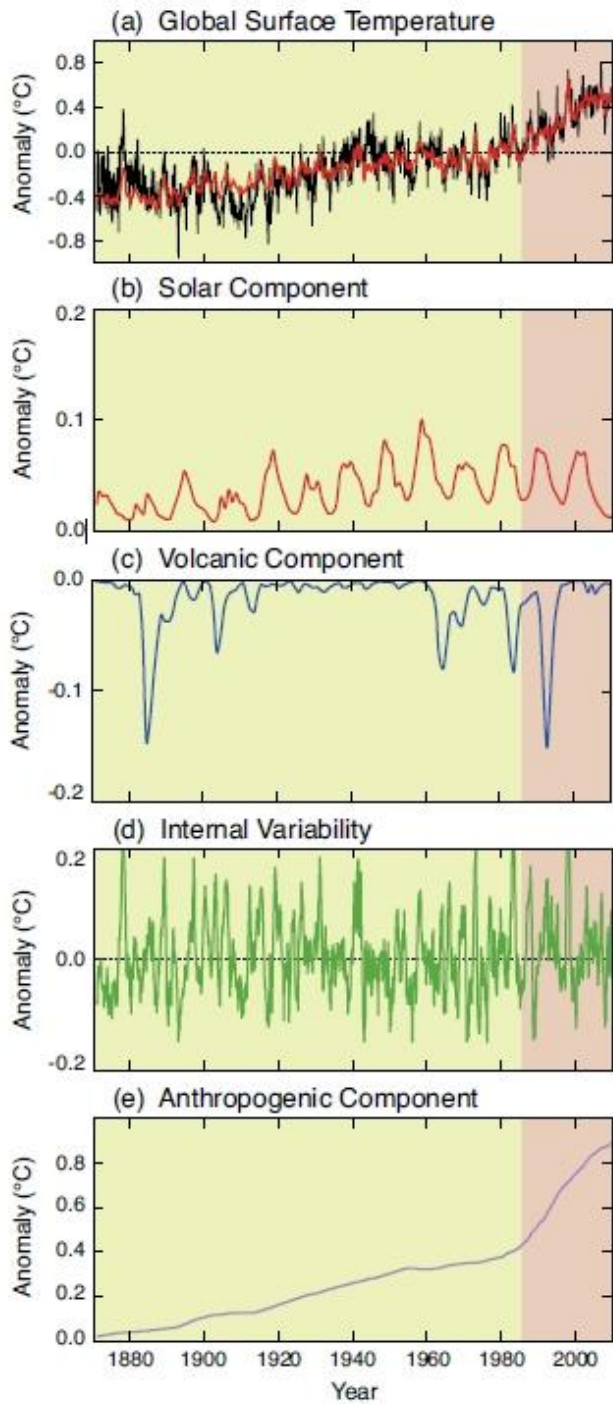
**Спасибо за внимание!**

**Больше информации об углеродном цикле:**

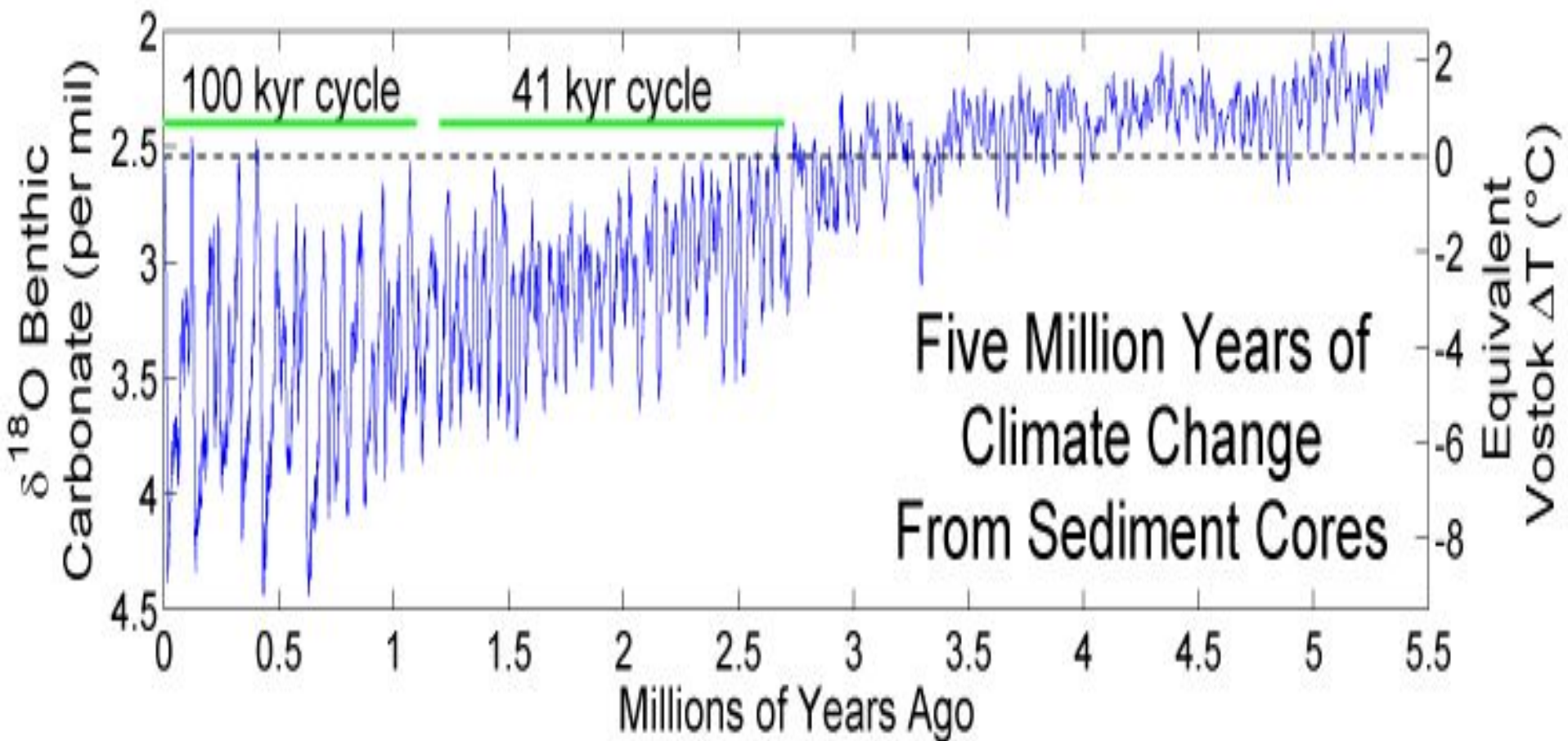
**<http://www.ipcc.ch/report/ar5/index.shtml>**

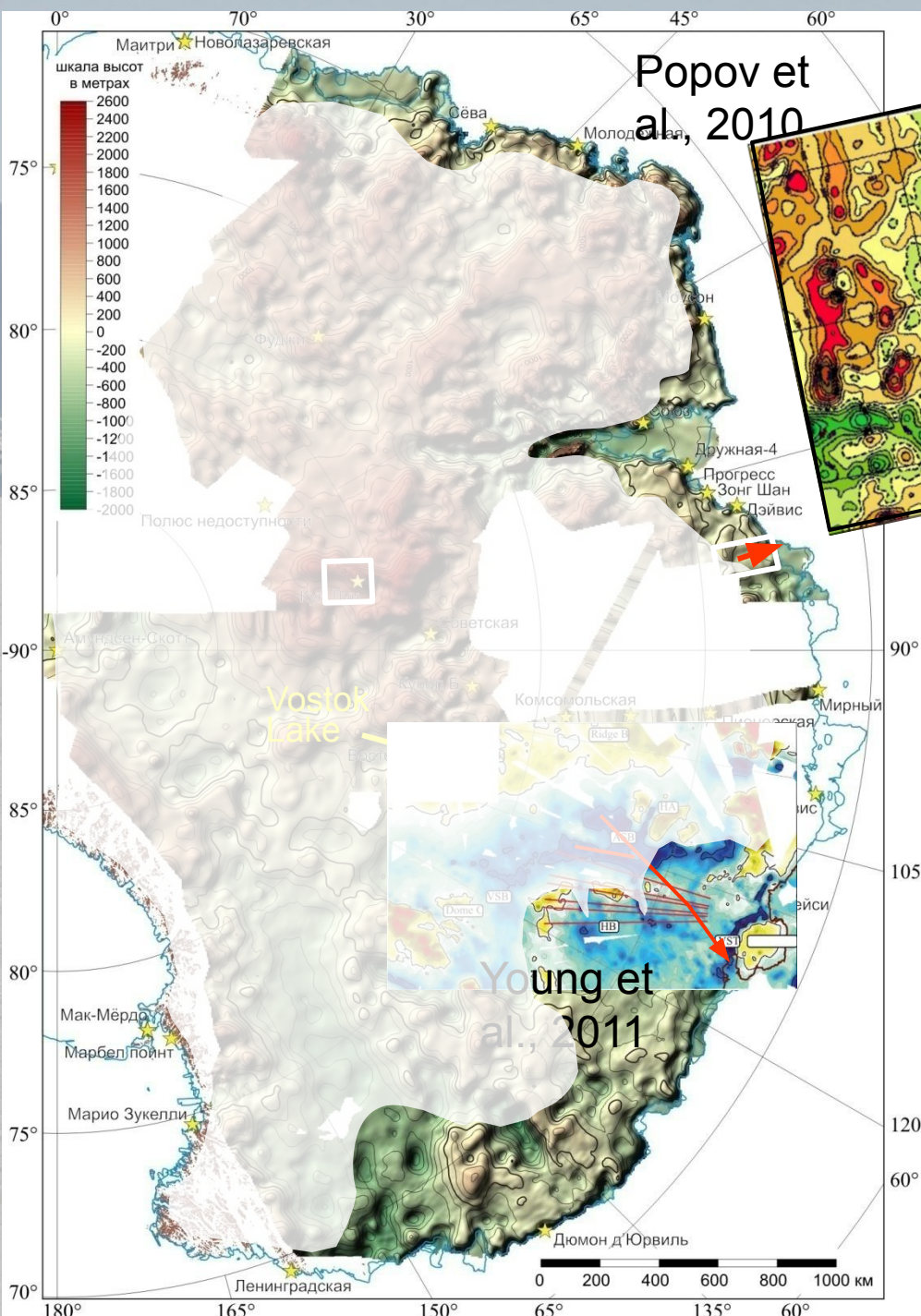




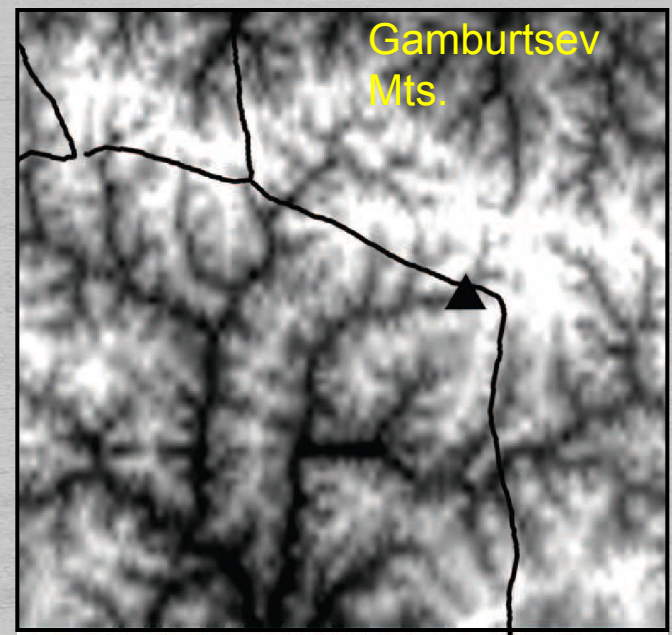
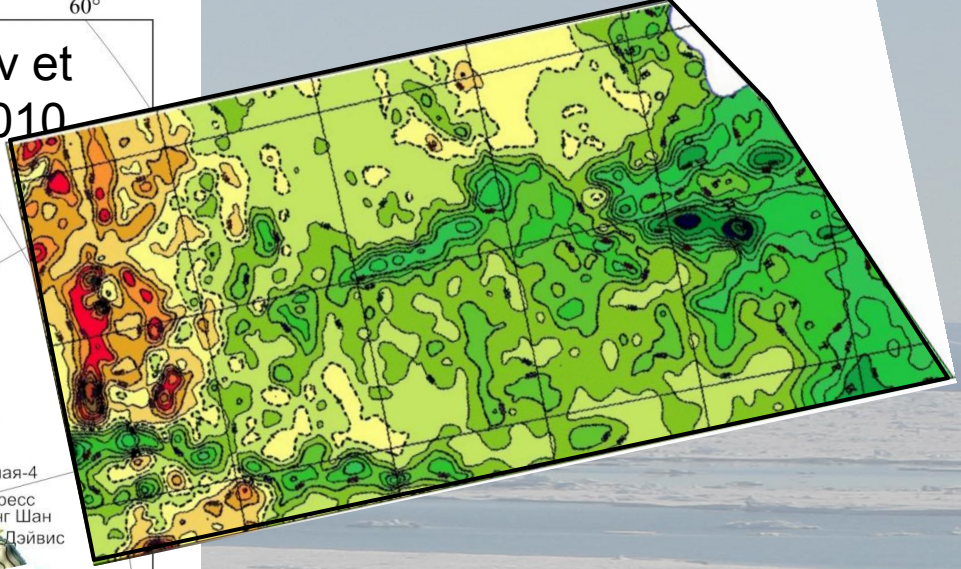


*Переход от плицена к плейстоцену*





Popov et al., 2010



Bell et al., 2011

# Первый палеоклиматический ряд по данным морских донных осадков

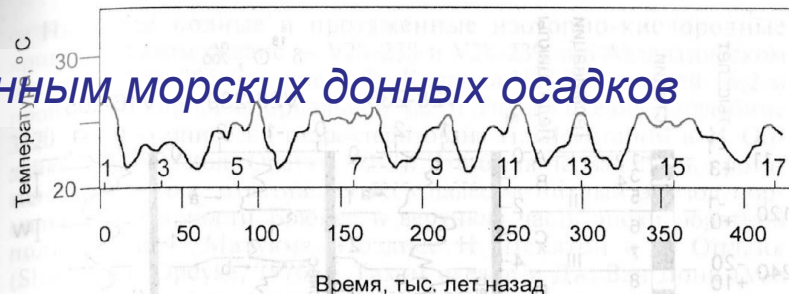
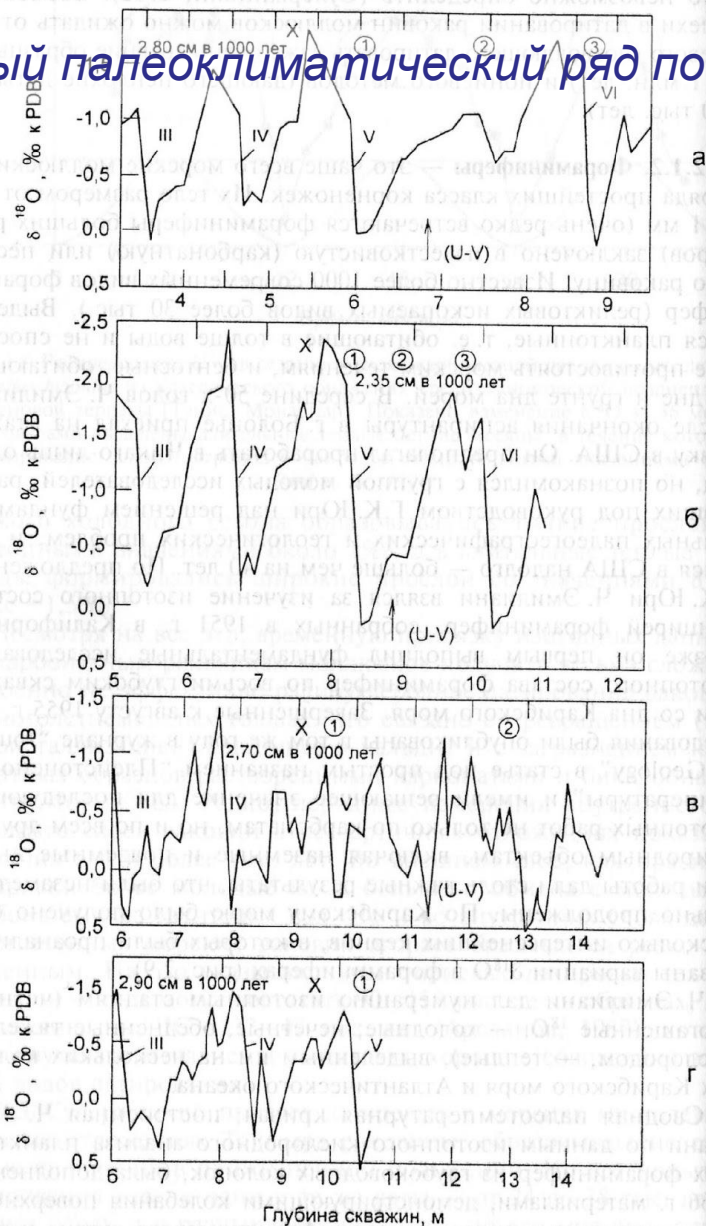


Рис. 2.10. Температурная диаграмма, составленная по изотопно-кислородным фораминиферовым кернам Карибского моря (по Emiliani, 1955). Нечетными номерами показаны теплые изотопные стадии

Границы между стадиями чаще всего проведены посредине между соседними минимумами и максимумами. Ч. Эмилиани назвал **Emiliani C. Pleistocene temperatures. Journal of Geology, 1955, v. 6, N 6. p. 538-578**  $\delta^{18}O$  на границе уменьшаются, и "кататермалами", если они увеличиваются. Границы и минимумы по предложению У. Брекера и Дж. Ван Донка (Broecker, Van Donk, 1970) называют "терминациями", они нумеруются римскими цифрами по мере увеличения возраста.

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. Эриксона и Г. Уоллина. Положение (U-V) границы в колонках A172 и V12-122 по данным Д. Эриксона 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

