Изотопно-кислородная стратиграфия

Кислород – наиболее распространенный элемент на земле. Он образует газообразные, жидкие и твердые соединения, большинство из которых стабильны в широком температурном интервале. Соотношение изотопов следующее:

O-16 - 99,76%; O-17 - 0.04%; O-18 - 0.2%.

- Изотопы кислорода – стабильны, т.е. они не подвергаются радиоактивному распаду.
- Изотопы O-16 и O-18 (выбраны для исследований именно эти два изотопа ввиду большой разницы в атомном весе) обладают одинаковыми химическими свойствами, однако способны фракционировать в процессах фазовых переходов воды.

Так, при образовании ледниковых щитов, они забирали огромные кол-ва пресной воды из океана и препятствовали ее возвращению обратно в океан. При этом, пресная вода обогащалась более легким изотопом кислорода O-16 при образовании ледника. Одновременно из океана забиралось все больше воды, что приводило к понижению уровня океана и к относительному обогащению оставшейся морской воды тяжелым изотопом O-18.

Вследствие этого морские организмы, такие как фораминиферы (планктонные раковины малых размеров) строящие свои раковины из карбоната кальция морской воды, регистрировали изменения изотопного состава океанских вод

Изменения отношения О-18/О-16 измеряются с помощью метода масс-спектрометрии (при этом, погрешность измерений не более 0.01 %), так что мы останавливаться на этих измерениях на будем.

Изотопный состав воды в Мировом океане выравнивается за время ее полного перемешивания, равное приблизительно 1000-1500 лет, т.е. за очень короткий интервал в масштабах геологического времени.

Таким образом, изотопно-кислородные изменения немедленно фиксируются морскими организмами и дают изохронные уровни. Иными словами, эти изменения регистрируются в разрезах, содержащих известковые микрофоссилии, и происходят синхронно во всех океанах.

В этом отношении изотопно-кислородный метод сопоставим по своему значению с методом палеомагнитных инверсий при изучении глобальных палеоклиматических изменений на Земле.
(**показать рисунок с изотопно-кисл. кривыми и таблицу!!!**).

Каждое отчетливое изотопно-кислородное событие один из основателей метода Чезаре Эмилиани назвал стадией и пронумеровал. Хронология изотопно-кислородных стадий получена методами неравновесного датирования, радиоуглеродными датами и палеомагнитным анализом.

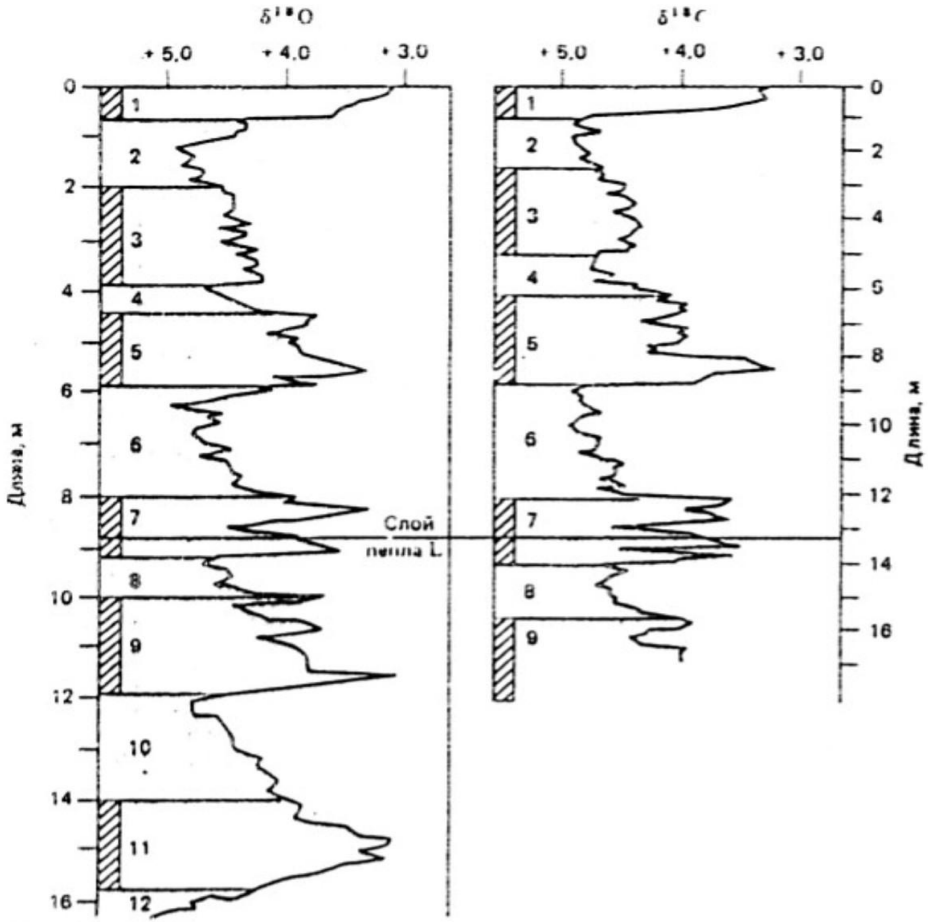


Рис. 3-10. Корреляция изотопно-кислородных кривых двух колонок, полученных поршневыми трубками в восточной части экваториальной области Тихого океана. Вертикальные шкалы для обеих колонок подобраны с учетом положения маркирующего слоя пеплов L. Выделены изотопно-кислородные стадии от 1 до 12 [789].

Таблица 18

Возраста границ отдельных зон изотопно-кислородных кривых по фораминиферам из донных глубоководных отложений

Границы зон	Возраст, лет	
	по Н. Шеклетону и Н. Опдайку [339]	по К. Румайну и Т. Мууру [324]
1 - 2	13 000	11 000
2 - 3	32 000	29 000
3- 4	64 000	61 000
4 - 5	75 000	73 000
5 - 6	128 000	127 000
6 - 7	195 000	
7 - 8	251 000	
8 - 9	297 000	
9 - 10	347 000	
10 - 11	367 000	
11 - 12	440 000	
12 - 13	472 000	
13 - 14	502 000	
14 - 15	542 000	
15 - 16	592 000	
16 - 17	627 000	
17 - 18	647 000	
18 - 19	688 000	

Как и все стратиграфические методы, *изотопно-кислородный метод* имеет свои допущения:

1 – накопление изучаемых отложений должно происходить непрерывно;

2 – полностью отсутствовали вторичные процессы перемешивания отложений или миграции изотопов;

3 – при формировании изотопного состава повсеместно равное значение имеют одни и те же механизмы;

4 – климатические события, обусловливающие резкие изменения изотопно-кислородного состава, происходили синхронно на всей изучаемой территории.

Первые два требования – понятны. Можно добавить, что наличие геохимической закрытой системы по отношению к изотопам кислорода обеспечивается захоронением раковин в отложениях.

Третье связано с тем, что колонки осадков из, например, эстуария какой-либо реки, могут иметь отличный изотопный состав от колонок, отобранных в пелагической части океана. Это связано с тем, что соотношение изотопов кислорода в речной воде отличается от такового в океане. Это допущение справедливо и для колонок, отобранных вблизи ледников (талые воды).

4-е допущение основано на предположении, что резкие изменения климата носят глобальный характер.

Первооткрыватель изотопно-кислородного метода Юри (Нобелевский лауреат,) и его последователи Эмилиани, Шеклтон и др. предложили использовать величину изотопного отношения О-18/О16 в раковинах морских организмов для определения палеотемператур океанской воды. Этот метод основывается на зависимости коэффициента фракционирования изотопов кислорода от температуры среды в обменной реакции:

$$C^{16}O_3^{2-} + H_2{}^{18}O \leftrightarrow C^{18}O_3^{2-} + H_2{}^{16}O$$

Коэффициент фракционирования (α) записывается в виде:

$$\alpha = \frac{(^{18}O/^{16}O)\ CO_3^{2-}}{(^{18}O/^{16}O)\ H_20}$$

Согласно Юри, величина коэффициента фракционирования в системе карбонат-ион - вода уменьшается на 0.02% про повышении температуры среды на 1 град С в температурном интервале 0 -–25 град С.

Иными словами, здесь также имеет место фракционирование изотопов кислорода при их переходе из воды в карбонат. Было подсчитано, что если карбонат кальция кристаллизуется при температуре О град с соотношением 18-О/16-О в 1/500 в воде, то эта величина в карбонате будет 1.026/500.

Т.е, 18-О концентрируется в карбонате по отношению к воде. При температуре воды 25 град изотопы кислорода концентрируются уже до значения 1.022.

- В дальнейшем Шеклтон использовал модифицированное уравнение Крейга для расчета палеотемператур по изотопно-кислородным данным:

$$T\ (^0C) = 16.9 - 4.38\ (\delta_c - \delta_w) + 0.10\ (\delta_c - \delta_w)^2$$

- Это уравнение выражает изотопное равновесие между водой (w) и кальцитом (c). В нем δ - символ отклонения в промилле (0/00), или в частях на тысячу изотопного отношения кислорода в анализируемом образце от этого отношения в условном стандарте:

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)обр - (^{18}O/^{16}O)ст}{(^{18}O/^{16}O)ст}\right] \times 1000,$$

где обр – образец, ст – стандарт.

Самым распространенным является изотопно-кислородный стандарт PDB, полученный из мелового белемнита (с возрастом около 150 млн лет) формации Пи-Ди в Южной Каролине (США). Используется также стандарт SMOW (standard mean ocean water) – стандарт средней океанической воды. Так, если раковина фораминиферы имеет значение $\delta = 2\ ^0/_{00}$ относительно PDB, это означает, что полученный из нее углекислый газ (необходимый для анализа на масс-спектрометре) обогащен тяжелым изотопом 18-O на 2 части на каждую тысячу по сравнению с CO_2 стандарта.

Изотопная температурная шкала получена в результате экспериментального выращивания раковин моллюсков в термостатированных бассейнах. Обработка этих данных по методу наименьших квадратов дает линейную зависимость:

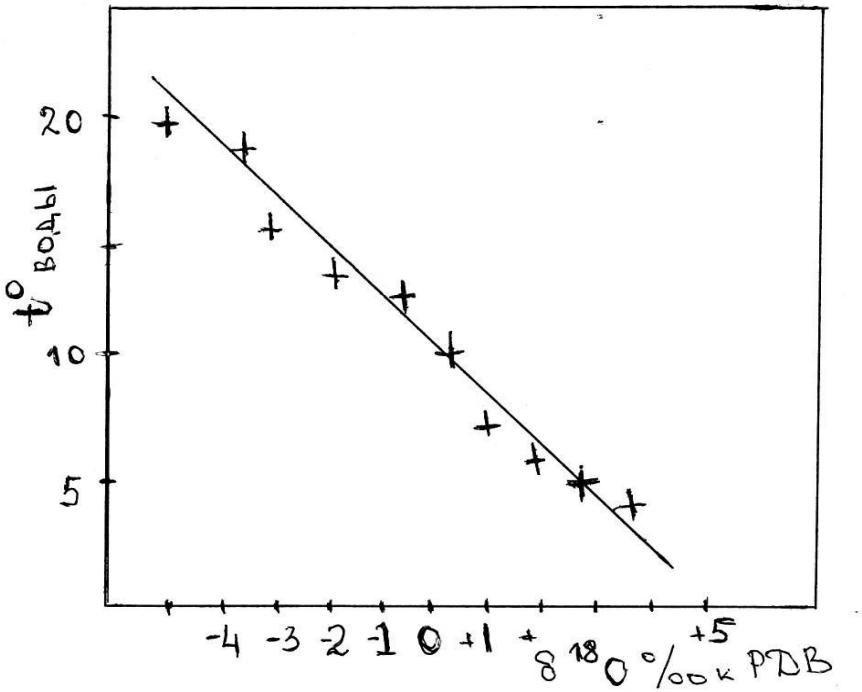
$$y = a + b x,$$

где

a – величина ординаты, отсекаемая прямой наклона

b - отражает угол наклона.

Отсюда выводится усовершенствованная формула Шеклтона (выше)



Т.о., мы установили, что изотопно-кислородный сигнал отражает два параметра:
1 – температуру воды и 2 – изотопно-кислородный состав воды.

Т.е. наблюдаемое увеличение отношения 18-О/16-О в кальците раковин планктонных фораминифер во время глобальных оледенений (образования ледниковых шапок на полюсах) является следствием как увеличения этого отношения в морской воде в связи с удалением пресной воды (с низким значением отношения 18-О/16-О) в ледники, так и дополнительного обогащения раковин изотопом 18-О при понижении температуры (в результате фракционирования). Эти два параметра накладываются, усиливая изменения значений отношения изотопов, что для построения из-кисл кривой только хорошо. После длительных дебатов в настоящее время принять считать, что главная часть сигнала (2/3) отражает изменения изотопного состава морской воды, т.е. изменениями палеоклиматических условий формирования раковин.

Т.о., методом из-кисл анализа ископаемых организмов можно определять палеотемпературы, что и делается при современных палеогеографических исследованиях.

Более детальные сведения об этих расчетах приводятся в литературе, ссылки на которую я могу дать.

- Самое главное для стратиграфических исследований, что дает изотопно-кислородный метод, это то, что изотопно-кислородная кривая донных отложений позволяет четко проследить последовательность ледниковых и межледниковых эпизодов в течение по крайней мере четвертичного периода.

- Так, стадии с нечетными номерами (1,3,5,7 и т. д.) соответствуют более теплым климатическим условиям – ***межледниковьям и межстадиалам*** (объяснить), а стадии с четными номерами – ***ледниковым условиям***.

- В заключение надо отметить, что самый важный стратиграфический аспект из-кисл метода состоит в том, что изотопные события изохронны, широко распространены и хорошо представлены в колонках. Все это обеспечивает возможность интеркалибрации с другими шкалами, в том числе с палеомагнитной и биостратиграфическими зональными схемами (о них речь впереди) (рассказать о сопоставлении рез-тов иссл-ий с из-кисл шкалой).

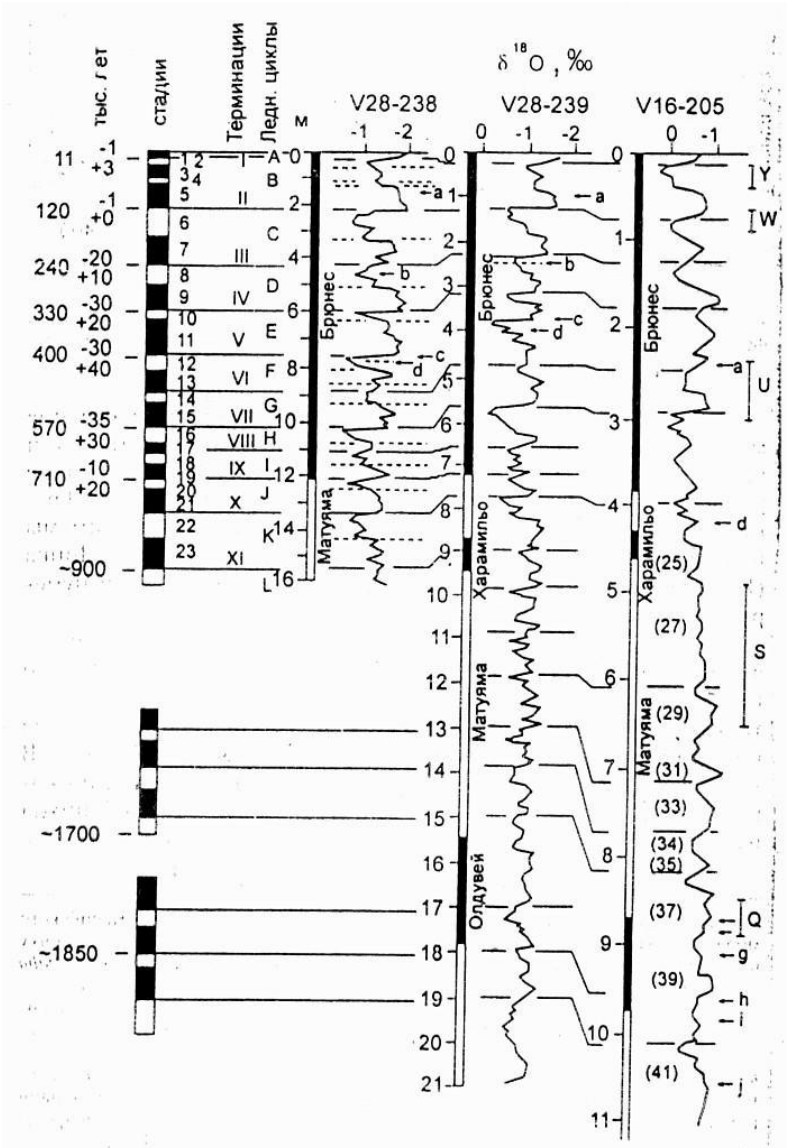


Рис. 2.11. Некоторые наиболее известные изотопно-кислородные диаграммы: полученные Н. Шеклтоном и Н. Опдайком (*Shackleton, Opdyke, 1973, 1976*) в Тихом океане: V28-238 (01°01' с.ш., 160°29' в.д.) и V28-239 (03°15' с.ш., 159°11' в.д.) и Дж. Ван Донком в Атлантическом океане: V16-205 (15°24' с.ш., 43°21' з.д.).

Возраст кораллов трех самых низких рифовых террас о. Барбадос, определенный по соотношению $^{230}Th/^{234}U$
(по Брёкер и др., 1974)

Высота образца коралла	Вид коралла	Возраст, лет
Барбадос I (средний возраст 82 тыс. лет)		
19,8	*Montastria annularis*	82±2
6,1	*Montastria annularis*	82±4
12,2	*Acropora cervicornis*	83±4
12,2	*Montastria annularis*	81±4
Барбадос II (средний возраст 103 тыс. лет)		
21,3	*Montastria annularis*	102±2
27,4	*Acropora cervicornis*	104±6
Барбадос III (средний возраст 122 тыс.лет)		
24,4	*Montastria annularis*	124±6
39,6	*Montastria annularis*	120±6
12,2	*Montastria annularis*	111±6
54,9	*Acropora palmata*	128±6
38,1	*Acropora palmata*	127±6
35,0	*Acropora palmata*	124±6

Расчет высот уровня моря для высоких стояний во время формирования низких рифовых террас о. Барбадос
(по Брёкер и др., 1974)

Профиль	Терраса	Высота, м	Скорость тектонического поднятия, м/тыс. лет	Поправка на тектоническое поднятие, м	Палеоуровень моря, относительно современного
А	Барбадос III	37	0,24	31	+6 (предполож.)
	Барбадос I	6		20	−14
Б	Барбадос III	49	0,34	43	+6 (предполож.)
	Барбадос II	26		36	−10
	Барбадос I	12		28	−16
Д	Барбадос III	55	0,38	49	+6 (предполож.)
	Барбадос II	27		40	−13
	Барбадос I	18		31	−13
	Барбадос III	35	0,23	29	+6 (предполож.)
	Барбадос I	6		19	−13