

УДК 550.42:546.42.027+551.763

СООТНОШЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛИТЫ

Н.Г. Нургалиева

Аннотация

Проанализированы данные по изотопным соотношениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в пермских разрезах востока Русской плиты. Эти данные сопоставлены с глобальными вариациями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Прослежены их изменения в региональном масштабе. Проинтерпретированы эволюционные изменения палеобассейнов осадконакопления в течение пермского периода на основе характеристик палеобиопродуктивности, связей с Мировым океаном, гляциальных и негляциальных факторов, влияющих на среду осадконакопления.

Введение

Формирование карбонатных пород обуславливается либо биогенным фактором, либо хемогенным фактором. Эти факторы являются определяющими при фракционировании углерода в карбонатах. Образование карбонатов также зависит от температуры морской воды, являющейся фактором фракционирования кислорода в морских карбонатах.

Изотопы углерода фракционируют в ходе неорганических реакций обмена и при фотосинтезе в зеленых растениях. Доминантным механизмом, определяющим общий уровень $\delta^{13}\text{C}$, является фотосинтетическое превращение углекислого газа в органический углерод как в зоне фотосинтеза в океане, так и на суше. Уровень изотопных соотношений в карбонатах, $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, является изотопной меткой среды их накопления. Для разных геологических эпох следует ожидать различные уровни $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ из-за различия свойств палеоокеанов и условий осадконакопления, которые могут благоприятствовать захоронению органического углерода (восстановительная среда, высокая скорость седиментации, высокая продуктивность) или препятствовать этому (окислительная среда, низкая скорость седиментации, низкая продуктивность). В результате тектонических подвижек, катагенеза или вулканизма происходят вторичные изменения в породах, влияющие на изотопные соотношения.

Большая часть процессов фотосинтеза происходит в поверхностных водах океана (глубиной до 100 м), и по мере выработки органического углерода этот углерод концентрируется в осадках. При погружении на глубину (до 3000 м) доля органического углерода падает, часть органического углерода окисляется, возвращается в поверхностную зону и захватывается процессами фотосинтеза. Кроме описанного биологического цикла кругооборота углерода в океане, действует цикл фактора захоронения его в осадках. Установлено, что в системе

$\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{CO}_2(\text{вода}) - \text{CaCO}_3(\text{тверд})$ в результате фракционирования изотопов углерода при 20°C кальцит обогащается ^{13}C относительно CO_2 примерно на 10‰. Значения $\delta^{13}\text{C}$ морских карбонатов близки к 0‰ (относительно PDB) и почти не зависят от возраста. Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ морских карбонатных пород составило, например по данным [1], $+0.56 \pm 1.55\%$. Озерные карбонаты обогащаются ^{12}C за счет поступления органического углерода, образовавшегося при распаде растений в почве (например, среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ составило $-4.93 \pm 2.75\%$ [1]).

Изотопный состав углерода карбонатных пород меняется также в зависимости от геологического возраста. Например, докембрийские морские карбонатные породы обогащены углеродом ^{13}C примерно на 3‰ по сравнению с кайнозойскими известняками [1].

$\delta^{13}\text{C}$ используется для корреляции в изотопной стратиграфии [2, 3]. Однако данный критерий имеет ограничения в использовании по сравнению со стронцием, так как $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах показывает только распространение значений, определяемых вариациями $\delta^{13}\text{C}$ в составе углекислого газа [4] и изменениями биологии при образовании раковин [5]. Эти ограничения не столь существенны, если сравнение происходит вдоль скважины или по профилю. Но они возрастают, если сравнивать не связанные между собой осадочные комплексы. Однако резкие пики в изменении $\delta^{13}\text{C}$ могут служить достаточно надежными стратиграфическими коррелятивами [6].

Чаще всего $\delta^{13}\text{C}$ используется для изучения соотношения океанической палеопродуктивности, окислительно-восстановительных условий и других подобных палеоусловий среды осадконакопления [7, 8].

Процессы изотопного фракционирования кислорода существенно отличаются от изотопного фракционирования углерода. Главная фаза кислородного фракционирования происходит в ходе кристаллизации карбонатов, а 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. Если кристаллизуется кальцит, то экспериментальные и теоретические исследования связывают температуру кристаллизации t_k с изотопными соотношениями кислорода следующим образом [9]:

$$t_k, ^\circ\text{C} = 16.0 - 4.14\Delta_k + 0.13 \Delta_k^2,$$

где $\Delta_k = \delta^{18}\text{O}_{\text{кальцит}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ (со стандартами PDB и SMOW для кальцита и воды соответственно). В этом соотношении значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{кальцит}}$ (PDB) связано не только с температурой, но также и со значением $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ (SMOW) воды. В ледниковые периоды (например, плейстоцен, карбон или поздний ордовик) значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ возросли из-за кристаллизации значительной массы воды в лед, в котором накапливался легкий кислород в результате процессов испарения и круговорота воды в атмосфере вверх-вниз и по направлениям к земным полюсам. В межледниковые эпохи, например предмиоценовое время, значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ становилось меньше. Уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ происходит при смене ледникового периода межледниковым из-за таяния льда и обогащения морской воды легким кислородом. Такой эффект может наблюдаться и при по-

тепленнии климата без явного гляциального влияния. Разделить эти эффекты количественно достаточно сложно, однако при сравнении отложений от мелководных бентосных до глубоководных пелагических, а также отложений низких широт до отложений высоких широт, установлено более существенное влияние гляциального фактора, чем собственно климатического [9].

Иные негляциальные процессы также могут сдвигать уровень $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$. Особенно они важны для мелководных эпиконтинентальных бассейнов, окраинных морей, внутриконтинентальных водоемов, зон взаимодействия суши и моря. Например, пусть в озерах и реках значения $\delta^{18}\text{O}$ отрицательны, скажем, $\delta^{18}\text{O} \sim -10\text{‰}$ SMOW, по той же причине, что и гляциальный лед. Следовательно, в соленоватых водах, которые образуются в прибрежной зоне при смешивании пресных континентальных и соленых морских вод, значение $\delta^{18}\text{O}$ изменится на несколько промилле в отрицательную сторону (обогащение воды легким кислородом). Напротив, окраинные моря, в которых идут более интенсивные процессы испарения, будут становиться на несколько промилле тяжелее из-за увеличивающегося содержания тяжелого кислорода в жидком остатке. Таким образом, возникают связи между соленостью воды и значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$, а также соленостью воды и значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{карбонат}}$ в кристаллизующемся осадке.

Среднее значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{вода}}$ всей воды в гидрологическом цикле, очевидно, устанавливается под влиянием динамики изотопного обмена с твердой земной корой. Основной изотопный обмен происходит в результате гидротермальной конвекции под срединно-океаническими хребтами, нагревающей морскую воду до 350°C и обменивающей изотопы с силикатными минералами со значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{силикат}} \sim +6\text{‰}$ [10, 11].

Изотопное соотношение кислорода $\delta^{18}\text{O}$ в составе древних океанов – наиболее противоречивый интерпретируемый показатель в изотопной геохимии. В работах [12, 13] утверждается, что чем древнее породы, тем меньше в них кислорода ^{18}O . Этот тренд, наблюдаемый в карбонатах и других химических морских осадках, был подтвержден во многих работах (например, [14]), и его правильность не оспаривается. А значение этого тренда толкуется двояко. Первое толкование: содержание кислорода ^{18}O морской воды в фанерозое отражало температуру воды [15–17], в древних океанах она была более теплая (до 70°C), чем сегодня [18–20]; с другой стороны, воды были стратифицированы, и более глубокие воды генерировались солеными рассолами, образовавшимися в результате интенсивного испарения воды в низких широтах [21, 22].

Альтернативное толкование основывается на исследованиях океанической коры и ее древних аналогов [23], а также модельных расчетов [24–26], утверждающих, что $\delta^{18}\text{O}$ устанавливается на уровне порядка 0‰ SMOW во взаимодействии порода/вода в гидротермальных зонах срединно-океанических хребтов. Однако фауна и ледниковые периоды трудно согласуются с высокими температурами воды. А стратификация воды может уменьшить $\delta^{18}\text{O}$ в поверхностных океанических слоях лишь на 1.5‰ [27].

Многие исследователи утверждают о существовании диагенетической природе тренда $\delta^{18}\text{O}$, когда обеднение ^{18}O может происходить в результате переكري-

сталлидации карбонатов из-за метеорных вод или температурных изменений [28–30].

Эти противоречия в толковании глобальных изменений $\delta^{18}\text{O}$, тем не менее, не столь важны для приложения $\delta^{18}\text{O}$ к стратиграфии, так как они происходят сравнительно очень медленно (50–250 миллионов лет) [10].

Изучение вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных фациях осадочных разрезов является достаточно мощным инструментом, позволяющим выяснить условия образования осадков (палеопродуктивность бассейна, влияние Мирового океана, температурные изменения) и производить на этой основе стратиграфические сопоставления.

В настоящей работе рассмотрены данные по изменению изотопного состава углерода и кислорода в пермских палеобассейнах востока Русской плиты.

Известны глобальные кривые изменения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, построенные для Фанерозоя [31] (рис. 1). Пермский период характеризуется на этих кривых положительными значениями $\delta^{13}\text{C}$ в основном около значения $+4\%$ PDB. Значительное уменьшение (до $\sim+3\%$ PDB) происходит в раннеартинское время (~ 285 млн. лет), менее значительное (до $\sim+3.5\%$) – в конце кэптена (~ 262 млн. лет) (в региональной шкале Поволжья и Прикамья эти отложения соотносят с вятским горизонтом татарских отложений) [32]. Очень резкое уменьшение $\delta^{13}\text{C}$ (до $\sim 0\%$) происходит в конце перми в течение ~ 2 млн. лет. Таким образом, палеопродуктивность бассейнов седиментации резко возросла в раннеартинское время, в конце кэптена и в конце перми, когда произошла глобальная биотическая катастрофа.

Кислородная кривая $\delta^{18}\text{O}$ для пермского периода более дифференцированная. Уменьшение показателя $\delta^{18}\text{O}$ связывается на этой кривой с понятием «межледниковый период», а увеличение – с понятием «ледниковый период». Начало перми характеризует максимум ($\sim 0\%$). Далее в течение ассельского и сакмарского веков происходит уменьшение до -4% , а в конце сакмарского века происходит резкий выброс до -6% (за период $\sim 287\text{--}283$ млн. лет). В течение артинского века ($\sim 283\text{--}277$ млн. лет) происходит уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ с -4% до -7% . Затем снова начинается рост до $\sim -3\%$, соответствующего рубежу кунгурского и роадского времен. В течение роадского времени происходит снова уменьшение показателя до $\sim -5\%$. Затем кривая немного отклоняется в сторону увеличения и стабилизируется до конца перми на уровне между $\sim -5\%$ – -4.5% .

Согласно описанной кривой океан был «холодным» (ледниковый период) в начале перми (в ассельском веке), мощное таяние льда произошло в конце сакмарского и в середине артинского веков. В поздней перми режим межледникового периода сохранялся, предвеляя безледниковый период раннего триаса.

Целью настоящей работы явилось сопоставление данных по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ пермских разрезов востока Русской плиты с общими данными по этим показателям, а также интерпретация по этим данным изменений температуры, палеопродуктивности бассейна и других условий образования осадков.

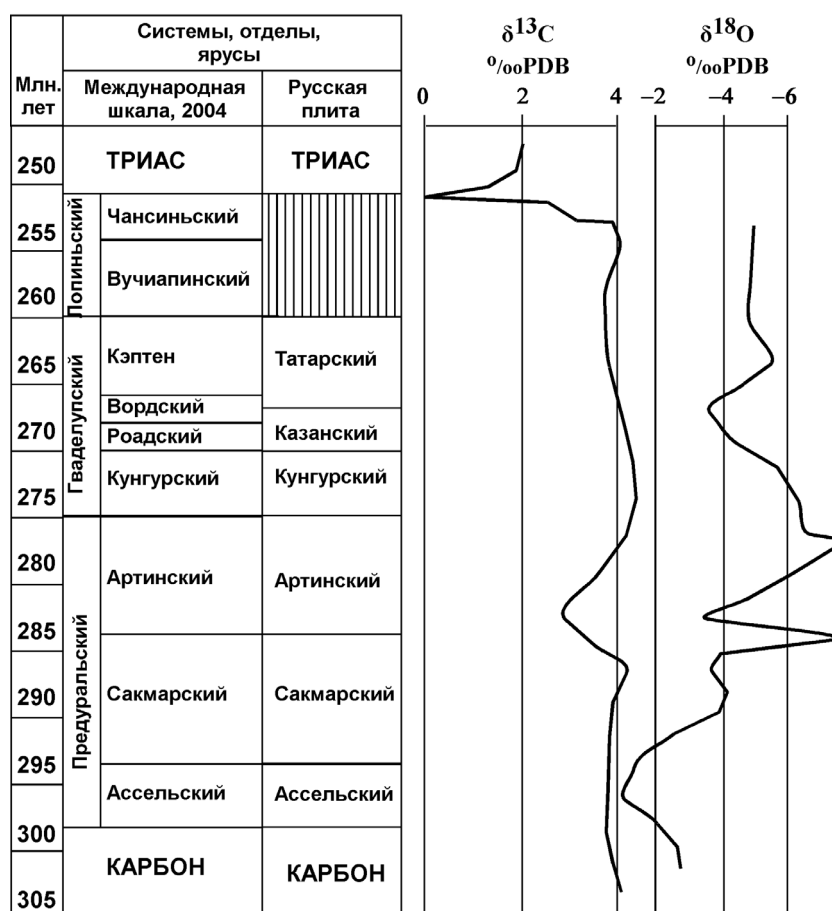


Рис. 1. Вариации изотопных отношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в течение пермского периода [31]

Объект, методы и результаты исследований

Объектами исследований явились пермские разрезы стратотипической области.

В работе мы опирались на схемы стратиграфического расчленения и геохронологическую шкалу в соответствии с рис. 1 [32].

Нижнепермские отложения изучались по керну скв. 1197 у с. Набережные Моркваши в объеме ассельского и сакмарского ярусов, а верхнепермские отложения исследовались в объеме верхнеказанского подъяруса обнажения Печищи, а также в объеме «елабужского» и «танайкинского» циклитов нижнеказанского подъяруса на камском обнажении Танайка (Елабужский район) (рис. 2).

Из керна скв. 1197 у с. Набережные Моркваши (объект 2 на рис. 2) были отобраны образцы из отложений карбона (1 образец), ассельского (2 образца), сакмарского (2 образца) ярусов, а также из «среднеспириферового известняка» нижнеказанского подъяруса (1 образец) (рис. 3).

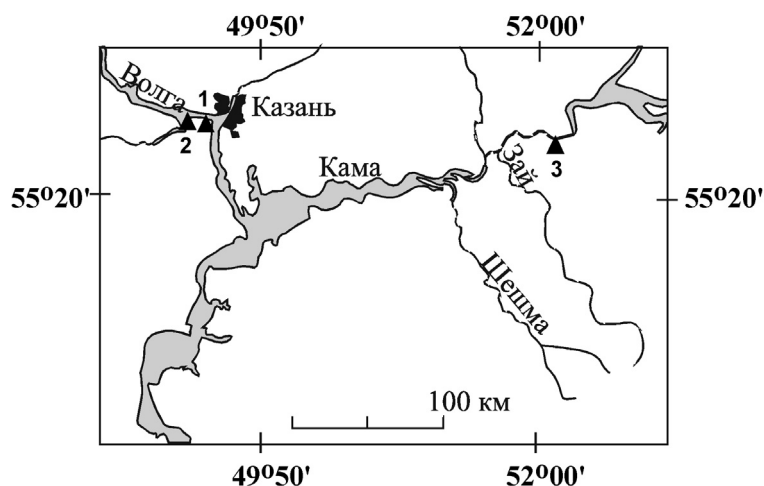


Рис. 2. Объекты исследования. 1 – обнажение Печищи (верхнепермский разрез), 2 – разрез Набережные Моркваши (скв. 1197 – нижнепермский разрез), 3 – разрез Танайка (раннеказанский разрез)

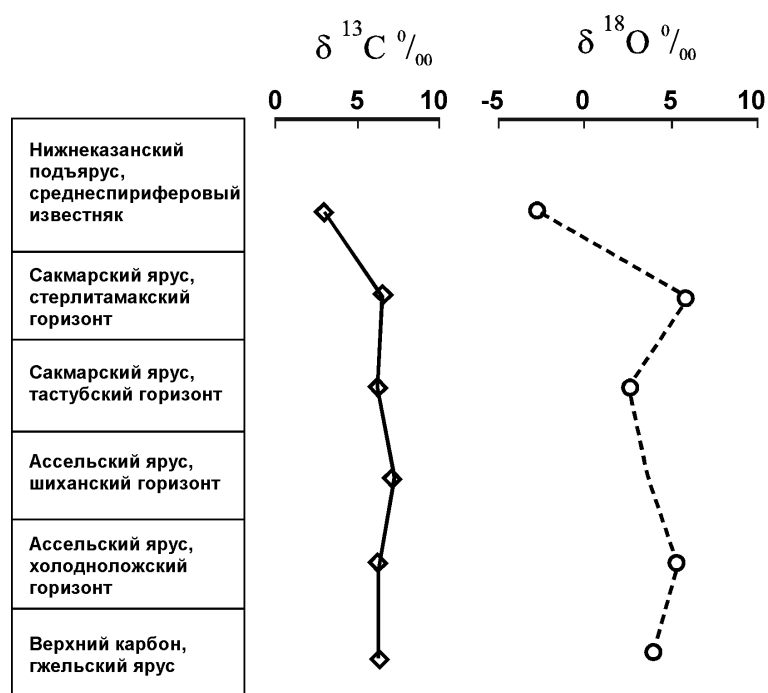


Рис. 3. Изотопный состав нижнепермских отложений. Набережные Моркваши, скв. 1197

Обнажение Печищи (объект 1 на рис. 2) сложено 31 слоями (рис. 4), объединенными в 8 серий Ноинского верхнеказанского подъяруса [33]. Образцы отбирались из доломитовых слоев (снизу вверх) 5, 8, 9, 13, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 30.

Обнажение Танайка было опробовано более детально (более 30 образцов) (рис. 5), так как отложения раннеказанского возраста являются ключевыми

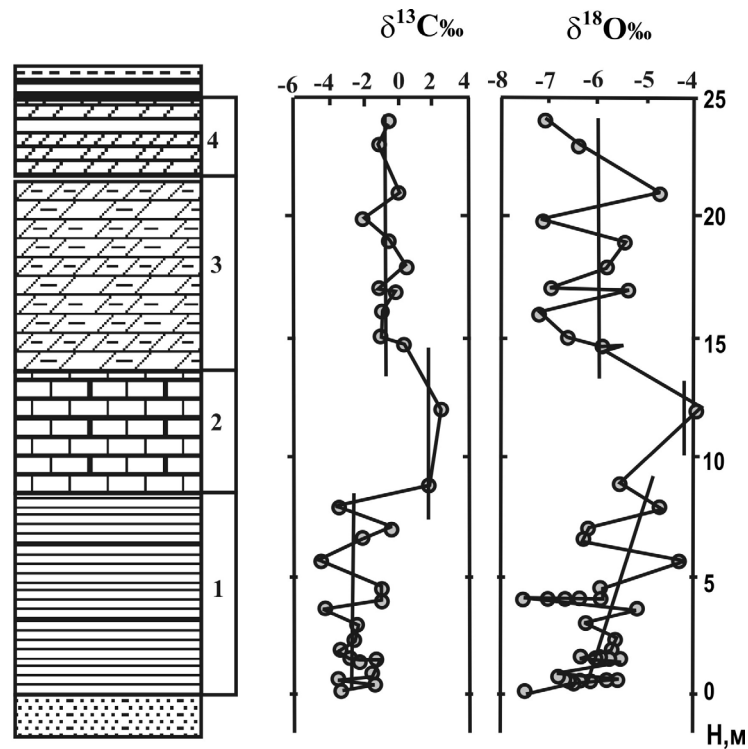


Рис. 4. Схематический разрез нижнеказанских отложений у д. Танайка. На графиках показано изменение содержания изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. В нижней части разреза обнаруживаются уфимские песчаники, вверху показан прослой угля. 1 – «лингуловые глины», 2 – «среднеспириферовый известняк», 3 – глинисто-мергельная пачка, 4 – плитняковые мергели

(максимальная трансгрессия) при реконструкции эволюции позднепермских палеобассейнов. Образцы были отобраны из карбонатных слоев елабужского циклита: «лингуловые глины» – «среднеспириферовый известняк» и танайкинского циклита, представленного глинисто-мергельной пачкой и пачкой плитняковых мергелей.

Определение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ проводилось согласно методикам, изложенным в [34]. Изменение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по представленным разрезам показано на рис. 3–5.

Нижнепермские карбонаты характеризуются положительными значениями $\delta^{13}\text{C} +6 - +6.9\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} +2.4 - +5.8\text{‰}$ (рис. 3). Переход к верхнепермским (нижнеказанским) отложениям отмечается падением этих значений, соответственно для $\delta^{13}\text{C}$ до $+2.8\text{‰}$, а для $\delta^{18}\text{O}$ – до -3‰ .

На рис. 4 видно, что «лингуловые глины» характеризуются отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}$ порядка -3‰ и отрицательными значениями $\delta^{18}\text{O}$ от -7.5‰ до -4.5‰ , причем величина $\delta^{18}\text{O}$ увеличивается к верхней части пачки «лингуловых глин». В «среднеспириферовом известняке» значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ достигают максимальных значений ($+2\text{‰}$ и -4‰ соответственно). Эти значения сопоставимы с соответствующими величинами ($\delta^{13}\text{C} = +2.8\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = -3\text{‰}$) для «среднеспириферового известняка» разреза скв. 1197. В танайкин-

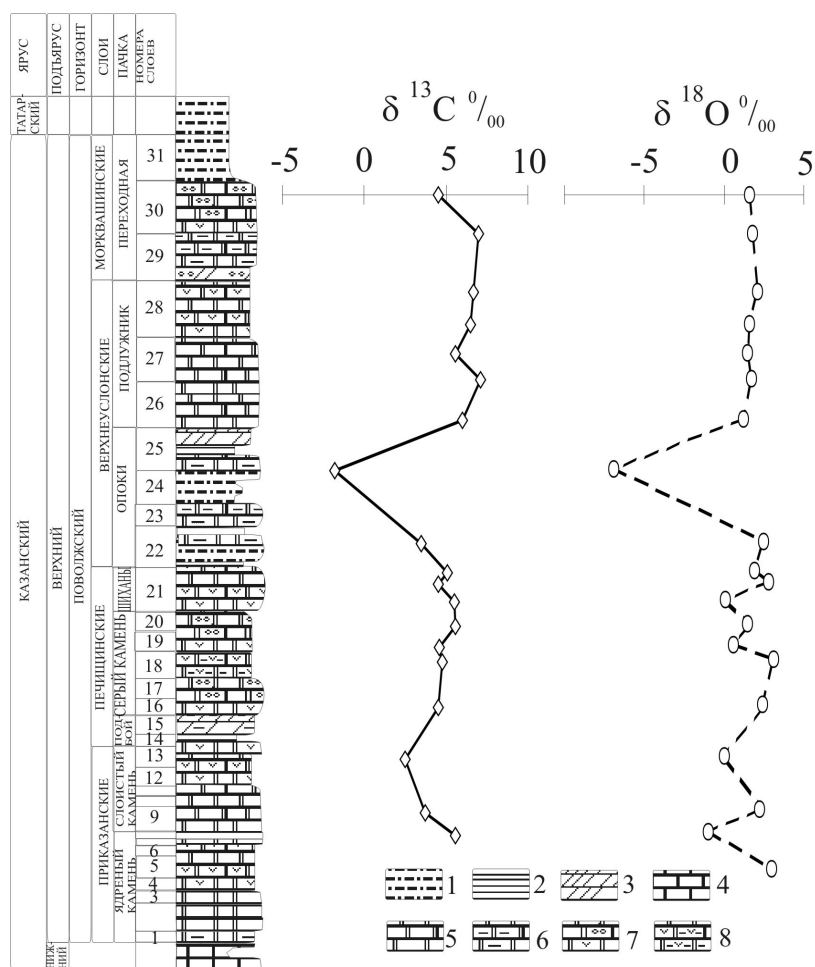


Рис. 5. Изотопный состав верхнепермских отложений. Разрез Печищи. Условные обозначения: 1 – алевролиты, 2 – аргиллиты, 3 – мергели, 4 – известняки, 5 – доломит, 6 – доломит глинистый, 7 – доломит с оолитами, 8 – доломит загипсованный

ском циклите значения $\delta^{13}\text{C}$ стабилизируются на уровне -1‰ , а значения $\delta^{18}\text{O}$ очень сильно варьируются около среднего значения порядка -6‰ . Еще одной особенностью обнаруженных данных является то, что в пакке «лингуловых глин» наблюдается отрицательная корреляция в вариациях $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, а в плитняковых мергелях и известняках – положительная корреляция вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Верхнеказанские карбонаты характеризуются вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ от -1.8 до $+7.1\text{‰}$, причем только одно значение отрицательно (рис. 5). $\delta^{18}\text{O}$ варьируется в пределах $-6.9 - +3.1\text{‰}$ с одним отрицательным значением. Отрицательные значения для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ наблюдаются для одного и того же образца (слой 25), что вероятно, связано со смещением изотопного равновесия во время перекристаллизации. Тренды, за исключением указанного образца, в общем, показывают слабое увеличение $\delta^{13}\text{C}$ и слабое уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ вверх по разрезу.

Обсуждение

Полученные данные по $\delta^{13}\text{C}$ показывают, что их значения по изучаемым разрезам в основном диапазоне от $\sim+3$ до $\sim+7^0/00$ сопоставимы с глобальной кривой $\delta^{13}\text{C}$ (со значениями $\sim+3 - \sim+5^0/00$, рис. 1). Раннепермский бассейн характеризуется повышенными значениями $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 3), что, с одной стороны, может свидетельствовать об относительной глубоководности осадконакопления, приводящей к частичной потере органического углерода с глубиной, а с другой – об относительно «напряженном» для органической жизни местном эвапоритовом режиме бассейна. В раннеказанское время происходит значительный сдвиг значений $\delta^{13}\text{C}$ в отрицательную сторону (до $-6^0/00$ в «лингуловых глинах», рис. 4). Это указывает на достаточно высокую палеобиопродуктивность бассейна. В «среднеспириферовом известняке» происходит вновь «утяжеление углерода» (до $+2^0/00$), связанное, вероятно, с относительным повышением уровня моря и увеличением глубин осадконакопления. Затем бассейн снова мелеет, его биопродуктивность повышается (пачки 3 и 4, рис. 4). В позднеказанское время значения $\delta^{13}\text{C}$ заметно увеличиваются (рис. 5), что, вероятно, связано со значительной лагунизацией бассейна осадконакопления, повышением солености воды и, как следствие, угнетением органической жизни и снижением биопродуктивности.

Полученные значения $\delta^{18}\text{O}$ для ранней перми значительно сдвинуты относительно глобальной кислородной кривой в положительную сторону (рис. 1, 3), что, по-видимому, связано с местным региональным негляциальным эффектом, относящимся к морским бассейнам окраинного или внутриконтинентального полузаливного или заливного типа. Вероятно, процессы испарения в таком бассейне доминировали над процессами конденсации и приводили к увеличению содержания «тяжелого» кислорода в жидком остатке. Тренд $\delta^{18}\text{O}$ в сакмарское время подтверждает уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ на глобальной кривой, интерпретируемое как период потепления и таяния ледников.

В раннеказанское время наблюдается значительное «облегчение» кислорода (изменения в диапазоне $-3 - -7.5^0/00$). Это вполне сопоставимо с данными по глобальной кривой (рис. 1, 3, 4). На фоне глобального потепления климата местные региональные факторы оказывали существенное влияние на уровень $\delta^{18}\text{O}$, как и на уровень $\delta^{13}\text{C}$. Уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ в «лингуловых глинах» (рис. 4) указывает, вероятно, на увеличение влияния континентальных водотоков с «облегченным» кислородом», отраженных во множестве тонких турбидитовых слоев в строении пачки. Увеличение $\delta^{18}\text{O}$ в «среднеспириферовом известняке» (рис. 4) подчеркивает усилившееся влияние моря с «утяжеленным» кислородом (трансгрессия). В пачках 3 и 4 вновь происходит уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ из-за возрастания влияния суши на бассейн.

В позднеказанское время значения $\delta^{18}\text{O}$ заметно больше соответствующих значений $\delta^{18}\text{O}$ на глобальной кривой (рис. 1, 5), однако тренд их сходен. По-видимому, на фоне глобальной аридизации климата региональные процессы эвапоритизации бассейна усиливались еще и местными факторами: в большей или меньшей степени изоляцией бассейна от Мирового океана, распадом его на более мелкие водоемы, высыханием континентальных водотоков.

Комплексируя кривые $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по исследуемым разрезам, можно выделить в течение пермского периода, по крайней мере, три эволюционных типа бассейна осадконакопления в Волго-Камском регионе.

Первый эволюционный тип – раннепермский бассейн, представлявший собой, по-видимому, довольно обширное окраинное или внутриконтинентальное море полузаливного или заливного типа, находившийся в зоне довольно активного океанического влияния, а также климатических изменений, связанных с глобальными гляциальными процессами. В этом бассейне происходили и местные региональные негляциальные процессы испарения-конденсации.

Второй эволюционный тип – раннеказанский бассейн, представлявший собой обширное окраинное мелководное море с богатой органической жизнью, по-видимому, самый крупный по площади бассейн в позднепермское время, отмеченный как значительным влиянием континентальных водотоков, так и влиянием Мирового океана.

Третий эволюционный тип – позднеказанский бассейн, представлявший собой серию в большей или меньшей степени изолированных или полуизолированных друг от друга и от Мирового океана водоемов лагунного типа с низкой палеобиопродуктивностью, преобладанием процессов испарения над конденсацией, хемогенным осаждением карбонатов.

Заключение

Получены первые определения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в пермских осадочных палеобассейнах востока Русской плиты, которые позволяют проследить эволюционные изменения пермских палеобассейнов в течение пермского периода. Сопоставимость полученных данных по $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ с их глобальными вариациями, прослеживание по ним эволюционных типов пермских палеобассейнов являются хорошей основой для стратиграфических корреляций в региональном масштабе.

Summary

N.G. Nourgalieva. Oxygen and carbon stable isotopes ratios in the Permian carbonate rocks of the eastern Russian plate.

$\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ values have been received and discussed for the Permian sections of the Russian Plate. These data have been compared with global $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ variations. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ regional changes have been showed and interpreted. The bioproductivity of basin water, ocean influence, glacial and non-glacial factors have been considered as evolution characteristics of the Permian paleobasins.

Литература

1. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
2. Knoll A.H., Hayes J.M., Kaufman A.J., Swett F., Lambert T.B. Secular variations in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions in Svalbard and East Greenland // Nature. – 1986. – No 321. – P. 832–838.

3. *Derry L.A., Kaufman A.J., Jacobsen S.B.* Sedimentary cycling and environmental change in Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1992. – No 51. – P. 317–389.
4. *Koepnick R.B., Denison R.E., Burke W.H., Hetherington E.A., Nelson H.F., Otto J.B., Waite L.E.* Construction of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous // *Chem. Geol. Isotope Geos.* – 1985. – Sec. 80. – P. 327–349.
5. *McConnaughey T.A., Whelan J.* Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake // *Earth Sci. Rev.* – 1997. – No 42. – P. 95–117.
6. *Kaufman A.J., Knoll A.H., Awramik S.M.* Biostratigraphic and chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic sedimentary successions: upper Tindir Group, northwestern Canada, as a test case // *Geology.* – 1992. – No 20. – P. 181–185.
7. *Berner R.A., Lassaga A.C., Garrels R.M.* The carbonate-silicite geochemical cycle and its effects on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years // *Amer. J. Sci.* – 1983. – No 283. – P. 641–683.
8. *Berner R.A.* GEOCARB II: a revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time // *Amer. J. Sci.* – 1994. – No 294. – P. 56–91.
9. *Holser W.T., Magaritz M., Ripperdan R.L.* Global Isotopic Events. In: *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic: results of international interdisciplinary cooperation in the IGCP Project 216 “Global Biological Events in Earth History”*/ Ed. O.H. Walliser. – Springer, 1995. – P. 63–88.
10. *Muechlenbachs K.* Alteration of the ocean crust and $\delta^{18}\text{O}$ history of sea water // *Mineral Soc. Amer. Rev. Mineral.* – 1986. – No 12. – P. 425–444.
11. *Cathles L.M.* Scales and effects of fluid flow in the upper crust // *Science.* – 1990. – V. 248, No 3. – P. 323–329.
12. *Baertschi P.* Messing und Deutung relativer Haufigkeitsvariationen vom O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien // *Schweiz. Mineral. Petrogr.* – 1957. – Mitt. 37. – P. 73–152.
13. *Clayton R.M., Degens E.T.* Use of C isotope analyses for differentiating freshwater and marine sediments // *AAPG Bull.* – 1959. – No 42. – P. 890–897.
14. *Veizer J., Hoefs J.* The nature of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1976. – No 40. – P. 1387–1395.
15. *Weber J.N.* The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in ancient oceans // *Geokhimiya.* – 1965. – No 6. – P. 674–680.
16. *Perry E.C., Tan F.C.* Significance of oxygen and carbon isotope variations in early Precambrian cherts and carbonate rocks of southern Africa // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1972. – No. 83. – P. 647–664.
17. *Hudson J.D., Anderson T.F.* Ocean temperatures and isotopic compositions through time // *R. Soc. Edinburgh Trans. Earth Sci.* – 1989. – No 80. – P. 183–192.
18. *Knauth L.P., Epstein S.* Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1976. – No 40. – P. 1095–1108.
19. *Kolodny Y., Epstein S.* Stable isotope geochemistry of deep sea cherts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1976. – No 40. – P. 1195–1209.
20. *Karhu J., Epstein S.* The implication of oxygen isotope records in coexisting cherts and phosphates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1986. – No 50. – P. 1745–1756.
21. *Brass G.W., Southam J.R., Peterson W.N.* Warm saline bottom water in the ancient ocean // *Nature.* – 1982. – No 296. – P. 620–623.
22. *Railsback L.B.* Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotopic record // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1990. – No 54. – P. 1501–1509.

23. *Gregory R.T., Taylor H.* An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samali Ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (5 km) seawater hydrothermal circulation at mid-ocean ridges // *J. Geophys. Res.* – 1981. – No 86. – P. 2737–2755.
24. *Muehlenbachs K., Clayton R.N.* Oxygen isotopes composition of the oceanic crust and its bearing on seawater // *J. Geophys. Res.* – 1976. – No 81. – P. 4365–4369.
25. *Gregory R.T.* Oxygen isotope history of seawater revisited: composition of seawater. In: H.P. Taylor, J.R. O'Neil, I.R. Kaplan, (Eds.) *Stable Isotope Geochemistry: a tribute to Samuel Epstein* // *Geochim. Soc. Spec. Publ.* – 1991. – V. 3. – P. 65–76.
26. *Muehlenbachs K.* The oxygen isotopic composition of the oceans, sediments and sea-floor // *Chem. Geol.* – 1998. – No 145. – P. 263–273.
27. *Railsback L.B.* Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotopic record // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1990. – No 54. – P. 1501–1509.
28. *Degens E.T., Epstein S.* Relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* – 1962. – No 46. – P. 534–542.
29. *Killingley J.S.* Effects of diagenetic recrystallization on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ values of deep sea-sediments // *Nature.* – 1983. – No 301. – P. 594–597.
30. *Land L.S.* Comment on 'Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater' by H. Qing and J. Veizer // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – No 59. – P. 2843–2844.
31. *Veizer J., Ala D., Azmy K., et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chemical Geology.* – 1999. – No 161. – P. 59–88.
32. *A Geologic Time Scale 2004* / Ed. by F.M. Gradstein, J.G. Ogg, A.G. Smith. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 589 p.
33. Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Поволжья и Прикамья / Отв. ред. Н.К. Есаулова, В.Р. Лозовский. – Казань: Экоцентр, 1996. – 539 с.
34. *Нейл Дж.О.* Геохимия стабильных изотопов в породах и минералах // *Изотопная геология* / Под ред. Э. Йегера, Й. Хунцикера; пер. с англ. – М.: Недра, 1984. – С. 250–331.

Поступила в редакцию
26.10.05

Нурғалиева Нурия Гавазовна – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии нефти и газа Казанского государственного университета.