Р. БОУЭН

ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Methods in Geochemistry and Geophysics

PALEOTEMPERATURE ANALYSIS

By
Robert Bowen. Ph. D., B. Sc.
Department of Earth and Planetary Sciences,
University of Pittsburgh,
U. S. A.

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM—LONDON—NEW YORK
1966

Р. БОУЭН

ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Перевод с английского В. З. МАХЛИНА

Под редакцией докт. геол.-минер. наук,
проф. М. Ф. ДВАЛИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД · 1969

УДК 551.583.7

В книге рассматривается метод определения палеотемператур по изотопному составу кислорода в карбонатах.

Приводятся сопоставление палеотемператур для различных геологических систем от девона до голоцена, а также результаты анализа изотопов кислорода современных морских и пресноводных организмов.

Книга рассчитана на стратиграфов, палеонтологов, литологов, климатологов, интересна для геологов-нефтяников, работающих над проблемой нефтегазообразования.

2-9-3
371-69

ОТ РЕДАКТОРА

Реконструкция палеоклиматов — одно из актуальных направлений геологии как науки о развитии Земли и процессах, формировавших ее литосферу.

Климат — важнейший фактор географической среды — оказывает глубокое влияние на все экзогенные процессы и на условия существования органического мира; осадочные породы носят печать климата времени и места своего образования [Синицын, 1967].

Несомненно и чисто практическое значение разработки проблемы палеоклиматологии, поскольку выясняются обстановки накопления осадочных отложений, с которыми генетически связано образование большого числа различных полезных ископаемых. Если еще в недалеком прошлом в основе реконструкции палеоклиматов были главным образом соображения об экологии ископаемых растительных и животных сообществ, интерпретируемые с позиций актуализма, то в последнее время, в связи с быстрым развитием изотопного метода анализа, появилась возможность определять со значительной точностью температуру среды обитания ископаемых организмов и по этим температурам надежно судить о палеоклиматах.

Развитие палеотемпературного изотопного метода возникло из фундаментальных исследований проф. Н. С. Юри и его сотрудников в Чикаго в начале 50-х годов. Предлагаемая читателю книга Р. Боуэна интересна, прежде всего, потому, что она написана крупным специалистом в этой области, которым за период 1961—1966 гг. опубликовано по изотопной палеотермометрии 13 статей и книг.

В этой книге Р. Боуэна обобщены как результаты собственных исследований автора, так и результаты работ многочисленных зарубежных исследователей, в том числе и советских. В советской литературе пионерами разработки палеотемпературного изотопного метода являются Д. П. Найдин [1954, 1958; Д. П. Найдин и др., 1956, 1957, 1964], Р. В. Тейс [1965].

В предисловии к своей книге Р. Боуэн пишет, что цель книги двоякая: описать сущность, начальное практическое использование этого метода и подытожить достижения его на сегодня.

Первая глава посвящена описанию методов палеоклиматических реконструкций по неорганическим и биологическим индикаторам без использования изотопного метода.

Главы 2—6 имеют ярко выраженную методическую направленность. Последовательно обсуждаются теоретические основы палеоклиматологии с помощью изотопного метода по кислороду, методика отбора и подготовки препаратов для анализа на масс-спектрометре, конструкция прибора и работа на масс-спектрометре и предложенные различными исследователями палеотемпературные шкалы.

В главе 7 сообщается о современном состоянии изотопной палеотермометрии для пород и минералов, основанной на минеральных парах. Главы 8—12 посвящены обобщению имеющихся данных по палеотемпературам в глобальном масштабе, начиная от девона до плейстоцена включительно. Также приводятся результаты изотопных анализов кислорода современных морских и пресноводных организмов. Методическую ценность имеют и приложенные к книге 6 дополнений по разным вопросам палеотемпературного анализа. То же следует сказать и по поводу обширного, по-видимому, исчерпывающего списка литературы по теме книги.

Р. Боуэн, ставя перед собой задачу дать палеотемпературные реконструкции среды осадконакопления, считал необходимым устранить эффекты влияния на изотопные соотношения различных факторов в последующем литогенезе осадков (изотопный обмен, диффузия, выщелачивание, перекристаллизация). Эти факторы контролируются в значительной мере возрастающей (по мере погружения осадков) температурой в литогенезе. В связи с этим большой интерес, в частности для геологов-нефтяников, представляет реконструкция по разрезу и по площади нефтегазоносных и перспективных осадочных бассейнов распределения максимальных палеотемператур, испытанных в литогенезе материнскими и нефтегазоносными толщами. В этом отношении предложены пока лишь идеи ряда методов. Разработка их и использование невозможны без критического освоения того, что уже сделано и может быть сделано по применению метода выявления различных палеотемпературных параметров среды осадконакопления, обсуждаемых в монографии Р. Боуэна.

Книга Р. Боуэна будет интересна для широкого круга читателей, интересующихся вопросами седиментации, палеогеографии и палеоклиматологии, а также для специалистов, непосредственно работающих над определением палеотемпературных параметров и над разработкой метода изотопного анализа для этой цели.

ПРЕДИСЛОВИЕ

С тех пор, как профессор Г. Юри и его коллеги в начале 50-х годов разработали аналитический метод определения палеотемператур по изотопному составу кислорода карбонатов, в изучение палеоклиматов был внесен значительный вклад. Этот метод успешно применяется и для изучения современных организмов. Книга преследует две цели: дать описание теоретических основ метода и его практическое применение, а также сводку полученных к настоящему времени результатов.

В книгу включены подробные описания допущенных вначале и исправленных в процессе развития метода ошибок и результаты исследований, видоизмененные или уточненные в более поздних работах. Книга также демонстрирует трудности, с которыми столкнулись исследователи, и их устранение по мере получения дополнительных данных.

Представленные результаты даны на стратиграфической основе, соответствующие главы вместе с дополнением охватывают практически весь наиболее важный материал, опубликованный до осени 1965 г., включая опыт использования фосфатного термометра для устранения неопределенности в изотопном составе вод в древних океанах.

Мне хотелось бы поблагодарить профессора Л. Ф. Герцога, д-ра Т. К. Хоринга и д-ра В. Компстона за их критические замечания, которые оказались полезными для моей работы.

Питтсбург, Пенсильвания
Октябрь 1965 г.

Р. Боуэн

ДРЕВНИЕ КЛИМАТЫ

Наука о древних климатах называется палеоклиматологией. Климатология очень важна для геологов, так как облегчает реконструкцию распределения моря и суши в прошлые времена. Эта наука проливает также свет на вопрос о перемещении полюсов, который оживленно обсуждается. Кроме того, она полезна для изучения геологии промышленных месторождений полезных ископаемых. Для биолога палеоклиматология может внести вклад в эволюционную теорию; она имеет значение даже для исследователя космоса. Таким образом, многие ученые в настоящее время в разных областях знаний вовлекаются в исследования по палеоклиматологии. Так как данная книга не преследует цели изложить историю науки, необходимо отметить, что палеоклиматология возникла сравнительно давно и многие ученые не геологи, такие как Гук [Hooke, 1674—1679], Вегенер [Wegener, 1920] и Брукс [Brooks, 1949], внесли значительный вклад в ее развитие. Исследования, описанные ниже, основаны на фундаментальной работе, выполненной химиком Гарольдом К. Юри, лауреатом Нобелевской премии, с которым я сотрудничал в течение нескольких лет в Калифорнийском университете в Ла-Хойе. В этой главе мне хочется рассмотреть то, что можно назвать классическими методами в изучении древних климатов, т. е. по существу геологические методы. Однако перед этим следовало бы кратко ознакомиться с современным климатом Земли.

СОВРЕМЕННЫЙ КЛИМАТ

В настоящее время существуют два противоположных типа климата с разнообразными переходами между ними. Их особенности обуславливаются главным образом распределением суши и моря и наличием огромного количества льда, сохраняющегося и поныне.

Существуют континентальный и морской климаты, главное различие между которыми обусловлено в основном способностью океанов сохранять тепло. Поэтому сезонные колебания температур в океанах значительно меньше, чем на континентах. Океаны уменьшают колебания температур. Например, разница между летней и зимней температурой тропических океанов составляет лишь 2,5° С, а на большей части океанического пространства это различие обычно не превышает 5° С. С другой стороны, континентальные массивы усиливают климатические различия. Например, азиатские и североамериканские изотермы зимой отклоняются к югу и летом — наоборот; в некоторых областях суши отмечены колебания суточной температуры до 50° С.

В образовании нашего климата наряду с отмеченными факторами играют роль и другие, возможно менее важные факторы. Одним из них является наклон земной оси. В настоящее время он составляет 23°,5, но если бы наклон увеличился до 90°, мы обнаружили бы, как отмечает Шварцбах [Schwarzbach, 1963], что сезонные различия стали бы намного резче при незначительной разнице температур между полюсами и экватором. При противоположном движении — к нулю — уничтожились бы сезоны, а между экватором и полюсами возникла бы большая разница в температурах. В то время как этот фактор мог в прошлом иметь весьма значительное влияние, в настоящее время его действительный эффект кажется весьма малым.

В образование нашего климата вовлекается также атмосфера. Она получает солнечную радиацию на своих верхних границах, фактически постоянную за последнее десятилетие. Вращение планеты создает ветры в атмосфере. На направление движения ветров в значительной степени влияет неравномерное распределение суши и моря. Мы рассматриваем здесь типы ветров, но следует отметить, что, изучая их и сравнивая ископаемые следы ветров (направления которых могут быть найдены сохранившимися в древних песчаниках), Опдайк и Ранкорн [Opdyke, Runcorn, 1960] смогли выполнить ценную работу, касающуюся движения континентов. Они, например, показали, что Англия в пермо-триасовое время занимала приэкваториальное положение. Этот вывод согласуется с палеомагнитными данными Ранкорна, на которые я вновь сошлюсь позднее.

К другим атмосферным явлениям относятся дождь и снег. Сфера их действия зависит от ветров, рельефа земли и распределения морей. Горы заставляют облака подниматься вверх и тем самым вызывают охлаждение и конденсацию. Поэтому на наветренных склонах гор выпадают сильные дожди. Восходящие холодные течения океанов обуславливают засушливость (например, пустыни Южной Калифорнии с низким количеством осадков).

Любое исследование современного климата показывает, что он совершенно не типичен для климата, существовавшего в течение большей части геологического времени. Безусловно, это вызвано главным образом тем, что мы живем в период, который можно назвать ледниковой эпохой. Как указывает Фейрбридж [Fairbridge, 1964], мы не находимся даже в настоящем межледниковье, так как из 80 млн. *км*³ льда, существовавшего ранее, растаяло только около половины. Следствием этого является ненормально низкий уровень океана, необычно узкие континентальные шельфы, относительно высокие континенты и довольно различные климаты.

Талая вода, образующаяся летом на огромных ледяных пространствах, также вызывает ненормальное изменение изотопного состава кислорода океанов, на котором я остановлюсь подробнее в дальнейшем.

Следует отметить, что современная температура дна Тихого океана равна лишь 1—2° С по сравнению с 8—12° С в третичный

период. Современная средняя температура воздуха в умеренных широтах примерно на 2,5° С ниже климатического оптимума, существовавшего 6000 лет назад, и на 8—10° С выше минимальной, характерной для климата 20 000 лет назад. Современное распределение суши характеризуется наличием большого количества узких проливов, препятствующих экваториальным течениям (с востока на запад), например, Гибралтарский пролив и Панамский перешеек. Такие течения существовали в тетисе длительное время.

Фэйрбридж высказал заслуживающее внимания предположение о том, что более «нормальный» климат при высоком уровне моря, влажный и теплый, не может восстановиться, пока Южный полюс находится в центре Антарктики, так как при таком его положении 40 млн. *км*³ существующего льда не растают. Поэтому наши низкие уровни моря, контролируемые гляциаэвстатическим фактором и еще более подчеркнутые унаследованным прогибанием третичного бассейна, по-видимому, будут оставаться такими же неопределенно долгое время.

ДРЕВНИЕ КЛИМАТЫ

Теперь следует рассмотреть некоторые работы, опубликованные по данному вопросу и использующие классические геологические методы. Однако перед этим следует заметить, что я собираюсь суммировать их, так как большая часть этих работ хорошо известна и более подробные сведения легко доступны. К тому же я отношусь к ним до некоторой степени критически, поскольку хотелось бы привлечь внимание к ограниченности применения этих методов. Я поступаю так не для того, чтобы в какой-то мере умалить их (действительно, иногда они представляют большую ценность, особенно, когда вместе с ними применяются новейшие физико-химические методы), а просто, чтобы подчеркнуть ограниченность этих методов и необходимость соблюдения осторожности при их применении.

Раньше широко использовались два вида климатических индикаторов: биологический и неорганический. Как известно, биологический основан на изучении ископаемых, а неорганический — минеральных образований, особенностей осадконакопления и геоморфологических данных.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ДРЕВНИХ КЛИМАТОВ

Ископаемые — ценные индикаторы климата, хотя они могут также и ввести в заблуждение. Это происходит потому, что они изменяют свои особенности в течение геологического времени, что иногда упускается из виду. Впервые известный пример такого рода был приведен Аркеллом [Arkell, 1956] и касался трех юрских родов пелеципод Европы *Trigonia*, *Pholadomya* и *Astarte*, обитавших в юрское время совместно в мелководье. Теперь они обитают раздельно: *Trigonia* в теплых водах вокруг Австралии, род *Pholadomya*

в абиссальной области, а род *Astarte* является бореальным. В отношении рода *Astarte* Вудринг [Woodring, 1960] указал, что в раннем эоцене его представители были найдены вместе с остатками пальм *Nipa* и другими субтропическими растениями и животными. Разумеется, теперь, обитая в бореальных областях, они отдалены от мест произрастания *Nipa* на значительное расстояние. Это пример того, что Вудринг называет «палеоэкологическим диссонансом». Относительно *Trigonia* Крейг [Craig, 1964] утверждает, что они являются современными родственниками каменноугольных расщепленнозубых (шизодонтных), которые были зарывающимися организмами.

По Крейгу, особенности современных тригоний мало известны, и, следовательно, чтобы выяснить их, нужно было бы установить, имеют ли они сходство с условиями существования их предшественников. Как он говорит, « . . .Это тот случай, когда можно сделать предположение . . .и проверить его».

Более удивительно то, что коралловые рифы, которые долго считались определенными индикаторами теплых вод, не могут быть такими надежными климатическими индикаторами, как полагают некоторые геологи. Тейхерт [Teichert, 1964] указывает, что некоторые современные коралловые банки существуют в холодных глубинных водах. Существуют некоторые доказательства (которые позднее я рассмотрю подробнее) того, что простая зависимость между накоплением известняка и температурой, которой отдают предпочтение Виземан [Wiseman, 1954], Шварцбах [Schwarzbach, 1961] и другие ученые, не всегда верна.

При использовании ископаемых в качестве палеоклиматических индикаторов следует обязательно помнить, что их определение в значительной степени субъективно, так как чаще всего оно основано только на морфологических признаках. Иногда это приводит к серьезным ошибкам. Я вернусь к данному вопросу позднее для того, чтобы показать, как изотопные анализы кислорода указывают на необходимость некоторого пересмотра таксономии. Кроме того, поскольку процесс фоссилизации избирателен, то можно получить очень одностороннюю картину первоначальной ассоциации организмов в определенном местонахождении. Наконец, многие ископаемые формы не находятся in situ и часто трудно распознать такие переотложенные образцы, особенно если они не подверглись выветриванию и, таким образом, не изменились во время переноса или переотложения.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ДРЕВНИХ КЛИМАТОВ

Минеральные образования. Такие минералы, как эвапориты (гидрохимические осадки), обычно используются как точные индикаторы жаркого аридного климата. Это применимо для сравнительно

мощных толщ минерального вещества; их использование для небольших серий связано с трудностями.

Детальная экспериментальная работа Вант-Гоффа [Van't Hoff, 1909] позволила оценить температурные интервалы образования различных минералов и минеральных ассоциаций эвапоритов. Его метод, однако, позволяет сделать лишь грубые расчеты в случаях, когда отсутствуют эталонные ассоциации минералов. Это происходит часто потому, что часть таких минералов в природе встречается исключительно редко. Ясно, что чем меньше отложившегося минерального вещества, тем больше возможность упустить эталонный минерал. Так как вторичные изменения могут привести к возникновению вторичных температур, то следует работать с первичными ассоциациями минералов. К сожалению, они, как указывает Брайч [Braitsch, 1964], встречаются редко.

Возможно, что большинство эвапоритов претерпело значительные изменения и имеет сложную диагенетическую и эпигенетическую историю. Брайч предлагает два геохимических параметра для выяснения этого явления. Первый — отношение кизерит : карналлит с высокой температурной зависимостью в диапазоне 25—55° С. Недостаток заключается в том, что его можно применять только тогда, когда слой карналлита встречается в нормальном эвапоритном разрезе над первичным слоем каинита. Второй параметр — содержание брома в первичном сильвине — основан на четкой температурной зависимости содержания брома в первых порциях кристаллизующегося сильвина (главным образом из-за сильной зависимости растворимости сильвина от температуры). Имеются два основных недостатка при использовании этого параметра. Во-первых, его можно применять только к первичным сильвинам со свободным $MgSO_4$. Во-вторых, требуется знать первоначальное содержание брома в выпаривающемся рассоле (рапе). Последнее несущественно, так как содержания брома можно рассчитать для палеоокеанов путем определения количества брома в галите, который кристаллизовался в основании эвапоритовой толщи.

Брайч сделал это и установил, что содержание брома в олигоценовых и пермских морях было таким же, как и в современной морской воде. Учитывая вышесказанное, следует быть осторожным при использовании эвапоритов в качестве климатических индикаторов.

Особенности осадконакопления. Под этим заголовком можно рассматривать процессы выветривания, и поэтому мне хочется сказать немного об образовании латеритов. Эти породы, обогащенные Al_2O_3 и Fe_2O_3 и обедненные SiO_2, характерны для современных саванн.

Некоторые исследователи, например Брукнер [Bruckner, 1955], считают, что латериты относятся к зоне аридного и полуаридного климата. Другие, как Эрхарт [Erhart, 1956], считают, что латеритовые почвы образуются в лесах с тропическими дождями, которые впоследствии превратились в саванну при гибели деревьев. Их использование в качестве климатических индикаторов органичено,

пока мы не узнаем большего об их развитии. Это относится также и к другим осадочным отложениям, а именно — красноцветным. В литературе нет даже общепринятого взгляда на их генезис. В то время как Шварцбах [Schwarzbach, 1963] считает их диагностическими для жаркого климата, Ван Хаутен [Van Houten, 1964] полагает, что они для этой цели непригодны.

Другое различно трактуемое явление осадконакопления — отложение карбоната кальция в кавернах. Мур [Moore, 1956] показал, что в Северной Америке это соединение выпадает или в форме кальцита (к северу от изотермы 15,6° С) или арагонита (к югу от нее). На первый взгляд кажется, что это пригодный метод определения температуры. Мур полагает, что в данном случае существует зависимость условий выпадения различных осадков от температуры, и отмечает, что находил поверхностный слой кальцита, покрывающий арагонит в пограничных участках. Это интерпретировалось как показатель падения среднегодовой температуры примерно на 8° С. Однако этот вывод трудно объяснить потому, что повышение температуры в послеледниковый климатический оптимум было, несомненно, намного меньше этой величины. В дополнение Гольц [Holz, 1960] показал, что арагонит может образоваться по доломиту при температурах, намного ниже 15,6° С. Таким образом, к этому методу следует относиться с некоторой осторожностью.

Можно привести последний пример одного из неясных явлений. Это — отпечатки дождевых капель. Часто их трудно установить, потому что округлые отпечатки могут также возникнуть от восходящих пузырьков воздуха или газа.

Геоморфологические данные. В эту группу можно включить такие хорошо известные геологические особенности, как останцы и речные террасы. Очевидно, их можно отнести к палеоклиматическим индикаторам, но иногда они не являются таковыми и тогда изучать их надо очень внимательно. Так, можно найти, что первоначальные уровни речных террас могут быть изменены из-за изостатического подъема после таяния, т. е. исчезновения первоначального ледяного покрова.

Заключение. В предшествующем общем обзоре климатических индикаторов я рассматривал их отрицательные стороны для того, чтобы подчеркнуть ненадежность, присущую некоторым из них. Для восстановления некоторого равновесия и получения более объективной картины я хочу теперь отметить некоторые менее сомнительные доказательства жарких и холодных климатов.

ПРИЗНАКИ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Очевидно, что сейчас ледники характеризуют холодные климаты, и там, где мы можем быть уверенными в их существовании в прошлом, несомненно, климат был холодным. Ледниковые ландшафты обычно легко проследить. К их диагностическим признакам относятся цирки, U-образные долины, троги, озы и камы, подробные описания которых можно найти в любом элементарном учебнике физической

геологии. Их рассматривают не только как результат последней ледниковой эпохи, но они могли также сохраниться со времени пермо-карбонового оледенения. (Например, U-образные долины Юго-Западной Африки и Южной Австралии).

Конечно, поскольку районы с очень низкими температурами, такие как Тибет, в настоящее время свободны от ледников и фактически даже не подвергались оледенению в плейстоцене, ясно, что для выводов о холодных климатах нужно привлечь и другие признаки. Одной из причин возникновения оледенения является увеличение количества атмосферных осадков при достаточно низкой температуре.

Перигляциальные явления, такие как многолетняя мерзлота, криотурбации[1] и каменные реки также могут быть использованы как признаки холодного климата.

ПРИЗНАКИ ЖАРКОГО КЛИМАТА

Вероятно, органические индикаторы здесь наиболее надежны. В первую очередь, я имею в виду пойкилотермальных[2] наземных животных, таких как огромные пресмыкающиеся мезозоя, которые с их малой поверхностью по отношению к объему и необходимостью поглощать тепло из окружающей среды были идеально приспособлены к жарким условиям и действительно могли развиваться только в этот период. Равномерность юрского климата и, в меньшей степени, мелового была поэтому большим преимуществом для них.

В качестве климатических индикаторов используются также флоры. Папоротники и птеридоспермы каменноугольного периода свидетельствуют о существовании в то время тропических и субтропических влажных лесов. Вывод о равномерном теплом влажном климате сделан по основе существования кордаитов, стволы которых лишены колец роста. Однако это заключение, вероятно, слишком смелое (стр. 17). Глоссотеривовая флора Гондваны, которая перешла из карбона в мезозой, конечно, образовалась при других условиях — возможно, в межледниковые умеренные эпохи пермо-карбоновых оледенений.

КАРБОНАТНЫЙ ТЕРМОМЕТР

Поскольку данная книга посвящена одному физико-химическому методу — определению отношения изотопов кислорода — я не хочу далее касаться классических методов. Как отмечалось ранее, они могут дать весьма ценные данные, если их использовать крити-

---

[1] Криотурбации — изменение слоистости за счет мерзлотных явлений. (*Прим. перев.*)

[2] Пойкилотермальные организмы — организмы с переменной температурой тела, всегда равной температуре внешней среды. (*Прим. перев.*)

чески. Их хронологическая применимость шире, чем палеотемпературный кислородный метод, который, хотя теоретически пригоден, по крайней мере для прошлых 700 млн. лет (см. стр. 31), практически ограничен пределами в 400 млн. лет, т. е. девонским и последевонским периодами. Это главным образом результат физико-химического изменения почти всех додевонских ископаемых, в которых соотношение изотопов кислорода изменилось настолько, что первоначальная «запись» палеотемператур не сохранилась.

УНИФОРМИЗМ

Я уже упоминал о нетипичности существующего в наши дни наземного климата, и об этом следует помнить при рассмотрении климатов прошлого. Не следует полагать, что полюса были покрыты льдами или окружены ими, или даже были особенно холодными. Существует большое количество исследований по отношению O^{18}/O^{16}, которые дают основание предполагать, что климат Земли был намного более однороден, например, в мезозое, чем в настоящее время. Климат планеты был более «мягкий», по выражению Колберта [Colbert, 1953].

Современная аномалия в таком случае важна для идеи униформизма — давнему священному принципу многих геологов. По-видимому, современный климат не может быть точным ключом к проникновению в прошлое. Очевидно, что геологические и биологические процессы, вероятно, происходили в прошлом по тем же законам, что и в настоящее время, но не может быть сомнения в том, что в наши дни они видоизменяются под действием необычных условий, о которых я уже говорил. Действительно, как мы увидим позднее (глава 11), Эмилиани [Emiliani, 1960] предположил, что климатическая особенность плейстоцена была существенным фактором, способствовавшим развитию современного человека. По его мнению, без грандиозных оледенений, которые происходили в то время, человеческий род не смог бы возникнуть. Кроме того, мы не можем быть уверены, что, например, условия геологических процессов всегда были одинаковы или, например, что равновесие этих процессов всегда было устойчивым.

Так, предположим, что химические превращения были менее эффективным источником энергии в прошлом, чем в настоящее время. Если бы в позднем докембрии, как это принято без доказательств, для движения затрачивалась $^1/_2$ современного количества энергии, то мы получили бы объяснение наличию лишь небольшого числа ископаемых в этой эпохе. Очевидно, что энергичное плавание или ползание потребовало бы слишком большой энергии для организмов того времени и, следовательно, не могли бы существовать предшественники. Таким образом, условия не способствовали развитию твердых защитных частей, которые в результате и не найдены. Эти предложения, возможно, до некоторой степени крайность, но они иллюстрируют наше незнание условий, существовавших

в течение некоторых периодов истории Земли и сверхупрощение доктрины униформизма Гуттона [Hutton, 1795] [1].

ИСТОРИЯ КЛИМАТА ЗЕМЛИ В ПОСЛЕСИЛУРИЙСКОЕ ВРЕМЯ

Здесь мы, конечно, на более надежной основе, и этому способствует наличие достаточного количества ископаемых остатков. К девонскому периоду появились земноводные, костистые рыбы и бескрылые насекомые, а также наиболее ранние плауны, семенные папоротники и каламиты. Палеотемпературы, полученные по девону, самые древние из определенных до сих пор, и они проливают свет на эту систему. Другие исследования по отношению O^{18}/O^{16} осветили более позднюю последевонскую часть геологического разреза, т. е. прошлые 400 млн. или около того лет, хотя следует заметить, что большинство данных получено по верхнему мелу и плейстоцену, так что эти периоды освещены лучше, чем другие. Однако краткое изложение истории климата всех систем, по которым получены результаты, может быть полезным. Я позаимствовал его из общей геологической литературы.

Девон. В это время Европа и Северная Америка принадлежали к теплой климатической зоне — коралловые рифы встречаются, например, в Арденнах и Рейнской области. В Северной Европе, на Шпицбергене и в Гренландии, фации древнего красного песчаника указывают на периодическую засушливость. В Южной Америке, Центральной и Южной Африке климат был прохладнее, а геомагнитный полюс находился в Южной Атлантике. Если предположить, что географический полюс занимал примерно то же положение, то экватор, вероятно, проходил через Северную Америку и Европу, что объясняет такое распределение температур. Фации красного песчаника и рифогенных известняков встречаются также в Австралии; эвапориты найдены в Канаде и России. Верхнедевонские тил-

---

[1] Подтверждение этого взгляда на униформизм можно найти у различных авторов. Для иллюстрации я процитирую Кроуэлла [Crowell, 1964], который утверждал: «Следует быть особенно осторожным при использовании его (униформизма) для расшифровки условий докембрия. В те отдаленные времена условия могли значительно отличаться от современных. И хотя процессы, происходящие на Земле, без сомнения, были в значительной степени теми же самыми, некоторые из них могли протекать более интенсивно и иметь более широкое распространение. Например, отсутствие больших наземных растений способствовало широкому образованию грязевых потоков (лахаров) и отложений ливневых бурных потоков. Не следует упускать из виду эти возможные различия при тщательном восстановлении физико-географических условий даже по разрозненным выходам докембрийских образований. Необходимо оценить также влияние необычных явлений. Например, возникает мысль, что Луна не всегда была спутником Земли, а была когда-то (возможно, в докембрии) захвачена ею. Такое событие могло вызвать коренные изменения многих процессов. Например, появление гигантских приливов и отливов в океане, почти не имевших место ранее».

литы встречаются в Южной Америке. Продолжительность этой системы определена Холмсом [Holmes, 1960] в 50 млн. лет.

Карбон (*Миссисипская и Пенсильванская системы*). В нижнем карбоне фации известняка широко распространены в Европе, Северной Америке и северных полярных районах. Иногда они переходят в пермь, например, на Аляске.

В верхнем карбоне встречаются мощные угольные пласты, и настолько велика их протяженность в Европе и Северной Америке, что, должно быть, существовал очень влажный климат на всем этом пространстве в течение всего времени осадконакопления. То, что климат был теплым, подтверждается находками огромных насекомых и многочисленных древовидных пышно произраставших папоротников. Шварцбах [Schwarzbach, 1961] отмечает также наличие огнеупорных глин, образовавшихся из латеритов, в качестве признака теплого климата, но с этим нельзя согласиться по причинам, на которые я указал ранее (см. стр. 12).

Ритмическое осадконакопление происходило в верхнем карбоне в Северной Америке и в Европе — эти циклы, вероятно, обусловлены не климатическими, а тектоническими условиями. Растения как здесь, так и на Гондване, например в Индонезии, лишены годовых колец, что побудило некоторых ученых предположить существование равномерного климата. Это предположение, по-видимому, неубедительно, так как эти растения были примитивны, а поэтому, вероятно, менее чувствительны к сезонному колебанию, чем современные. В карбоне, конечно, существовали временами засушливые условия, что подтверждается наличием месторождений гипса, например в США, Восточной Гренландии и т. п. Возможно, что из-за высокой влажности, преобладавшей тогда, совершенно отсутствует каменная соль.

Пермо-триас. В пермский период наблюдается существенное различие между северным и южным полушариями, которое заключается в существовании сильной аридизации (аридности) и мощных соленосных отложений в Европе и Северной Америке (которые включают спорадически каменную соль); в Северном Китае, Южной Манчжурии и п-ове Корея временами существовали довольно засушливые, временами теплые и влажные условия седиментации по сравнению с широко распространенным оледенением Гондваны. Очень сухой климат во время цехштейна, существовавший на огромных пространствах Северной Америки и Европы, сохранился в триасе. В Восточной Азии климат в триасе также был засушливым, но более сухим, чем в пермское время на этой территории. Отсюда не удивительно, что триасовые осадочные породы настолько сходны с отложениями перми, что часто их стратиграфически невозможно расчленить (вследствие этого существует термин пермо-триас). Однако в верхнем триасе находят коралловые рифы и огромные толщи известняка, например, рифы Невады и известняки на Аляске. *Stegocephalus* был найден на Шпицбергене и в Восточной Гренландии; он служит признаком теплого климата (см. стр. 14). Холмс

[Holmes, 1960] определяет продолжительность перми в 45 млн. лет, эта же цифра дается и для триаса.

Мезозой. Триас, обычно включенный в мезозой, рассмотрен с пермью вследствие большого сходства этих систем. Остальной мезозой, т. е. юра и мел, охватывает около 110 млн. лет [Холмс, Holmes, 1960], при этом продолжительность юрской системы 45 млн. лет и меловой — 65 млн. лет.

Хотя климат мезозоя был равномернее современного, климат меловой эпохи был менее равномерен, чем юрский. В течение обеих эпох климат Европы и Северной Америки был теплее, чем в настоящее время. По данным Шварцбаха [Schwarzbach, 1961] и других ученых, климат лейаса был сравнительно прохладным и сырым, и на всем протяжении мезозоя можно отметить различие между южным жарким районом и бореальной зоной около полюса. Засушливость предшествующего периода исчезла, хотя гипс все еще встречается спорадически, например, в верхней юре западных районов США и в юрских отложениях швейцарской юры.

В Восточной Азии известняки менее развиты в мезозое, чем в палеозое. Кобаяши и Шикама [Kobayashi, Shikama, 1961] указывают, что это не означает понижения температуры воды, и этот вывод находится в соответствии с данными по O^{18}/O^{16}, как будет видно далее. Они приписывают наличие незначительного количества известняков изменению движения земной коры от эпейрогенического к орогеническому, что сопровождалось поднятием суши, а следовательно, повышением роли терригенных отложений. Это горообразование сложное и охватывает по времени юрско-меловые циклы Сакава. Развились красноцветные или пестроцветные фации, главным образом неморские, или континентальные. Они заполняют красноцветный бассейн Сечуана. Формация Кионгсанг Южной Кореи и серия Инктаун Западной Японии представлены меловыми отложениями отдаленного от моря бассейна складчатых гор Сакава и содержат много вулканических пород в верхней части орогенического цикла.

Интересны флора и фауна мезозоя. В меловой период пышная древесная флора произрастала в Гренландии, она включала хлебное дерево *Artocarpus*. В Японии Marattiaceae и Dipteridaceae лейаса указывают на существование тропического климата, а их исчезновение рассматривается Кобаяши и Шикама как доказательство похолодания к концу мела.

Фауна пышная, причем эстерии особенно многочисленны в юрских породах. Они найдены вдоль материкового побережья от Вьетнама до п-ова Корея, и их становится намного больше в верхней части системы. Очевидно, это указывает на очень теплые условия — ныне живущие эстерии предпочитают внутренние бассейны с высокими температурами в 20—30° С. Бурно развивались огромные ящеры, распространившиеся далеко на север, вплоть до провинции Альберта в Канаде. В морях были широко распространены коралловые рифы. Заслуживает внимания тот факт, что северная граница

рифогенных известняков проходила в юре через Англию, т. е. на 30° севернее современной границы их распространения.

Фации известняков изредка отмечаются в Северной Америке, а в Японии коралловые известняки достигли максимального развития в верхней юре, уменьшение их относится к меловому времени. В изобилии развивались аммониты (особенно в Тетисе). Локальное или временное появление некоторых бореальных [1] родов, например, лейасового *Amaltheus*, наблюдается в мезозойской фауне Японии. Род *Aucella*, который никогда не был найден в Японии, преобладает среди нижнемеловой морской фауны Советского Союза. Огромная цепь рифогенных известняков, сравниваемая с барьерным рифом Австралии, существовала в Японском бассейне в верхнюю юру. Эти известняки состоят из кораллов, строматопор и т. д. и могут быть прослежены от Хоккайдо до южной оконечности Кюсю. По мнению Кобаяши [Kobayashi, 1935], эта фауна отражает тесную связь с фауной Тетиса.

В западном полушарии можно отметить другое интересное явление в верхнем мезозое. Это так называемый меловой «Гольфстрим». Меловая фация коралловых рифов простирается в Европе севернее, чем в Северной Америке, и это наводит на сравнение с условиями, аналогичными нашему времени, вызываемыми современным Гольфстримом.

Третичный период. В классических и современных геологических работах дана более подробная картина климата третичного периода, чем мезозоя, хотя данные по O^{18}/O^{16} во многом способствовали выяснению характера климата в юрско-меловое время. Главная особенность третичного периода заключается в том, что в течение всего периода происходило постепенное понижение температуры (от климата более холодного, чем в меловой период, но более теплого, чем современный), пока окончательно не установились климатические условия, сходные с существующими ныне.

В раннетретичное время на Аляске пышно росли пальмы, а коралловые рифы находят в миоцене Южной Франции. Находки крокодилов в нижнетретичных отложениях зарегистрированы далеко на севере, вплоть до Нью-Джерси и Англии. В настоящее время они не обитают севернее Флориды и Северной Африки.

Все это рассматривают как доказательство субтропического или по крайней мере очень теплого климата. Следует помнить о некоторых возражениях по этому поводу, которые я приводил ранее. Здесь я должен снова отметить, что в общей дискуссии по истории климата Земли я придерживаюсь принятой геологической концепции. Изменения к ней будут приведены в последующей части книги, где рассматриваются различные системы со ссылкой на данные об отношении O^{18}/O^{16} для этих систем. Однако чтобы показать, что

---

[1] Я употребляю слово «бореальный» для обозначения северного происхождения без ссылки на температуру. Этот вопрос подробно рассмотрен в главах, посвященных юре и мелу.

традиционные взгляды могут быть не совсем точны, я хочу здесь выделить данные по изотопам кислорода, которые указывают на существование по крайней мере в Австралийском бассейне более высоких температур в олигоцене — миоцене, чем в нижне- или верхнетретичное время, но об этом будет сказано дальше.

Интересной чертой третичного периода является чередование засушливых и влажных периодов, которое наблюдается в некоторых районах мира. Вероятно, один из ярких примеров этого явления обнаружен в центре Европы, где за высокой влажностью (бурые угли) среднего эоцена следуют засушливые условия нижнего олигоцена — верхнего эоцена, которые в свою очередь сменяются влажным (бурые угли) климатом нижнего миоцена и заметно сухим климатом верхнего миоцена. Этим примером я обязан Шварцбаху [Schwarzbach, 1961].

Климат СССР был чрезвычайно влажным в третичный период. Такой же климат характерен для Японии, по крайней мере для части периода. Так, в раннем эоцене субтропическая болотная растительность существовала на о. Кюсю. В нижнем олигоцене встречена лагунная флора, что указывает на умеренные климатические условия. Сходная флора была также отмечена в Восточной Сибири и на Аляске.

Кратковременное возвращение к субтропикам, вероятно, произошло в начале миоцена. Из литературных источников известно, что стратиграфическое расчленение этих отложений плохо увязывается в различных районах Японии. По этой причине нельзя с уверенностью признать, что изменение флоры, на котором основана данная интерпретация, действительно произошло в это время. Однако если бы это имело место, то данные по Японии коррелировались бы с австралийскими, на которые ссылались ранее, и во всяком случае неизбежно дискредитировали бы теорию постепенного похолодания в течение третичного периода. К концу миоцена, согласно Шикама [Schikama, 1952], по-видимому, происходит заметное увеличение умеренно-холодных климатических признаков. Мики [Miki, 1948] предположил существование дождливого климата с туманным летом и мягкой зимой в плиоцене Японии. Однако полузасушливые условия встречались в это время в Таику, провинции Шанси, и в связи с этим можно вспомнить о чередовании, наблюдаемом в центре Европы в нижне- и среднетретичное время. В Северной Америке мы снова находим признаки засушливого климата в среднем плиоцене. Климат с незначительным содержанием влаги определяется среднеэоценовой флорой формации Грин Ривер в районе Скалистых Гор, в то время как в бассейне Могав полузасушливый климат установился в миоцене.

В третичный период флоры прохладных умеренных климатов отмечены в Ирландии, на Шпицбергене и в Гренландии. Это вызвало предположение, что полюс, должно быть, находился почти в том же положении в течение большей части третичного периода, что и в настоящее время. Более прохладные условия позднетретичного времени

связаны с возможными локальными оледенениями на Аляске и в Исландии. Разделение между более теплолюбивой фауной (Куро-Сиво) к югу и более холоднолюбивой (Ойя-Сиво) фауной к северу очевидно в плиоцене Японии.

В более ранний период заслуживает внимания тот факт, что море в раннемиоценовое время было в этом районе холодным, а моря в среднем миоцене — тропическими или субтропическими, в то время как в позднем миоцене восстановились холодные температуры. Эти изменения морских фаун можно коррелировать с изменениями флор, отмеченными ранее как заслуживающими сравнения с австралийскими данными по миоцену.

Четвертичный период. Конечно, это самый непродолжительный геологический период, и совершенно очевидно, что главной его особенностью является значительное периодическое понижение температуры, что привело к великому ледниковому периоду с несколькими ледниковыми эпохами, охватившему огромные территории. Холмс [Holmes, 1960] определил продолжительность третичного периода в 69 млн. лет, а плейстоцена — в 1 млн. лет. Четвертичный период, как известно, делится на 2 отдела: плейстоцен и послеледниковый голоцен (принимая, что в данное время мы не находимся в межледниковье). Из этих двух отделов первый значительно продолжительней, а голоцен охватывает только последние 15 тыс. лет или около того. По последним данным Сарма [Sarma, 1964], плейстоцен, возможно, намного короче, чем предположил Холмс. Сарма приводит цифру 525 000 (±20 000) лет для границы плиоцена — плейстоцена по измерениям иония и протактиния в пробах из Северной Атлантики.

Считают, что перепад температуры в плейстоцене в северных умеренных широтах был от 8 до 12°. Ливневые дожди в южных районах (северные части современных поясов пустынь) соответствовали ледниковым эпохам — в северных. Это вызывалось тем, что западный пояс ветров северного полушария отклонялся к югу из-за огромных оледенений. Эти плювиальные, т. е. теплые дождливые эпохи характеризуются в отложениях испанского Средиземноморского бассейна красной окраской, а межплювиальные — наличием карбонатности.

Климаты межледниковий были сходны с современным, хотя временами было теплее. Это предположение обосновано тем, что современные теплолюбивые организмы найдены в ископаемом состоянии в районах, слишком холодных в настоящее время для их обитания. Так, ольху, *Alnus viridis* находят в межледниковье Исландии; болотная черепаха *Emys orbicularis*, которая обитает теперь при температуре теплого месяца 19° С и сухом лете, жила в последнее межледниковье около Веймара.

Во время ледниковых эпох условия, конечно, были совершенно иными. В Европе существовали три основных центра оледенения: Альпы, Великобритания и Скандинавия. В Северной Америке также было несколько таких центров, но здесь территория, покрытая

льдом, была значительно больше, чем в Европе, и центр основной ледяной массы располагался над сравнительно низко лежащим регионом. В последние годы обнаружено, что оледенения чередовались с теплыми периодами (межстадиальные периоды).

Для подтверждения этого вывода приводят в качестве примера нахождение речного гравия в альпийских районах, считая, что его отложение относится к ледниковому периоду, а эрозия — к межстадиальным или к межледниковым условиям. В Европе различают пять оледенений. Они известны в Альпах, как дунайское (древнейшее), гюнцское, миндельское, рисское и вюрмское и как претегелёнское (древнейшее), вейборнское, эльстерское, заальское и вейхзельское на Северо-Германской низменности.

В Северной Америке известны четыре основных оледенения; я привожу их вместе с их альпийскими эквивалентами, заключенными в скобки: небрасское (гюнц), древнейшее, канзасское (миндель), иллинойское (рисс) и висконсинское (вюрм). Чередование ледниковых и межледниковых эпох наблюдалось также на Аляске, в Гренландии, в Исландии и в южной части Кольского полуострова.

В Китае плювиальные эпохи отмечены Т. де Шорданом [Teilhard de Chardin, 1941], и несколько позднее де Терра [De Terra, 1946] сопоставил их с европейскими ледниковыми эпохами. Признаки оледенений, обнаруженные в Центральной и Восточной Азии, так же как и в Северо-Западной Сибири, свидетельствуют о широком распространении оледенений в плейстоцене.

В холодные периоды бореальная флора и фауна мигрировали к югу, а позднее, в периоды потепления, они становятся реликтовыми или возвращаются на север. В ледниковые эпохи эвстатические изменения уровня моря, конечно, были очень заметны и, как я уже отмечал, мы все еще находимся в периоде аномально низкого уровня моря, хотя современный уровень моря выше, чем в периоды наибольшего распространения льда на планете. Изостатический подъем произошел там, где лед частично или полностью отступил, как например, в Скандинавии. Изменения холодного и теплого климатов, сопровождавшие понижение и повышение уровня моря, отмечаются в глубоководных морских отложениях. Многие пробы из них были исследованы, и Эриксон и др. [Ericson и др., 1963] определили границу плиоцена — плейстоцена только в 8 из 3 тысяч проб. Эти образцы отобраны из следующих мест: 6 — из Северной Атлантики, 1 — из Южной Атлантики и 1 — из района Индийского океана.

Ухудшение климата позднего плиоцена и наступление первой ледниковой эпохи плейстоцена можно вывести из следующих микропалеонтологических данных. Сначала все дискоастры угасают на этой границе; затем происходит изменение в направлении закручивания раковин у представителей *Globorotalia menardii*, в комплексе которых вместо 95% декстральных раковин появляется 95% синистральных. *Globigerinoides sacculifera fistulosa* также угасает, и позднее в большом количестве появляется *Globorotalia truncatulinoides*.

В пробах средний диаметр и количество *Globorotalia menardii* увеличивается на фоне общего сокращения комплекса фораминифер выше границы. И, наконец, выше границы из всего комплекса остается лишь *Globorotalia menardii*.

Позднее мне придется подробнее описать применение метода O^{18}/O^{16} к подобным пробам. Однако сейчас мне хочется закончить эту краткую дискуссию о плейстоцене. Для установления времени отступления льда в конце последнего оледенения было проведено изучение ленточных глин, а недавно был также применен метод исследования C^{14}, который, к сожалению, можно использовать применительно к последним 50 тыс. лет и, следовательно, с помощью этого метода нельзя изучить последний межледниковый период. Известно, что из Шонена в Южной Швеции лед начал отступать около 15 тыс. лет до н. э., а около 8150 лет до н. э. — из конечных морен Сальпауссельке в Финляндии.

Колебание климата по времени последней ледниковой эпохи происходило приблизительно одинаково в Европе и Северной Америке. Это установлено путем анализа пыльцы, изучения ленточных глин и определений C^{14}. Главным событием было постепенное отступление скандинавского льда, связанное с первым климатическим оптимумом последней ледниковой эпохи примерно 9500 лет до н. э. (июль был, примерно, на 4° С холоднее в Центральной Европе, чем в настоящее время). Подобное явление происходило в Северной Америке (стадии торфообразования Тукрикс). Затем произошло повторное ухудшение климата на обоих континентах («Поздний Дриас» имел место в Европе и Северной Америке 9000—8000 лет до н. э. со скандинавским льдом в Сальпауссельке и новым продвижением льда к северному краю оз. Эрио, за которым последовало окончательное отступление льда). Последнее отступление льда в Скандинавские горы сопровождалось повышением температуры на 2—3° С выше, чем в настоящее время («послеледниковый теплый оптимум»), после чего установились «современные» климатические условия.

В позднем голоцене, т. е. в исторические времена, наблюдается несколько интересных климатических явлений, например, очень сухой период в 500—700 гг. н. э., аномальные ливни периода 1000—1250 гг. н. э. и отступление ледника перед 1600 г. н. э. Однако самым важным событием, возможно, была так называемая «малая ледниковая эпоха», которая охватила 1550—1850 гг. н. э. и привела к наиболее серьезным последствиям в Северной Атлантике и районах суши, граничащих с ней. Ледники опустошили фермы и леса в Северной Америке, ведение зернового хозяйства в Исландии стало невозможным, в Гренландии вымерли древние норвежские поселения. По-видимому, только Антарктика совершенно не подверглась ее влиянию. Однако, очевидно, что даже в этот неблагоприятный климатический период не произошло восстановления огромных ледниковых покровов плейстоцена. По мнению Лэмба [Lamb, 1964], причиной этого совсем недавнего исторического события, возможно,

отчасти является понижение на 1—2% солнечной радиации, поглощаемой поверхностью планеты. Это верно, по крайней мере для более прохладного климата в 1800-е годы. Фактическое понижение притока радиации могло быть вызвано или изменением активности солнца, или завесами вулканического пепла, или, возможно, комбинацией их обоих.

Для полноты изложения следует добавить, что в течение этой «Малой ледниковой эпохи» имел место «межледниковый период» между 1680 и 1740 годами. Нам следует быть благодарными за это, а также за краткость всего эпизода. Понижение температур воздуха и моря и увеличение площадей снега и льда в «Малую ледниковую эпоху» составило 10% изменения между современным состоянием и максимумом четвертичного ледникового периода. Однако увеличение массы льда на Земле достигло, вероятно, не более нескольких тысячных (возможно, менее одной тысячной) количества льда основной ледниковой эпохи. 300 или 400 лет для роста скоплений льда (возможно, 1—2% периода роста вюрмского ледникового покрова) было, конечно, недостаточно. Лэмб полагает, что непродолжительность этого фактора только отчасти объясняет недостаточность развития ледниковых покровов и считает, что никакой тенденции к их развитию не существовало. Мы видим, что после 1800 г. ледник отступает и с 1900 г. по 1950 г. происходит повышение температуры.

На этом я закончу свой обзор истории послесилурийского климата планеты. Как будет видно дальше, применение кислородного изотопного метода позволило внести некоторые дополнения в эту историю и несколько изменить ее.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАК КЛИМАТИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР

В конце XIX в. ученые предположили, что атомы элементов могут иметь различный вес и что атомный вес — средняя величина смеси подобных атомов. Легкие и тяжелые атомы могут быть рассортированы химическим фракционированием, вызванным растворением и повторным осаждением. Такие атомы Соди [Soddy, 1912] назвал изотопами, составив термин из двух греческих слов (isos, topos), обозначающих «равное место», что обусловлено тем, что эти атомы занимают одно и то же место в периодической таблице. В 1912 г. Томсон [Tohmson, 1912a, b) впервые опытным путем выделил 2 изотопа неона — Ne^{20} и Ne^{22}. Позднее Астон [Aston, 1920] обнаружил 202 изотопа у 71 элемента. Масс-спектрометрический анализ показал, что в среднем для каждого элемента с порядковым номером от 1 до 83 существует три стабильных изотопа.

С тех пор наши знания значительно расширились и достигли такого уровня, что искусственно полученные радиоэлементы увеличили общее число элементов от 92, встречающихся в природе, до более чем 100, причем число разновидностей атомов, составляющих эти элементы, увеличилось до свыше 600. Многие из этих изотопов радиоактивны и созданы искусственным путем. Некоторые элементы существуют только в радиоактивной форме, и поэтому их количество в природе постоянно уменьшается, если только они уже фактически не исчезли (в результате их приходится снова создавать в лабораториях). Молекулы изотопов отличаются свойствами, зависящими от массы, и хотя их можно считать качественно идентичными, различия в термодинамических кинетических особенностях обуславливают незначительные количественные химические различия. Однако эти различия невелики и уменьшаются с увеличением массы.

Кислород — самый распространенный элемент в земной коре и широко представлен в морях, озерах и других водных бассейнах планеты, так же как и в атмосфере, 21% которой он составляет. Он чрезвычайно важен для биологических процессов, которые требуют воды; он необходим также для фотосинтеза воды и двуокиси углерода с помощью солнечной энергии в присутствии хлорофилла в углеродистые и кислородные соединения в тканях растений. Они накапливаются, чтобы в дальнейшем способствовать выделению энергии или в самих растениях, или в животных, поедающих растения. Кислород состоит из 6 изотопов, причем три являются радиоактивными — O^{14}, O^{15} и O^{19}, полураспад которых соответствует 76,5 *сек*, 2,1 *мин* и 29,5 *сек*. Остальные стойкие изотопы — это O^{16} — самая распространенная разновидность, O^{17} и O^{18}. Именно с этими изотопами мы будем иметь дело.

Соотношения между этими тремя изотопами кислорода, как определено в лаборатории, изменяются нормально, количество изотопа 18 почти соответствует 1 : 500 по сравнению с изотопами 16. Однако можно получить образцы кислорода, в которых это соотношение между изотопами отличается вплоть до 4—5%, т. е. от 1 части на 500 до 1,04—1,05. Юри [Urey, 1948] указал, что хотя это не очень большое отклонение, оно является результатом изменения атомного веса кислорода, как это обнаружено лабораторным путем в химических соединениях, на две единицы в четвертом знаке после запятой. Значение этого факта в том, что кислород является стандартом атомного веса, и для этой цели его атомный вес приравнивается 16,000 000. Очевидно, что наш стандарт не очень верен, если нас интересует точность до четвертого знака. Естественно, что и другие элементы также отличаются по атомным весам.

Наблюдавшиеся различия в химических свойствах молекул изотопов обнаруживают сходство с рассчитанными в газовых образцах. Такие расчеты были сделаны еще в 30-е годы XX в.

При незначительных различиях химических свойств, на которые было указано, возможно отделить изотопы химическими методами. Одним из них, применимым не только для кислорода, но также для водорода, серы, азота, углерода, лития и бора, является химический обмен. Не все химические реакции обратимы. Там, где они обратимы, соотношения обмена и равновесия непостоянны. Константа равновесия химического обмена между молекулами изотопов при химических реакциях ненамного отличается от единицы, хотя для отношения протия к дейтерию она достаточно велика ($K = 3{,}7$ при 25° С) вследствие значительного различия процентных соотношений между массами этих двух изотопов. Для кислорода в реакции

$$^1/_2CO_2^{16}\,(\text{газ}) + H_2O^{18}\,(\text{вода}) \rightleftarrows {}^1/_2CO_2^{18}\,(\text{газ}) + H_2O^{16}\,(\text{вода}),$$

посредством которой производится обогащение CO_2 изотопом O^{18}, константа равновесия (при 25° С) $K = 1{,}039$. Этим методом добивались значительного обогащения, при этом более тяжелый изотоп обычно концентрировался, как в реакции, приведенной выше, в молекуле с самым большим молекулярным весом. В 1935 г. Юри и Гриф рассчитали константы равновесия многих подобных реакций для легких элементов. Существуют и другие химические методы, например, фотохимическая сепарация, а также группа методов, которую можно было бы рассматривать как химическую, но которую некоторые ученые считают физической. Среди этих методов находятся газовая диффузия и фракционная дистилляция, примененные для изотопов кислорода, центрифугирование, термодиффузия и электроотделение.

КИСЛОРОД И ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

В 1946 г. в Высшей технической школе Цюриха, в Швейцарии, Юри прочитал лекцию об изотопах и для иллюстрации действительных различий химических свойств в противоположность теоретиче-

ской идентичности, которая, как тогда предполагали, существовала между изотопами, сослался на испарение воды из стакана [Emiliani, 1958б]. Три изотопа — O^{16}, O^{17} и O^{18} — испаряются с разной скоростью. Различия в массе приводят к тому, что пар уносит несколько большее количество самого легкого изотопа, O^{16}, т. е. «обычного» изотопа. В конечном результате оставшаяся в стакане вода постепенно обогащается более тяжелыми и редкими изотопами O^{17} и O^{18}. Юри пришел к выводу, что океаны, которые давно претерпели этот процесс, должны были бы быть богаче этими более тяжелыми изотопами, чем пресная вода. В происходившей дискуссии Ниггли отметил, что если бы в морской и пресной воде имелось бы различное отношение изотопов кислорода, то и содержащие кислород вещества, осажденные из этих вод, также показали бы эти различия. Ниггли полагал, что изотопный анализ карбонатных отложений, т. е. кораллов, известняков и т. п., мог бы помочь установить их происхождение — органогенное или хемогенное — в пресной или морской воде.

Позднее в Чикаго Юри вычислил, каковы будут различия отношений изотопов между карбонатом пресной и морской воды. Он определил, что относительное количество изотопов кислорода в карбонате будет зависеть частично от температуры воды, которая была при отложении карбоната. Это побудило его заметить: «У меня внезапно оказался в руках геологический термометр». В 1948 г. Юри писал, что «если карбонат кальция кристаллизуется медленно в воде при 0° С, то расчеты показывают, что отношение изотопов кислорода в карбонате кальция будет 1,026/500, если отношение изотопов в воде 1/500, т. е. O^{18} очень слабо концентрируется в карбонате кальция по сравнению с водой. С другой стороны, если температура равна 25° С, то изотопы кислорода концентрируются только до величины 1,022 сравнительно с 1 к 500 в воде. Это показывает, что существует незначительный температурный коэффициент для избытка изотопа O^{18} в карбонате кальция по сравнению с количеством O^{18} в воде. Действительно, величина этого различия так незначительна, что атомный вес кислорода в карбонате кальция изменится только на 0,0000007 атомной единицы при изменении температуры на 1° С. Повышение температуры от 0 до 25° С изменит атомный вес кислорода только на 0,00002 атомной единицы».

Юри пришел к выводу, что его геологический термометр обладал бы огромной инерционностью, будучи захороненным в горных породах после «регистрации температуры какой-нибудь прошедшей геологической эпохи, и затем сохранял бы ее неизменной до настоящего времени». Его довод убедителен, потому что если животное откладывает карбонат кальция в равновесии с водой, в которой оно живет, и после его смерти раковина опускается на морское дно и позже захороняется, оставаясь неизменной в течение геологического времени вплоть до наших дней, то тогда нам будет достаточно только измерить отношение изотопов кислорода в раковине для определения температуры, при которой это животное обитало. Этот вывод представляется простым, но первые исследователи столкнулись со

многими проблемами, прежде чем был достигнут успех. Однако до рассмотрения некоторых из этих проблем хочется остановиться более подробно на равновесии изотопного обмена и затем на равновесии системы карбонат — вода.

Эмилиани [Emiliani, 1955a] и другие исследователи указывали на различия свойств изотопов одного элемента, а также на то, что эти свойства обусловлены небольшими различиями молекулярных или атомных энергетических уровней. Последние также включают в себя электронные уровни, которые не зависят от масс изотопов, вращательные уровни, зависящие от моментов инерции молекул и колебательных уровней, которые также зависят от изотопных масс и влияют на нулевую точку энергии молекул. При рассмотрении изотопов элемента необходимо исследовать только колебательные уровни, потому что другие энергетические уровни незначительны при комнатной температуре (кроме для D и H). На обменное равновесие я указывал ранее.

В химических реакциях, которые являются реакциями обменного равновесия, а такие реакции часты, рассматриваемые изотопы располагаются таким образом, что свободная энергия всей системы сведена к минимуму. Можно привести пример Эмилиани [Emiliani, 1955a]. Он исследовал возможность обмена в следующей реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3,$$

в которую вовлечены два основных изотопа кислорода O^{16} и O^{18}. Существуют четыре возможности обмена, а именно:

$$CO_2^{18} + H_2O^{16} \rightleftarrows H_2CO_2^{18}O^{16};$$

$$CO_2^{16} + H_2O^{18} \rightleftarrows H_2CO_2^{16}O^{18};$$

$$CO^{16}O^{18} + H_2O^{16} \rightleftarrows H_2CO_2^{16}O^{18};$$

$$CO^{16}O^{18} + H_2O^{18} \rightleftarrows H_2CO_2^{18}O^{16}.$$

Очевидно, что в этих реакциях изотопы O^{18} и O^{16} в правой части уравнений могут вернуться или к молекуле двуокиси углерода, или к молекуле воды, причем реакции обратимы. Вероятность того, что O^{18} войдет в молекулу двуокиси углерода, равна $^1/_2$,[1] но в действительности он входит несколько чаще. Причина заключается в том, что вся энергия колебательных уровней для молекул (CO_2^{16} + + H_2O^{18}) превышает энергию молекул ($CO^{16}O^{18}$ + H_2O^{16}), в результате чего O^{18} предпочитает молекулу CO_2. Таким образом, отношение O^{18}/O^{16} в CO_2 несколько выше, чем в H_2O, когда они находятся в равновесии.

В общих чертах реакцию обмена можно представить так:

$$aXY_1 + bZY_2 \rightleftarrows aXY_2 + bZY_1,$$

---

[1] У автора эта вероятность оценена 2/1. Очевидно, опечатка. (*Прим. перев.*)

где X, Y, Z — атомы, из которых у Y — два изотопа (Y_1 и Y_2); a и b — количество вовлеченных молекул. Константа равновесия K дается по формуле:

$$K = (QXY_2)^a (QZY_1)^b / (QXY_1)^a (QZY_2)^b.$$

Также

$$K = \frac{(QXY_2/QXY_1)^a}{(QZY_2/QZY_1)^b},$$

где Q — сумма всех энергетических состояний молекулы.

Q обозначается через равенство

$$Q = \sum_i e^{-Ei/kT},$$

в котором Ei — энергия i уровня; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Из этого равенства можно сделать важное заключение о том, что поскольку Q зависит от температуры, то и константа равновесия также должна зависеть от температуры.

Известно, что для любого химического соединения с двумя возможными формами, например, XY_1 и XY_2, отношение их Q зависит не только от температуры, но также от их молекулярных весов, моментов инерции и энергетических уровней. Необходимо иметь все эти данные, прежде чем рассчитать величины K. Теперь по закону действия масс

$$K = \frac{[(XY_2)/(XY_1)]^a}{[(ZY_2)/(ZY_1)]^b},$$

и это можно рассматривать как фактор (коэффициент) обогащения для реакции. Обычно K почти равна единице, а когда она несколько больше единицы, тогда величина отношения Y_2/Y_1 молекул XY превосходит то же отношение молекул ZY, вызывая преимущественную концентрацию Y_2 в XY. Отсюда путем экспериментального подсчета количественных отношений в этих двух соединениях определяется константа равновесия, которая с повышением температуры приближается к единице. Например, для $CO_2 - H_2O$ константа изотопного равновесия $K_{(0°C)} = 1{,}045$ и $K_{(25°C)} = 1{,}039$.

РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ КАРБОНАТ — ВОДА

В наших исследованиях палеотемператур мы рассматриваем главным образом те морские ископаемые, в которых карбонат кальция был отложен в равновесии с окружающей водой. Коэффициент K выражает отношение изотопов кислорода в карбонатном ионе в целом к отношению в воде. Реакцию можно представить следующим образом:

$$^1/_3C[O^{16}]_3^{2-} + H_2O^{18} \rightleftarrows {}^1/_3C[O^{18}]_3^{2-} + H_2O^{16}.$$

Константу равновесия для этой системы изотопного равновесия можно выразить так:

$$K = \frac{(H_2O^{16})(C[O^{18}]_3^{2-})^{1/3}}{(H_2O^{18})(C[O^{16}]_3^{2-})^{1/3}} = \frac{[(C[O^{18}]_3^{2-})/(C[O^{16}]_3^{2-})]^{1/3}}{(H_2O^{18})/(H_2O^{16})}.$$

ТАБЛИЦА I

Теоретические значения K в системе равновесия карбонат — вода

Автор	K при 0° С	K при 25° С
Эпштейн [Epstein, 1951] . .	1,025	1,021
Юри и др. [Urey и др., 1951]	1,022	1,018
Торли [Thorley, 1961]	1,018	1,014

Юри [Urey и др., 1951] рассчитал константу равновесия по данным спектрометрии для свободного иона карбоната. Мак-Кри [McCrea, 1950] также рассмотрел строение решетки кристалла кальцита. К сожалению, нельзя получить абсолютно точные величины из-за отсутствия точности в некоторых спектроскопических данных. Все же можно определить несколько рядов теоретических величин для K в системе равновесия CO_3 (вода) — H_2O (жидкость). В табл. 1 приведены три предлагаемых ряда, взятых из работ Эпштейна [Epstein, 1951], Юри и др. [Urey и др., 1951] и Торли [Thorley, 1961].

ТАБЛИЦА II

Температурный коэффициент K

Автор	$\frac{\Delta K}{\Delta T}$/°С
Эпштейн [Epstein, 1951]	0,000196
Юри и др. [Urey и др., 1951]	0,000176
Торли [Thorley, 1961]	0,000152

Несмотря на отклонения в этих значениях, очевидно, что существует определенный температурный коэффициент K. В табл. II приведены для него три значения.

Для океанов, где низка концентрация карбоната, изменение константы равновесия практически будет обусловлено только изменением отношения O^{18}/O^{16} карбоната. Следовательно, используя организмы, которые отмечались ранее, т. е. те, которые отложили свои карбонатные раковины в изотопном равновесии с окружающей водой [1], можно было бы измерить температуру, при которой они обитали, путем определения отношения O^{18}/O^{16} в CO_2, извлеченного из $CaCO_3$ их раковин, с точностью от 0,015 до 0,02%. Очевидно, что такая точность была бы допустимым минимумом, поскольку она представляла бы измерение температуры до 1° С. Практически желательна бо̀льшая точность, и иногда ее можно достигнуть. В таком случае температуры могут быть прочитаны в пределах до 0,5° С, хотя это достигается с трудом.

Ученые, которые впервые занялись этими исследованиями, столкнулись с рядом проблем, когда подошли к применению теоре-

[1] Эти организмы подробно рассмотрены в следующей главе.

тических основ для конкретного определения палеотемператур. Юри и др. [Urey и др., 1951] рассчитали, наблюдая за явлениями простой диффузии иона кальция, что для 1 *мм* кристалла кальцита при 20° С примерно 96% первоначальной температурной записи сохранилось бы 700 млн. лет. Конечно, это более продолжительный отрезок времени, чем тот, который прошел с начала кембрия, и поэтому казалось, что карбонатный термометр должен доказать свою пригодность для большей части, если не для всех ископаемых организмов.

В отложениях докембрия было найдено сравнительно немного ископаемых. Однако возникают некоторые проблемы, связанные с отбором организмов, которые будут рассмотрены в следующей главе. Пришлось преодолеть три других главных препятствия, прежде чем кислородный метод стал пригоден для решения геологических и палеоклиматических вопросов. Кратко опишу их здесь, так как подробное рассмотрение отложено до соответствующих глав книги.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Идея о карбонатном термометре возникла у Юри еще в 1947 г., но прошло четыре года, прежде чем была изобретена соответствующая аппаратура для измерения палеотемператур.

Во-первых, необходимо было настолько повысить точность существующих в то время масс-спектрометров, чтобы их можно было использовать для измерения разницы количественных отношений, соответствующей температурным различиям в 1° С или менее. Это была трудная задача, так как прежние спектрометры были пригодны для измерения разницы только в 0,2% в отношении O^{18}/O^{16} карбоната, что соответствует разнице температуры около 10° С, т. е. несколько сходно с различием арктического и умеренного климата.

Следующей проблемой, которую Юри назвал «самой трудной химической проблемой, которая когда-либо стояла передо мной», было создание эмпирической температурной шкалы, с помощью которой он и его коллеги могли бы проверить и дополнить теоретические расчеты, сделанные ранее. Для ее решения ученым была оказана помощь Скрипсовским институтом океанографии (Ла Хойя, Калифорния), где К. Хьюббс устроил экспериментальные водоемы и собирал материал; лабораторией океанографии Вашингтонского университета (бухта Фрайди, Вашингтон), где консультировали Т. Томпсон, Е. Свэн и К. Бэрнес, и морской станцией Гопкинса, где находился под наблюдением Р. Болина один из экспериментальных водоемов (Тихоокеанское побережье, Калифорния).

В-третьих, Юри и его коллегам необходимо было извлечь двуокись углерода из карбоната кальция таким образом, чтобы масс-спектрометр анализировал именно полученный газ. Эта проблема была решена Мак-Кри [McCrea, 1950]; его работа будет подробно рассмотрена позднее. К осени 1950 г. все названные проблемы были

решены и Юри вместе с Лоуэнштамом, Эпштейном и Маккинни смогли выполнить свои первые анализы на ископаемом материале [Urey и др., 1951]. Для исследований были выбраны (по причинам, рассмотренным в гл. 3) представители вымерших головоногих моллюсков (белемниты), возможно, являющиеся родственными современным кальмарам. Исследованный экземпляр белемнита был отобран К. С. Смитом из юрских отложений на о. Скай у западного побережья Шотландии. Таким образом, он обитал в теплых неглубоких морях около 140—150 млн. лет тому назад, и данные, которые удалось по нему получить, стимулировали проведение обширных исследований в последующие годы. Эти данные будут подробно рассмотрены позднее.

ОТБОР ОБРАЗЦОВ СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ ОРГАНИЗМОВ

В природе иногда можно найти животных и растения, для которых изотопный состав входящих в них элементов не находится в равновесии с таковым же окружающей среды. Нир и Галбренсон [Nier, Gulbranson, 1939] нашли, что изотоп C^{13} присутствует в органическом веществе в меньшем количестве, чем в карбонатах. Такие первоначальные данные тормозили исследования палеотемператур, так как оставался нерешенным вопрос, происходит ли осаждение карбонатов кальция животными или растениями с сохранением изотопного равновесия кислорода карбонатов и воды, из которой произошло выделение этих карбонатов, или без сохранения такого равновесия.

Теоретически близкое к равновесному осаждение должно было иметь место во многих случаях, так как осажденный карбонат кальция постоянно омывается водой и, следовательно, в процессе осаждения мог происходить обмен изотопами кислорода между карбонатом и водой. Однако очевидно, что могли иметь место и другие способы отложения карбоната кальция, например, включения в карбонат кислорода органического происхождения; в таком случае равновесия с омывающей водой не могло быть.

При таком механизме обнаружился бы, по определению Юри и др. [Urey и др., 1951], биогенный эффект. Известно, что некоторые животные организмы проявляют такой эффект, но, к счастью, для исследований палеотемператур существуют и такие животные организмы, у которых этот эффект отсутствует. Биогенный эффект легко определить у живущих в настоящее время организмов. Однако большую часть материала, используемого при исследованиях климата методом изучения изотопного состава кислорода, представляют ископаемые, иногда принадлежащие к таксономическим группам, вымершим к настоящему времени. В этом случае следует применить другой метод. Позднее я рассмотрю его подробнее, сейчас же я хочу указать, что лучшим признаком отсутствия биогенного эффекта служит близкое сходство уравнений температурной конверсии, полученных для неорганических и некоторых органических карбонатов.

Уравнение для неорганических карбонатов резко отличается от уравнения, полученного для организмов, которые отложили $CaCO_3$ при отсутствии равновесия с окружающей водой, т. е. тех, которые обнаруживают биогенный эффект. Вся проблема равновесия была рассмотрена группой Юри, которая решила, что ответ на все вопросы может быть получен только посредством эксперимента [Urey и др., 1951]. Эта группа также исследовала возможность использования

животных, которые отлагают $Ca_3(PO_4)_2$. Необходимость исследования $Ca_3(PO_4)_2$ объясняется тем, что нам неизвестен изотопный состав кислорода палеоокеанов и, комбинируя шкалу CO_3^{2-} со шкалой PO_4^{3-}, можно было бы исключить фактор фазы воды, столь важный в шкале CO_3^{2-} (см. стр. 83). Вероятно, ошибочным было тогда предположение, что ион PO_4^{3-} не обменивает свой кислород с водой, в которой он растворяется, из этого заключили, что, возможно, кислород фосфата, осажденного животными, обычно не находится в равновесии с окружающей средой. Однако фосфат может быть приведен в равновесие с водой посредством многих биохимических реакций, в которые он вовлекается. Коэн [Urey и др., 1951] установила факты экзиматического гидролиза фосфорных эфиров, при котором нарушается связь кислорода с фосфором, наводящая на мысль о том, что равновесие между водой и фосфатом в теле животных можно установить с помощью этого механизма. Я вернусь к этому вопросу, когда будет рассматриваться фосфатный термометр, потенциально ценный инструмент при определении неизвестного изотопного состава океанов прошлого, что облегчит получение абсолютных палеотемператур по сравнению с относительными, которые получаются у нас при анализах ископаемых. Изотопный состав не очень важен в некоторых частях геологического разреза и в ряде районов (по причинам, указанным на стр. 12 и позднее в разделе об истории морской воды на стр. 93 и последующих).

Однако, когда анализируется материал из пресных или солоноватых бассейнов или из ледниковых отложений, изотопный состав палеоокеанов приобретает очень важное значение, так как известно, что при таких условиях изотопный состав воды показывает заметные колебания.

Поскольку я рассматриваю химические составы твердых частей организмов, то следует добавить несколько слов о сульфате и кремнеземе. Подобно тому, как мы смогли исключить неопределенность в отношении воды путем комбинации карбоната с фосфатом, это же возможно было также сделать путем применения сульфатного термометра вместе с карбонатным. Равновесие сульфат — вода следующее:

$$H_2O_1^{18} + {}^1/_4S[O^{16}]_4^{2-} \rightleftarrows H_2O_1^{16} + {}^1/_4S[O^{18}]_4^{2-}.$$

Константа равновесия

$$K = \frac{[(S[O^{18}]_4^{2-})/(S[O^{16}]_4^{2-})]^{1/4}}{(H_2O_1^{18})/(H_2O_1^{16})},$$

где $K_{(0°C)} = 1{,}0104$; $K_{(25°C)} = 1{,}0087$ и $\Delta K = 0{,}000068/°C$.

К сожалению, в скелетах животных редко, если вообще это имеет место, отлагаются сульфаты [1].

---

[1] Как показано в табл. III, представляющей также другие зоологические типы и минералы, слагающие их скелеты, Protozoa является единственным типом, использующим сульфат в форме целестина для построения скелета.

Кремнезем SiO_2 часто отлагается животными и растениями в виде водного кремнезема, что, конечно, нежелательно, так как при таком отложении может легко измениться пропорция между водой и кремнеземом. Вследствие этого может измениться и относительное содержание изотопов кислорода.

Представляется очевидным, что из четырех возможных термометров (карбонатного, фосфатного, сульфатного и силикатного), которые теоретически можно было бы использовать в природе, в действительности только первые два оказываются пригодными для применения. Карбонатный термометр создан более десяти лет назад, и с его помощью проведено много тысяч определений. Положение, создавшееся в результате использования фосфатного термометра, будет подробно рассмотрено ниже.

Приведенные выше соображения показывают, что при отборе образцов, используемых в карбонатной термометрии, возможно, важнее всего установить, была ли данная раковина отложена в равновесии с окружающей водой. Ответ на этот вопрос может быть получен на основании определения (относительных) содержаний изотопов кислорода (в раковине и в окружающей ее воде). Если полученные температуры не выходят за пределы интервала температур, которые Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1954] назвали «приемлемыми» (0—30° С), предположение, что анализированные образцы действительно образовались при равновесных условиях, можно считать обоснованным.

ТАБЛИЦА III

Минералы, слагающие скелеты различных организмов, по Лоуэнштаму [Lowenstam, 1963]

Ископаемые организмы	Кальцит	Арагонит	Арагонит и кальцит	Опал	Гидроксилапатит	Неопределенный минерал	+ кальцит	Аморфное железо	Гетит	Магнетит	Целестин
Mollusca	+	+	+	?		+		+	+	+	
Protozoa	+	+		+				+			+
Arthropoda	+	+	+			+	+				
Algae	+	+		+							
Porifera	+		?	+							
Chordata		+			+						
Brachiopoda	+				+						
Annelida	+	+	+								
Coelenterata	+	+	+								
Polyzoa	+	+	+								
Hemichordata		+									
Echinodermata	+										

Почти так же важен второй критерий: сохранила ли раковина неизменным свой (минеральный) состав в течение геологического времени. Он может измениться в результате различных обстоятельств,

например, известняк может перейти в доломит. В таком случае нельзя ожидать удовлетворительной «записи» первоначального содержания изотопов, так как между растворенным карбонатом и водой, в которой он растворен, происходил бы (изотопный) обмен, а позднее карбонат переотложился бы с изотопным составом, частично зависящим от изотопного состава воды, из которой произошло переотложение.

В качестве второго примера можно привести превращение арагонита в кальцит. Арагонит представляет собой термодинамически нестойкую кристаллическую форму карбоната кальция и обычно довольно быстро разрушается, образуя стойкий кальцит. Если при этой кристаллизации [1] обмен невозможен, может сохраниться первоначальная «запись». К сожалению, мы никогда не можем быть уверены в этом, в особенности в случае ископаемых форм. Поэтому обычно избегают пользоваться организмами, в которых твердые части сложены из арагонита. Там, где встречаются слои арагонита, иногда возможно удалить их (путем вытачивания) с помощью зубного бора. Современные организмы можно использовать даже, если они стали полностью арагонитовыми (см. табл. XII), так как в этом случае переход арагонита в кальцит очевиден.

Вопрос об ископаемых очень важен, так как исключение арагонитовых форм сводится к устранению большого числа образцов, но, по-видимому, этот путь является единственно надежным. Иногда преимущественно арагонитовые формы, такие как широко распространенные в мезозое аммониты, имеют пригодные (для исследований) кальцитовые части скелета (в данном случае, их аптихи, см. ниже). Разрушение температурной «записи» может происходить другим путем — вследствие диффузии через твердое вещество. Микроскопическое исследование раковин показывает, что хотя последние внешне кажутся компактными, в действительности они состоят из очень мелких кристаллов и через них могут проходить каналы. Юри и др. [Urey и др., 1951] указали, что поэтому вопрос о диффузии связан скорее с мелкими элементами структуры раковины, чем с ее общими размерами. В течение геологического времени вода, вероятно, просочилась бы сквозь раковину путем гидродинамического тока или же вследствие диффузии через жидкость. Это приводило бы изотопный состав воды внутри раковины к изотопному составу окружающей ее воды.

---

[1] Хотя большая часть первоначально арагонитовых ископаемых форм претерпевает перекристаллизацию в течение геологического времени, некоторые из них остаются неизменными и могут сохранить температурную «запись». В настоящее время распространение ископаемых форм, сохранивших первоначальные арагонитовые раковины, прослеживается до раннекаменноугольного периода. Хеллам и О'Хара [Hallam, O'Hara, 1962] зафиксировали в нижнем карбоне раковины гониатитов и прямые раковины наутилусов, состоящие из арагонита, а также раковины зигоплеуридных (семейство каменноугольных гастропод) гастропод, содержащие кальцит и арагонит; эти раковины найдены в Шотландии. Ни о каких анализах O^{18}/O^{16} подобного материала до сих пор не сообщалось.

Детальное рассмотрение этих вопросов ставит очень сложные проблемы. Юри и др. [Urey и др., 1951] приняли в качестве исходных следующие два условия.

1) Состав поверхностного слоя кристалла соответствует тому, который требуется для равновесия с окружающей водой, и остается таким в течение процесса диффузии.

2. Первоначально состав кристалла отличался от состава, находящегося в равновесии с водой, в которую кристалл был погружен в период формирования раковины. Первоначальный состав изменяется в соответствии с законами диффузии при некоторой постоянной температуре. При этих предположениях можно вычислить зависимость, связывающую размеры кристалла, время и коэффициент диффузии с конечным составом раковины. Отношение избыточной средней концентрации к равновесной с окружающей водой (при условии, что коэффициент диффузии один и тот же во всех направлениях) будет иметь следующий вид:

ТАБЛИЦА IV

Величины отношений $\frac{Q}{Q_0}$ для различных значений $\frac{D\pi^2 t}{l^2}$

$a=\frac{D\pi^2 t}{l^2}$	$\frac{Q}{Q_0}$
0,1	0,461
0,05	0,590
0,01	0,795
0,005	0,854
0,001	0,915
0,0001	0,964
0,00001	0,972

$$\frac{Q}{Q_0}=\frac{512}{\pi^6}\left[\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}e^{-a(2m+1)^2}\right]^2,$$

$$a=\frac{D\pi^2 t}{l^2};$$

где D — коэффициент диффузии; t — время; l — длина ребра куба. Если задаться условием, что кристалл сохраняет свой первоначальный изотопный состав в пределах нескольких произвольно заданных процентов, значение $\frac{D\pi^2 t}{l^2}$ может быть оценено из этого уравнения.

Если для разных осей брать различные значения D, результаты будут такими же, как если бы брались отрезки различной длины в направлении, параллельном одной из осей, и в двух направлениях, перпендикулярных к ней.

В табл. IV приведены вычисленные Монтэ (L. G. Montet) величины $\frac{Q}{Q_0}$ для различных значений a.

Если ток переносится ионами, коэффициент диффузии может быть вычислен из электропроводности. Еще в 1923 г. Иоффе пришел к выводу, что только ионы кальция переносят ток, однако можно предположить, что в действительности ионы карбоната также переносят некоторую долю δ тока. Коэффициент диффузии карбонатного

иона может быть вычислен по удельному сопротивлению кальцита из уравнения

$$D = \frac{RT\sigma}{n^2F^2C\rho},$$

где n — валентность иона (2—); F — число Фарадея 9650,1 СГСМ; C — число грамм-молекул ионов карбоната в 1 *см*^{3}; ρ — удельное сопротивление в абсолютных единицах; σ — неизвестная доля проводимости, обусловленная карбонатом и принятая здесь равной 0,01, по данным Юри и др. [Urey и др., 1951]. Если ρ дано в омах, то это выражение должно быть умножено на 10^{-9}.

В табл. V приведены удельные сопротивления кальцита по измерениям Кюри [Curie, 1889] и вычисленные по этим данным Юри и др. [Urey и др., 1951] коэффициенты диффузии.

ТАБЛИЦА V

Измеренные удельные сопротивления кальцита и вычисленные коэффициенты диффузии

Направление	t° C	ρ [Curie, 1889]	$D_{CO_3^{2-}}$ [Urey и др., 1951]
Параллельно оси	20	$5{,}5 \cdot 10^{14}$	$4{,}4 \cdot 10^{-23}$
	100	$5 \cdot 10^{11}$	$4{,}8 \cdot 10^{-20}$
	160	$3 \cdot 10^{10}$	$8{,}1 \cdot 10^{-19}$
Перпендикулярно к оси	15	$9{,}5 \cdot 10^{15}$	$2{,}5 \cdot 10^{-24}$
	100	$2{,}4 \cdot 10^{12}$	$1{,}0 \cdot 10^{-20}$
	150	$1{,}3 \cdot 10^{11}$	$1{,}9 \cdot 10^{-19}$

Если взять два первых значения D CO_3^{2-} из табл. V, можно оценить время, необходимое для того, чтобы диффузия уничтожила первоначальную «запись». В предыдущей главе был приведен следующий пример из работы Юри и др. [Urey и др., 1951]; при 20° С кристалл размером в 1 *мм* сохранит в течение $7 \cdot 10^8$ лет ($2{,}3 \cdot 10^{15}$ *сек*) 96,4% первоначальной концентрации изотопов кислорода относительно концентрации, равновесной с окружающей средой. Юри рассчитал также, что при 100° С «запись» в кристалле сохраняется только в течение $6{,}4 \cdot 10^4$ *лет* ($2{,}1 \cdot 10^{11}$ *сек*). Он отметил, что кристаллы этого размера не утеряют в результате диффузии свои температурные «записи» в течение достаточно долгого времени, чтобы эти «записи» представляли значительный интерес, и добавил, что коэффициенты диффузии в действительности могут быть меньше приведенных в таблице. В качестве примера Юри привел раковину со скоростью роста приблизительно 1 *см* в год или $3 \cdot 10^{-3}$ *см* в день.

Для простоты он предположил, что изменение содержания O^{18} со временем, обусловленное суточными колебаниями температуры,

меняется по закону косинуса. Тогда уравнение диффузии будет иметь вид:

$$C = e^{-D\pi^2 t/l^2} \cos \pi x/l,$$

где средняя концентрация принимается равной нулю.

Если может быть обнаружена разница концентраций, в два раза меньшая, чем первоначальная разность между максимальной и минимальной (т. е. при $x = 0$ и при $x = 1$) концентрациями (O^{18}), то получим:

$$\ln 2 = D\pi^2 t/l^2,$$

подставляя $D = 4{,}4 \cdot 10^{-23}$ и $l = 3 \cdot 10^{-3}$, получим время (необходимое для уменьшения первоначальной концентрации O^{18}/O^{16} в результате диффузии) в пятьсот миллиардов лет. Если мы зададимся значением 0,75 для первоначальной разницы, то необходимое (для нее) время составит 50 млн. лет. Таким образом, по расчетам Юри, могут частично сохраниться даже суточные колебания температуры.

Следует обсудить еще один важный вопрос — об изотопном составе океанических вод и его постоянстве (или непостоянстве) в продолжение геологического времени. Первоначально исследователи, работавшие в Чикаго, предполагали, что изотопный состав океанов остается постоянным, т. е. что все океаны имели (в течение геологического времени) одно и то же отношение O^{18}/O^{16}. Однако Юри и др. [Urey и др., 1951] указали несколько путей, по которым это отношение могло изменяться как в современных, так и в палеоокеанах. По их мнению, подобное изменение могло быть вызвано тем, что выветриванию подвергались изверженные породы одного изотопного состава, а в результате образовывались осадочные породы другого состава. При высоких температурах изотопный состав химических веществ должен быть одним и тем же или, по крайней мере, различия должны быть гораздо меньше, чем при более низких температурах. Это верно также для воды и для силикатов.

Вычисления Юри показывают, что O^{18} концентрируется предпочтительнее в твердых фазах, а не в воде, и можно полагать, что это будет справедливо и по отношению к силикатным породам. Таким образом, изотоп O^{18} должен войти в осадочные породы, и его концентрация в океанах со временем должна уменьшаться. Юри предположил, что отношение концентраций изотопов кислорода в воде и силикатах такое же, как у сульфатов и воды при 25° С, а именно 1,016, и если на каждые 1000 *г* воды приходится 600 *г* породы, то отношение изотопов кислорода в воде должно измениться на 0,38%.

Берчи [Baertschi, 1950] показал, что существует различие между океанической водой и базальтом о. Диско (Гренландия)

(содержащим самородное никелевое железо), а также другими изверженными и осадочными породами.

Можно предположить, что карбонатное равновесие установилось еще в ранние периоды истории земли. По мнению Юри, с тех пор, вероятно, не происходило изменения содержания изотопа O^{18}. Он считал, что это положение существовало с позднего докембрия.

Исследование, проведенное Эпштейном и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] в институте Энрико Ферми, убедительно показало, что в поверхностных морских водах, имеющих пределы солености 29—40%, изменение содержания O^{18} превышает 0,6%.

Талые воды из холодных районов создают низкую соленость, и с поверхностных морских вод, смешанных с талыми водами, были получены низкие значения O^{18}/O^{16}. Этот вопрос, в особенности его значение при исследовании мезозоя, а также для установления SMOW (стандартной океанической воды) [Craig, 1961], будет рассмотрен позднее. Однако здесь следует отметить, что изотопный состав океанов, по-видимому, изменяется с соленостью по линейному закону, по крайней мере, в поверхностных водах, а это означает, что если бы не вносилась поправка, то наши высокие температуры были бы определены с занижением, а низкие — с завышением. При исследованиях ледникового периода вносились поправки.

Следующим вопросом, подлежащим исследованию, является вопрос о кислороде в атмосфере; у него более высокое содержание изотопа O^{18}, чем в морской и пресной воде (около 2%). Все животные потребляют атмосферный кислород и, следовательно, вырабатывают воду, которая содержит повышенную концентрацию O^{18}. В отношении морских животных можно с уверенностью предположить, что поскольку они имеют жабры и обменивают воду между морем и потоком собственной крови, то, несмотря на окислительные процессы, протекающие в их теле, состав воды в последних будет очень близок к составу морской воды. Морские животные, дышащие воздухом, как и наземные животные, менее надежны для исследований, так как атмосферный кислород имеет более высокое содержание изотопа O^{18}. Наземные животные пьют пресную воду с пониженным содержанием изотопа O^{18}. а морские поглощают пищу, содержащую очень большие количества воды того же состава, что и морская вода. По всем этим причинам для изотопного анализа нельзя использовать ни морских животных, дышащих воздухом, ни наземных животных.

Следовательно, очевидно, что когда проводятся определения отношения O^{18}/O^{16} на современном материале, то не следует пользоваться такими животными, а только морскими организмами с твердыми карбонатными скелетными частями, образованными в равновесии с окружающей их водой. Арагонитовые раковины возможно использовать лишь в тех случаях, когда они не подверглись перекристаллизации. Эти соображения относятся также к ископаемым за исключением того, что состояние равновесия определяется частично в связи с состоянием сохранности ископаемого. Лучше всего это можно объяснить путем рассмотрения ископаемой группы, которая

до сих пор наиболее широко использовалась при определении палеотемператур и которую Юри и др. [Urey и др., 1951] использовали в своей классической работе.

BELEMNOIDEA

Белемнитиды — группа вымерших животных, относящихся к одному из самых больших типов животного царства — типу моллюсков. Эта группа беспозвоночных обладает двусторонне-симметричным несегментированным телом, покрытым мантией, которая выделяет известковую раковину. Белемнитиды относятся к классу Cephalopoda, включающему в себя формы с хорошо обособленной головой, развитыми глазами и хитиновыми челюстями. Нога у головоногих моллюсков видоизменена в воронкообразный двигательный орган. Они обладают внешней или внутренней раковиной, иногда полностью редуцирующейся.

Головоногие разделены на несколько подклассов, из которых наиболее важными являются Ammonoidea (аммониты)

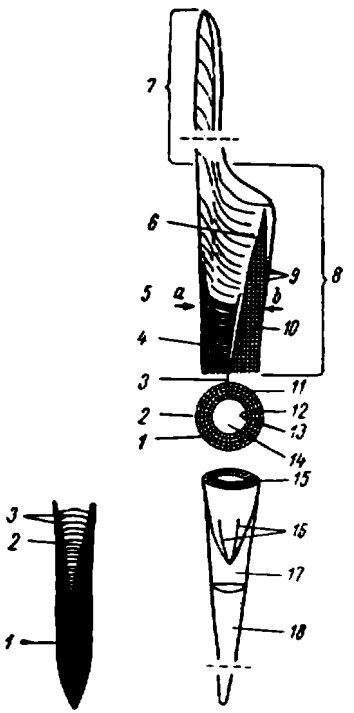


Рис. 1. Структура белемнита [по Муру и др., 1952] *Invertebrate fossils.*

Belemnitella: *1* — ростр; *2* — фрагмокон; *3* — септы; *Megateuthis*: *1* — ростр; *2* — поперечное сечение по линии *a—b*; *3* — апикальная линия; *4* — внутреннее строение ростра; *5* — местоположение сечения *a — b*; *6* — сифон; *7* — проостракум; *8* — фрагмокон; *9* — кристаллы кальцита; *10* — темные слои ростра; *11* — светлый слой ростра; *12* — темный слой ростра; *13* — сифон; *14* — фрагмокон; *15* — ростр; *16* — бороздки; *17* — эпиростр отрезан, чтобы показать связь с ростром; *18* — цельный эпиростр.

и Dibranchiata (двужаберные). У представителей подкласса двужаберных раковина либо внутренняя, либо вовсе отсутствует. Подкласс делят на четыре отряда, один из которых Belemnoidea.

На рис. 1 детально изображен представитель отряда — юрский род *Megateuthis*. Показаны два главных структурных элемента, из которых состоит скелет белемнитов — фрагмокон и ростр. На рисунке приведен также продольный разрез ростра мелового рода *Belemnitella*, подчеркивающий эти основные элементы скелета.

ФРАГМОКОН

Фрагмокон разделен на камеры и обычно имеет форму удлиненного (вытянутого) прямого конуса, как у представителей рода *Megateuthis*, описание которого приводится ниже.

Фрагмокон разделен на воздушные камеры посредством перегородок (септ), изогнутых назад в форме часового стекла. Воздушные камеры соединяются друг с другом сифоном, с помощью которого в них поддерживается и регулируется давление газа. Дорсальная часть фрагмокона выдается далеко за последнюю септу в виде листовидной пластинки, называемой проостракумом. Проостракум служил для прикрепления мускулов и, возможно, для защиты животного.

Как фрагмокон, так и проостракум исключительно хрупки и поэтому обычно не сохраняются. Если же они и сохраняются, их часто находят смятыми в результате уплотнения вмещающих пород. Во всяком случае, они не используются для определения палеотемператур из-за большого содержания органики и арагонита и их исключительной редкости.

РОСТР

Ростр несомненно является наиболее массивной частью скелета белемнитов, не имеющей эквивалента у раковин аммонитов. Это лучше всего сохраняющаяся часть раковины, и классификация группы основана на различиях формы ростров. У рода *Megateuthis* ростр субцилиндрической формы с заостряющейся на конус апикальной частью. В передней части верхние две трети длины взрослого ростра занимает глубокая, так называемая альвеолярная полость, в которой располагался фрагмокон. От вершины альвеолы до острия ростра через всю его длину проходит тонкая светлая полоса — апикальная или осевая линия. У ростров рассматриваемого рода она расположена центрально, хотя у представителей других родов осевая линия может быть эксцентричной. На поверхности ростров рода *Megateuthis* развиты продольные бороздки, расположенные в апикальной части.

В некоторых случаях на заднем конце ростра имеет место явление нарастания эпиростра, представляющего собой длинное трубковидное образование. Эпиростр примыкает своей полостью к заднему концу ростра точно так же, как ростр — к фрагмокону. Однако эпиростр беден кальцитом и поэтому не представляет для нас дальнейшего интереса.

Очень важен химический состав ростров белемнитов. Ростр сложен кристаллами кальцита, ориентированными перпендикулярно к его поверхности, и концентрическими оболочками из темных, обогащенных органикой слоев, чередующихся со светлыми слоями почти чистого кальцита (на поперечном разрезе ростра они напоминают годичные кольца дерева). Юри и его сотрудники [Urey и др., 1951] выразили мнение, что из всех карбонатных раковин структура ростров является наиболее подходящей для сохранения «записей» первичного изотопного состава. Как они указали, ростры белемнитов отличаются очень плотной структурой с кристаллами кальцита, видными невооруженным глазом и настолько плотно примыкающими друг к другу, что образцы обычно сохраняют прозрачность, поскольку в них не возникает внутренних отражений.

Исходный ростр белемнита, использованный Юри, был, вероятно, юрского, возможно, оксфордского возраста. Неопределенная видовая принадлежность ростра не позволяет точно судить об этом. Исследованный ростр диаметром приблизительно 2,5 *см* был коричневатым и прозрачным с хорошо выраженными кольцами нарастания.

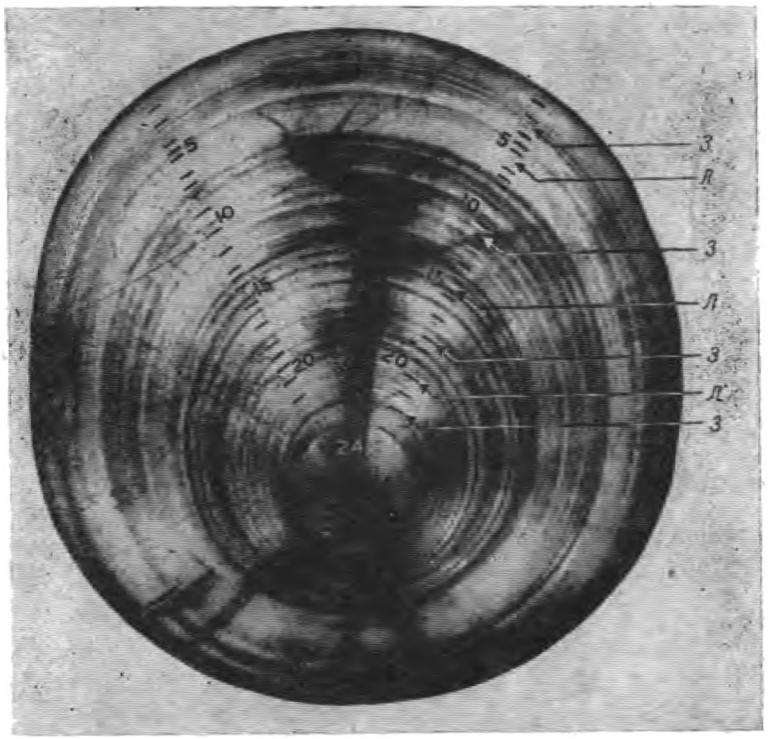


Рис. 2. Поперечное сечение юрского белемнита (исходный ростр Юри).

Видны линии роста, следуя которым с левой и правой сторон диска отбирались пробы карбоната (*З* — зима; *Л* — лето). Темные участки для анализа не использовались, так как они, по-видимому, претерпели изменение [по Юри и др., 1951].

Из ростра был вырезан плоский диск толщиной примерно 3 *мм*, отполирован и сфотографирован в проходящем свете (рис. 2). На фотографии можно наблюдать темные участки, которые, по-видимому, указывают на вторичные изменения в ростре. Юри и его группа тщательно избегали анализировать пробы с этих участков. Результаты, полученные ими по этому образцу, будут рассмотрены позднее, после описания химической техники и масс-спектрометрических методов, применявшихся при палеотемпературном анализе. Так же

как и белемнитиды, для палеотемпературных определений можно использовать и другие группы ископаемых организмов. Вопрос о применении некоторых из них кратко рассматривается ниже.

ДРУГИЕ ИСКОПАЕМЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Юри и др. [Urey и др., 1951] отмечают, что по предположению некоторых палеонтологов различные виды рода *Inoceramus* можно было бы использовать при исследовании отношения O^{18}/O^{16}. Этот род является меловым по возрасту и принадлежит к семейству Pernidae, представителю класса двустворчатых, или пластинчатожаберных моллюсков. Двустворчатые отличаются от головоногих моллюсков, к которым принадлежат белемниты, отсутствием головы и обычно двусторонне-симметричной раковиной. Раковины иноцерамов обычно непрозрачные, но Юри считал, что они сложены крупными кристаллами кальцита. Во вмещающих породах обычно можно обнаружить крупнокристаллический внешний слой раковины иноцерамов, так как внутренний арагонитовый слой из-за растворения не сохраняется. В более поздней работе Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1954] использовали раковины иноцерамов для своих исследований.

Использовались и другие представители различных родов пелеципод, например *Ostrea*. В раковинах устриц плотные слои чередуются с пористыми слоями. Пористые слои часто содержат выделения вторичного кальцита, который, конечно, невозможно удалить. Следовательно, определения температур, полученные по устрицам, менее надежны, чем те, которые определены по белемнитам и иноцерамам.

Как мы увидим позднее, Эпштейн и др. [Epstein и др., 1951; 1953] установили температурные шкалы путем использования пелеципод, брахиопод и гастропод. Гастроподы относятся к классу моллюсков, для которого характерно наличие асимметричного мягкого тела, находящегося в спирально закрученной раковине, обособленной головы, широкой плоской ноги. Брахиоподы относятся к другому типу, таксономически равному по рангу моллюскам, но более малочисленному. Брахиоподы — двусторонне-симметричные животные с неравностворчатыми раковинами, снабженными аппаратом для собирания пищи, называемым лофофором. Все брахиоподы в отличие от моллюсков — морские животные. Их раковины, по крайней мере у более высокоорганизованных замковых брахиопод, состоят как из кальцита, так и $Ca_3(PO_4)_2$, что имеет очень важное значение. Фактически, по мнению Лоуэнштама [Lowenstam, 1963], биосинтез фосфатных минералов как материала, укрепляющего скелет, был довольно широко распространенным явлением в ранние геологические периоды. В более поздние эпохи процесс сократился и имел место лишь у более высокоразвитых структурных типов. Бо́льшая часть организмов, обильно выделяющих фосфаты, принадлежала к прикрепленному бентосу, но формы, не выделявшие фосфат на

ранней стадии развития, почти все становились частью подвижного бентоса и развивались преимущественно в нектонные организмы, впоследствии объединявшиеся с другими формами.

Кишечнополостные и иглокожие для определения палеотемператур не применялись; однако возможно, что для палеотемпературного анализа могут быть использованы морские ежи. В их скелетном аппарате имеются оптически совершенные, обычно большие кристаллы кальцита.

Определения температуры, полученные Лонгинелли и Тольятти [Longinelli, Tongliatti, 1962] по ежам *Echinarachnus parma* из района Большой Банки у Ньюфаундленда с глубины 40 фатом [1], вполне согласуются с определениями температур, полученными по ассоциирующимся с ними современными моллюсками. Эти авторы полагают, что $CaCO_3$ был отложен здесь морскими ежами в изотопном равновесии с окружающей водой.

Другой группой животных, которую можно использовать для определения палеотемператур, являются фораминиферы. Они обычно очень малы, поистине микроскопичны, со средним диаметром раковины менее 1 *мм*. Большинство фораминифер имеют известковую раковину. Особая важность фораминифер заключается в том, что их можно в обилии извлекать из колонок грунта, в которых представители других групп ископаемых оказываются редко.

В последние годы Боуэн и Фонте [Bowen, Fontes, 1963] установили, что такую группу головоногих моллюсков, как аммоноидеи, несмотря на их арагонитовые и обычно перекристаллизованные раковины, можно использовать для определения палеотемператур. Метод, предложенный этими исследователями, заключается в использовании не раковины, а аптихов. Таксономическая принадлежность изученных нами аптихов была установлена Дюрандом-Дельга из Сорбонны (Париж) и Газировским (сотрудником нефтяной компании в Кракове). Аптихи состоят из двух кальцитовых пластин, использовавшихся в качестве крышечек.

Летом 1962 г. совместно с Фонте автор собрал приблизительно 500 таких крышечек в Деволюе, около Вейне в Высоких Альпах Франции. Вместе с аптихами из тех же горизонтов, в стратиграфическом диапазоне от берриаса (нижний мел) до альба (средний мел), было отобрано также около 50 ростров белемнитов. Весьма интересно, что палеотемпературы, определенные по аптихам, попадают в пределы тех же величин, что и температуры, зарегистрированные по белемнитам. Хотя у нас нет пока твердой уверенности, что это действительно так, предварительные результаты, опубликованные в 1963 г., указывают на справедливость этого в отношении отобранных образцов. По данному вопросу ведутся в настоящее время дополнительные исследования.

Если аптихи всегда дают показания температуры, равные или близкие к температурам, зарегистрированным по встреченным

---

[1] 1 фатом равен 1,83 *м*. (*Прим. перев.*)

с ними совместно белемнитам, то это большой успех, потому что до настоящего времени температуры, определенные по белемнитам, всегда были ниже температур, установленных по другим группам ископаемых. Этого нельзя сказать только по отношению к аптихам. У нас есть основания полагать, что температуры, определенные по белемнитам, ближе к абсолютным значениям температур, чем температуры, установленные по любым другим группам ископаемых организмов. Следовательно, если результаты нашей предварительной работы подтвердятся данными анализов, проводящимися сейчас, то исчерпывающие данные по температурам можно будет получать по аптихам. Аптихи, по крайней мере в Деволюе, более многочисленны, чем белемниты, и, вероятно, такая картина наблюдается повсеместно. Я предполагаю, что иногда аптихи ошибочно принимают за обломки брахиопод и т. п. и поэтому их часто пропускают. Большую возможность их использования дает нам новый мощный «инструмент» для определения палеотемператур, не уступающий по точности белемнитам, но гораздо более широко применимый.

Следует остановиться на геологических диапазонах распространения различных рассмотренных групп с тем, чтобы можно было увидеть потенциальные возможности их применения. Белемниты появляются в перми и встречаются вплоть до эоцена. Однако наиболее многочисленны они в мезозое. Мезозойские ростры чаще всего используются для палеоклиматических исследований. Пелециподы известны с ордовика до настоящего времени. Гастроподы и брахиоподы с кембрия до настоящего времени, морские ежи — с ордовика до настоящего времени (тип иглокожих известен от кембрия и доныне).

Для большей полноты я должен добавить, что кораллы также известны с ордовика до настоящего времени, но они, как и некоторые другие таксономические группы, применяются для определения палеотемператур в гораздо меньшей степени, чем перечисленные выше. Среди представителей других таксономических групп могут быть упомянуты черви *Serpula* (сегментированные формы), которые относятся к типу Annelida, распространенному от докембрия до наших дней. Известковые трубки серпул часто образуют значительные скопления и известны с силура до настоящего времени. Это несомненно весьма обычный род для мелового периода.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА

Химическая техника, включающая получение двуокиси углерода из карбонатов с целью использования в масс-спектрометрии, в настоящее время является отсталой; развивалась же она с большими трудностями. Впервые этот вопрос обсуждал Мак-Кри в 1950 г. Он пользовался как термическим, так и кислотным разложением карбонатов.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ

Преимущество этого метода заключается в том, что не требуется никаких реагентов. Двуокись углерода может быть получена индукционным нагреванием карбоната кальция в платиновом тигле с внутренней охлаждаемой стеклянной камерой. При этом следует учитывать некоторые недостатки метода. Хотя разложение происходит количественно, изотопный состав газа из данного образца весьма различен. Мак-Кри [McCrea, 1950] нашел, что это является следствием различий в карбонате, а не изменений температуры, при которой происходит разложение, или скорости нагрева.

Газ получали разложением кусочков кристаллического кальцита весом около 0,1 *г*. Изотопный состав, определяемый масс-спектрометрически, выражается значениями δO^{18}. Чтобы пояснить, я должен заметить, предвосхищая гл. 5, что эти значения отличаются в тысячных (или per mil, как это обычно называется) между образцом газа и стандартным рабочим газом, т. е.

$$\delta O^{18}{}^{0}/_{00} = \frac{R_{обр} - R_{ст}}{R_{ст}} \cdot 1000,$$

где $R_{обр}$ и $R_{ст}$ — отношения $CO^{16}O^{18}$ к $CO^{16}{}_2$ для неизвестного образца и стандарта.

Изотопный состав кусочков, изученных Мак-Кри, находился в пределах от 25,5 до 27,3‰ со средним значением 26,5‰. Этот результат получен из пяти образцов. Используя тот же материал в измельченном виде (шесть образцов) и тот же метод получения газа, автор получил величину 23,9‰.

Наблюдая этот эффект, Мак-Кри попробовал обменять кислород окиси кальция и углекислого газа при температурах порядка 1000° С, чтобы затем смешать изотопы повторным разложением и воспроизведением карбоната кальция. В результате спустя 10 *мин* или немного позднее происходил обмен почти на 50%. При этом Мак-Кри отметил, что разложение трудно контролировать и CO_2 не может быть получен с желательным изотопным составом.

Кислотное разложение весьма затруднительно, поскольку для каждой используемой кислоты должны быть разработаны индивидуальные условия.

Во-первых, соли, получаемые при взаимодействии карбоната с кислотой, должны быть растворимы, в противном случае образуется защитный слой на карбонате, препятствующий дальнейшему протеканию реакции.

Во-вторых, необходимо избегать кислот, способных образовывать радикалы, которые обладают массой в пределах 44—46, т. е.

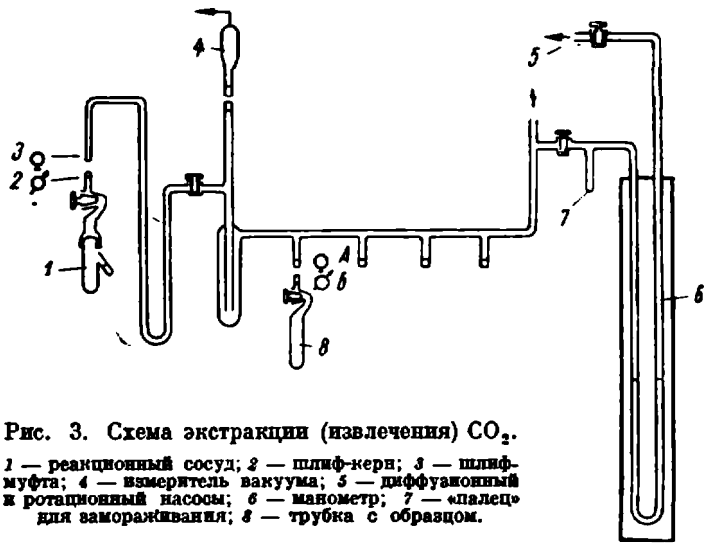


Рис. 3. Схема экстракции (извлечения) CO_2.

1 — реакционный сосуд; 2 — шлиф-керн; 3 — шлиф-муфта; 4 — измеритель вакуума; 5 — диффузионный и ротационный насосы; 6 — манометр; 7 — «палец» для замораживания; 8 — трубка с образцом.

могут мешать при масс-спектрометрии. Предел массы 44—46 включает $CO^{16}{}_2$ (масса 44) и $CO^{16}O^{18}$ (масса 46), т. е. молекулы двуокиси углерода различного изотопного (по кислороду) состава. К подобным кислотам относится азотная, которая при разложении дает двуокись азота с массой 46. Другой нежелательной по очевидной причине кислотой является муравьиная HCOOH.

В-третьих, вследствие реакции между водой и CO_2 лучше всего использовать кислоту либо с небольшим содержанием воды, либо вовсе без нее. По мнению Мак-Кри, следует разделить кислоты на две категории: оксикислоты и неоксикислоты. Из последних, по-видимому, наиболее пригодна 47%-ная бромистоводородная кислота, а среди оксикислот, полностью растворяющих карбонат кальция — концентрированные хлорная, серная и фосфорная (в избытке) кислоты.

Однако при использовании оксикислот возможно взаимодействие между анионом и CO_2, что делает такую кислоту непригодной для палеотемпературных целей.

Мак-Кри в своем эксперименте использовал три произвольных карбоната (условно обозначенные A, B, C). Он помещал 40—100 *мг* истолчённого карбоната в реакционный сосуд, добавляя 5—10 *мл* кислоты (использовались различные кислоты). Максимальное генерирование газа достигалось приблизительно через 30 *мин*. Полученная двуокись углерода подавалась в отдельную систему (рис. 3) и конденсировалась в V-образной трубке с помощью жидкого азота. Несконденсировавшиеся газы отделялись выкачиванием, и CO_2 замерялся манометрически.

ТАБЛИЦА VI

Состав образцов CO_2, полученных кислотным разложением карбонатов при 25° С

Применяемая кислота	Изотопный состав кислорода, ‰				
	Отличие от стандартного образца $CaCO_3$			Среднее различие между опытами	
	A	B	C	A+B	B+C
H_3PO_4 (ок. 100%)	—3,07	—10,42	—21,15	7,36	10,78
	—3,27	—10,63	—21,47		
$HClO_4$ (ок. 71%)	—8,69	—14,33	—25,13	5,81	10,54
	—9,27	—15,44	—26,74		
HBr водн. (ок. 47%)	—4,59	—12,27	—24,15	7,54	11,90
	—4,91	—12,32	—24,23		
H_2SO_4 (ок. 98%)	—12,19	—18,70	—26,90	5,25	8,27
	—14,16	—19,51	—27,65		
	—15,19				

После этого углекислый газ передавался в приемник для последующего введения в масс-спектрометр. Термопарой регулировалось то давление, которое было нужно, а именно: ниже 10^{-2} *мм рт. ст.* при первой конденсации и 10^{-3} на второй или последующих.

Результаты проведенных опытов с применением четырех разлагающих кислот показаны в табл. VI.

Наибольший разброс в двух последних колонках таблицы (для серной кислоты) Мак-Кри объяснил происшедшим процессом изотопного обмена. Другие кислоты показывают большую воспроизводимость, и для всех трех кислот разности примерно одного порядка (хотя и не статистически).

Естественно, что различные кислоты дают газ различного состава при одном и том же образце карбоната. Помимо этого, существует различие между приведенными результатами и данными термического разложения. Так, разница между CO_2, полученным при действии на карбонат водного раствора HCl, и CO_2, полученным при термическом разложении, примерно 6‰.

Дол и Слобод отметили этот факт еще в 1940 г. Далее, Мак-Кри обнаружил, что фосфорная кислота является наиболее удобной для палеотемпературных анализов. Она имеет низкую упругость паров,

что облегчает управление системой. Так, активность воды в концентрированных растворах этой кислоты (включая 100%-ную) меньше, чем в растворах других упомянутых кислот, а это, вероятно, замедляет изотопный обмен между раствором и CO_2.

Это предположение проверялось получением пробы 100%-ной H_3PO_4 прикапыванием воды с 1,5% O^{18} на рассчитанное количество пятиокиси фосфора, охлажденной до температуры жидкого азота. Эта кислота имела изотопный состав 0,7% O^{18}, т. е. на 3400‰ больше, чем обычный кислород, и с ее помощью получался CO_2 лишь на 8,5‰ богаче O^{18}, чем с использованием обычной фосфорной кислоты.

Количество изотопов в смеси при этом составляет 0,0025 максимально возможного, и любые эффекты обмена являются незначительными при разложении природных карбонатов необогащенной фосфорной кислотой.

Реакция не является экзотермической, как может показаться, и в связи с этим едва ли может в значительной степени влиять на состав газа, генерируемого при разложении карбоната.

Используемые образцы истолченного карбоната кальция дали следующие результаты анализа: 1,09 и 1,10‰ в случае разложения при 14° С; 1,00 и 0,95‰ при 25° С; 0,43 и 0,43‰ при 37° С. Различие в концентрации фосфорной кислоты между 85 и 100% сопровождалось приведенным незначительным изменением в изотопном составе газа.

Мак-Кри [McCrea, 1950] производил разложение фосфорной кислотой удельного веса 1,80 (95%-ной) при температуре 25° С неорганически осажденного карбоната кальция. Его результаты позволили составить палеотемпературную шкалу, которая будет обсуждена в соответствующей главе.

Эта кислота содержала примеси и поэтому имела коричневый оттенок. Однако автор сообщил, что разложение ею карбонатов происходило с воспроизводимостью до 0,1‰.

Метод, который был разработан Юри [Urey и др., 1951] и его сотрудниками и которым я постоянно пользовался, приведен в приложении 1. Мак-Кри [McCrea, 1950] в своей работе применял химически осажденные карбонаты кальция.

ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТОВ

Использовались водные карбонатно-бикарбонатные растворы; при проведении осаждения при температурах 15—60° С быстро образовывались коагулирующиеся осадки. Вне этого температурного интервала осадки получались желеобразные (гели). При этом у них обнаруживались значительно большие колебания изотопного состава 5‰, по сравнению с 0,5‰ у коагулированных. Вода, употреблявшаяся для приготовления растворов, обрабатывалась для удаления щелочноземельных ионов без изменения изотопного состава входящего в нее кислорода. Это достигалось осаждением этих ионов в виде карбонатов. Осадки отфильтровывались и сушились на воз-

духе или в вакууме. Между скоагулированными осадками и воздухом не происходит заметного обмена: последнее было установлено изотопным исследованием осадков, образовавшихся при различных условиях фильтрации, промывки и сушки. Анализ изотопных изменений карбоната кальция, осажденного из карбонатно-бикарбонатного раствора, показал линейную зависимость изотопного состава осадка от относительного количества карбоната в карбонатно-бикарбонатном водном растворе. Помимо этого анализ показал, что в изотопном составе затвердевшего осадка количество кислорода равно среднему его содержанию в карбонате и бикарбонате в момент осаждения.

Мак-Кри [McCrea, 1950] обнаружил также, что карбонаты кальция, бария, стронция, осажденные в форме коагулятов при тех же самых температуре и концентрации, образуют CO_2 того же изотопного состава. По его мнению, это объясняется тем, что изотопный состав всех трех карбонатов одинаков и замена иона металла, входящего в состав карбоната, не влияет на протекание кислотного разложения. Сведений об изменении температуры разделения бикарбоната и воды было слишком мало, чтобы о чем-либо судить, кроме линейной зависимости между составом и температурой; по методу наименьших квадратов величина температурного коэффициента определена — 0,197‰/°С.

ЗАМЕДЛЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ КАРБОНАТОВ

Изучалась вода, собранная в Палм-Бич (Флорида) и в районе Кайп-Код в 1948 г. Эти образцы воды характеризовались весьма различной соленостью (соответственно 36,7 и 32,2‰) и, следовательно, различным кислородным составом карбоната кальция, полученного из них. Средняя разность составляла 1,14‰.

Мак-Кри [McCrea, 1950], изучая механизм образования слоя из карбонатов щелочно-земельных металлов на стенках контейнера с раствором соответствующего бикарбоната, обнаружил постепенное улетучивание углекислого газа по мере параллельного возрастания карбонатного слоя. Этот процесс протекает значительно более незаметно, чем обсуждавшееся выше химическое осаждение.

Результаты, показывающие изменение изотопного состава, вызванные влиянием температуры, показаны в табл. VII. Из нее видно, что есть изменения, которые можно выразить линейным отношением (считая на абсолютную температуру). На этом основании Мак-Кри построил температурные шкалы (см. стр. 74—84).

Исследование Мак-Кри по осаждению карбонатов и образованию карбонатной корки крайне ценно, однако Юри с сотрудниками [Urey и др., 1951] предпочли проверить органически осажденный карбонат, входящий в изотопное равновесие с окружающей водой. Но прежде чем приступить к этому, следовало разработать метод очистки материала.

ТАБЛИЦА VII

Изменения изотопного состава кислорода карбонатов в зависимости от температуры по Мак-Крэ [MacCrea, 1950]

Температура, °C	Анализы O^{18} (‰ отличия от стандарта)					
	Данные опытов					Среднее значение
	Образованные из бикарбонатного раствора на воде из Флориды					
−1,2	4,17	3,63				3,90
+6,9	1,73	2,01	1,92			1,89
13,6	1,17	1,65	0,31	0,57		0,92
19,9	−0,37	−0,10	−0,59	−0,46		−0,33
25,1	−1,95	−1,24	−1,58			−1,59
31,8	−1,68	−2,82	−2,57	−2,64		−2,43
	Образованные из бикарбонатного раствора на воде из Кэйп-Код					
+3,8	1,50	2,19				1,84
7,3	0,99 1,87	1,91 1,86	1,48	0,60	1,26	1,42
13,6	0,08	−0,45	−0,10	−0,56	−0,59	−0,32
18,0	−1,31 −1,11	−0,85	−0,76	−1,32	−1,20	−1,09
25,0	−2,98 −3,03 −2,78	−2,94 −2,91 −2,24	−3,58 −2,77 −3,46	−3,35 −2,53 −3,59	−2,91 −2,67 −3,56	−3,02
31,9	−3,98	−4,10				−4,04
45,8	−5,70	−5,89	−5,78			−5,79
59,8	−8,10	−8,21	−7,70			
79,8	−11,18	−11,11	−11,08	−10,92		−11,07

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕСЕЙ

При масс-спектральных измерениях нас интересует отношение массы 46 к сумме масс 43, 44, 45 и 47; среди них массы 44, 45, 46 могут маскироваться примесями. Распределение масс в природном углекислом газе приведено в табл. VIII.

ТАБЛИЦА VIII

Распределение масс в природном CO_2

Масса	Изотопный состав	Содержание в природном CO_2	Относительное содержание данной массы, %
44	$C^{12}O_2^{16}$	0,9842	98,42
45	$C^{13}O_2^{16}$ $C^{12}O^{16}O^{17}$	$1,095 \cdot 10^{-2}$ $7,7 \cdot 10^{-4}$	1,172
46	$C^{12}O^{16}O^{18}$ $C^{12}O_2^{17}$ $C^{13}O^{16}O^{17}$	$4,025 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-7}$ $8,6 \cdot 10^{-6}$	0,403

Массы 47, 48 и 49 составляют суммарно лишь 0,005% природного CO_2 и в силу этого пренебрежимо малы в сравнении с другими указанными массами. Преобладающей является масса 44. Вклад изотопа O^{17} в ионный пик 45 невелик — 6,5% по интенсивности. В группе представителей CO_2 с массой 46 преобладают соединения, содержащие O^{18}.

Отношение масс 46—44 к малым концентрациям примесей с массой 43, 45, 47 достаточно велико, тем не менее Эпштейн и др. [Epstein и др., 1951] глубже изучили влияние последних и показали, что очистка образцов может как понижать, так и повышать величину отношения 46—44 в зависимости от того, какие примеси удалены при очистке: с массой 46 или с массами 43, 44, 45 и 47.

Органические и неорганические молекулы или радикалы, образующиеся в ионизационной камере масс-спектрометра, могут вносить вклад в ионы масс 43—47. Таковыми могут быть C_2H_5OH, CS, BCl, NO_2 и пропан. Группа исследователей под руководством Юри [Epstein и др., 1951] безуспешно пыталась вывести массы примесей за пределы интервала 43—47. Это осуществлялось смешением с малыми объемами газообразного брома образцов CO_2, полученных из различных морских раковин. Затем эти смеси жестко облучались в расчете на то, что происходящее при этом бромирование вызовет требуемое смещение масс примесей. Однако, как уже говорилось, изотопный анализ не подтвердил ожидаемого эффекта.

Другой метод, испытанный теми же авторами, заключается в смешении образцов CO_2 с окислительным раствором Ван-Сляйка или в пропускании их над раскаленной окисью меди. При этом органические примеси превращались в CO_2. По мнению авторов, такая обработка имела смысл только при малых количествах примесей — тогда образовавшийся при их окислении CO_2 не должен влиять на соотношение 46—44 в самом образце CO_2.

Образцы смешивались также со следами аммиака и водой с целью гидролиза соединений типа BCl_3 и пропускались над раскаленной медью для восстановления возможных следов окислов азота. Как и в случае бромирования, подобная обработка малоэффективна.

Юри с сотрудниками [Epstein и др., 1951] осуществляли смешение исследуемых обазцов CO_2 с фтором, при этом оказалось, что в случае неполного разделения фтора и CO_2 и при последующем контакте со стеклом наблюдалось отклонение и в анализе на O^{18}. Эти отклонения были непостоянны для образцов газа, полученных различными способами, и варьировали в пределах от —0,3‰ до —200‰ в соотношении 46—44. Это, по мнению авторов, объяснялось наложением пика SiF_4^+ с массой 47 на ионный пик 44, что и вызывало снижение соотношения 46—44.

Более удачный подход к проблеме удаления примесей заключался в обработке порошкообразного карбоната до приготовления из него CO_2. Порошок нагревался при 400° С в течение часа под медленным током гелия. Гелий предварительно очищался пропусканием над окисью меди при 750° С и затем — через ловушку, охлаждаемую

жидким азотом. Такой обработкой достигались в большинстве случаев воспроизводимые пониженные значения содержания изотопа O^{18} в карбонате кальция.

Дальнейшие эксперименты, проводившиеся для определения длительности нагрева порошка карбоната с целью достижения соответствия анализа O^{18} и дальнейшего нагревания, показали, что для очистки используемых образцов необходимо 15—30-минутное нагревание при 400° С. Юри принял фактор запаса, равный двум, и нагревал образцы в течение часа. Равновесное давление CO_2 над $CaCO_3$ составляет 10^{-6} *ат* при 400° С и, следовательно, необходимо было изучить возможные потери CO_2 и фракционирование изотопов кислорода. Два образца карбоната осаждались с помощью соды и хлорида кальция: один — из образцов с нормальным содержанием O^{18}, другой — обогащенный им до 100%. Каждый из образцов анализировался путем горячей обработки и без нее. Влияние нагревания не наблюдалось, и оказалось понятным, что лишь $CaCO_3$, полученный органическим осаждением, является эффективным при горячей обработке.

Эти же авторы отметили, что сокращение длительности горячей обработки дает аналогичные результаты, поэтому длительность нагревания была ими сокращена до 15 *мин* при 475° С. Горячая обработка органогенных образцов снизила содержание O^{18} в CO_2, полученном из них, и это свидетельствует о присутствии различных количеств примесей в морских раковинах.

Используемый материал выращивался при известных температурах и горячая обработка с целью очистки проводилась, как указано выше. Юри с сотрудниками установили изотопную температурную шкалу карбонат — вода, которая будет детально обсуждена в соответствующей главе. Публикация этой классической статьи была задержана, так как, к сожалению, в это время наблюдались нарушения отклонений при изменении температуры. Эти авторы использовали нагретую окись меди для удаления примесей из гелия, пропускаемого над образцами карбоната при нагреве. Малые количества кислорода из этой окиси меди загрязнили гелий и образующийся CO_2, а также обменивались с $CaCO_3$. Поэтому первая температурная шкала исправлялась второй температурной шкалой. Введение третьей температурной шкалы явилось результатом разработки более удобного метода деструкции органического материала для органически осажденного карбоната.

Окончательный процесс очистки, разработанный Эпштейном с сотрудниками в 1953 г. и широко применяемый с тех пор, включал следующую технику: гелий сначала пропускался со скоростью 0,4 *мл/сек* через заполненную медью печь, температура которой поддерживалась вблизи 500° С, затем — через охлаждаемую жидким азотом ловушку с активированным углем — в обогревательную печь. Дальнейшая продувка гелия удаляет летучие продукты разложения прокаленных органических веществ из карбоната кальция в печи и одновременно создает инертную атмосферу над образцом.

Образец в платиновой лодочке вносится в печь, когда температура в ней невелика — меньше 200° С. Это позволяет удалить весь воздух из печи до начала нагревания образца, что весьма желательно. Дополнительной предосторожностью является покрывание дверцы печи кожухом с капиллярным отверстием с целью предупреждения попадания воздуха. Продувка гелия длится 20 *мин* перед включением печи и повторяется шестикратно.

Система показана на рис. 4. Обычно она достаточно длинна, например, для ростров белемнитов, в которых или мало органического вещества, или его нет вовсе, а также для изучения аптихов.

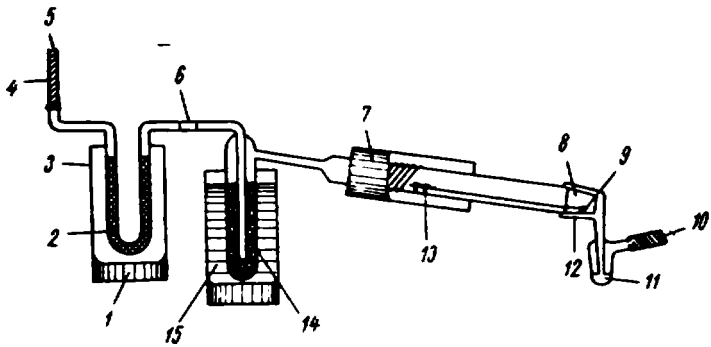


Рис. 4. Схема прокаливания карбонатов.

1 — кварцевая U-образная трубка; *2* — измельченная медь; *3* — медная печь; *4* — медная трубка; *5* — гелий; *6* — кварцево-пирексовый переход; *7* — печь прокаливания; *8* — шлиф-керн; *9* — место крепления прута; *10* — отвод к реометру; *11* — ртуть; *12* — шлиф-муфта; *13* — платиновые лодочки; *14* — активированный поглотительный уголь; *15* — жидкий азот.

Однако для ряда образцов этот период кратковременен. В 1962 г. я обнаружил, что это имеет место при прокаливании образцов *Spisula solidissima*, отобранных у Пизы. А. Лонжинелли [Bowen, 1966] собрал коллекцию раковин этого типа в северной части Атлантического океана в районе Нью-Фаундлендской банки. Ряд весьма интересных сведений, к которым я еще вернусь, был получен в результате анализа этой коллекции, однако при этом пришлось столкнуться с проблемой удаления органического содержимого из раковин. Оно было порой столь велико, что в ряде случаев требовалось прокаливание в течение 2—2,5 *ч*. Вопреки мнению некоторых исследователей, это оказалось эффективным для уменьшения органической составляющей, вплоть до полного ее удаления.

Наконец, получается серый карбонат кальция. Этот порошок подкисляется 100%-ной фосфорной кислотой в вакууме в реакционном сосуде, показанном на рис. 3, при термостатировании при 25° С. Полученная таким образом двуокись углерода (обычно после оставления в сосуде на ночь) экстрагируется, помещается в трубку для образца (рис. 3) и анализируется масс-спектрометрически.

Описанная методика применима к анализу любых карбонатов, включая органические.

Обсуждавшийся выше процесс очистки обеспечивает постоянство результатов анализа, независимо от размеров образца и различий в типе слоев раковины. Это было показано Юри и его сотрудниками [Epstein и др., 1953], которые использовали фрагменты раковины *Haliotis*, выращенные при различных температурах. Их результаты показаны в табл. IX.

ТАБЛИЦА IX

Экспериментальные данные, показывающие независимость результатов анализов от размеров очищаемого образца, по Эпштейну и др. [Epstein и др., 1953]

Образец	Вес, *мг*	Длительность нагревания при 470° С, *мин*	δ
Фрагмент 1 перламутрового слоя	10	30	—1,19
			—1,44
	50	30	—1,32
			—1,29
			—1,00
Призматический слой	50	30	—1,27
Фрагмент 2 перламутрового слоя	50	30	—0,88

Далее те же авторы, нагревая образец фрагмента 2 весом 50 *мг* в течение 75 *мин*, получили $\delta = 0{,}86$, очень близкую в приведенной в табл. IX. На этом основании Юри заключил, что продолжительное нагревание не оказывает влияния [Epstein и др., 1953]. Однако, если это и справедливо для данных объектов, то в экспериментах А. Лонжинелли и моих собственных [Bowen, 1966] не находит подтверждения. Влияние прокаливания на соотношение O^{18}/O^{16} отчетливо видно из табл. X, взятой из статьи Эпштейна и др. [Epstein и др., 1953].

ТАБЛИЦА X

Влияние прокаливания на соотношение O^{18}/O^{16} по Эпштейну и др. [Epstein и др., 1953]

Образец	Температура роста, °С	δ для ненагретого образца	δ для прокаленного образца	Изменение, вызванное прокаливанием
Kelletia (улитка)	21,5	—0,33	—1,43	—1,10
Haliotis (призматический слой)	21,5	—0,96	—1,51	—0,55
Strombus (улитка)	29,5	—1,3	—1,45	—0,15
Известковые черви .	21,5	—0,46	—1,36	—0,90

Для того чтобы выяснить, не являются ли результаты, полученные при обсужденном выше методе очистки, следствием систематических ошибок, Юри с сотрудниками [Epstein и др., 1953] провели дальнейшие эксперименты. Они полагали, что органический материал мог бы воздействовать на содержание изотопа O^{18} в CO_2, извлекаемом из раковины. Во-первых, его взаимодействие с фосфорной кислотой может давать углекислый газ, отличный по изотопному составу от того, который получается из $CaCO_3$ раковины. Очевидно, это не произойдет, если органический материал удален полностью, как это было с белемнитами. Во-вторых, даже при отсутствии кислорода во время прокаливания при 470° С (а это, разумеется, должно быть так) кислород соединений, образованных в результате разложения органического материала раковины, может обмениваться с карбонатом. Метка кислорода в органическом материале облегчает осуществление этих возможностей, поскольку позволяет определить вклад этого кислорода в CO_2, извлеченный из порошкообразной раковины.

Эпштейн и др. [Epstein и др., 1953] надеялись, что кислород в органическом материале может быть обогащен O^{18} предпочтительнее, чем в $CaCO_3$ раковины, и таким образом помечен. Метод, которым пользовались эти авторы, заключался в нагревании порошка в атмосфере CO_2, обогащенного O^{18}, при температуре, достаточно высокой для облегчения изотопного обмена, но не настолько, чтобы вытеснить весь органический материал из порошка.

Подобное предпочтительное обогащение изотопом O^{18} органического материала может быть обнаружено при сравнении масс-анализа образцов CO_2, экстрагированных из упомянутого порошка, и образцов CO_2, экстрагированных (извлеченных) из порошка, подвергнутого изотопному обмену после удаления органической части путем нагревания при 470° С в атмосфере гелия, как описано выше.

Описание эксперимента: фрагмент из раковины *Strombus gigas*, состоявшей на 100% из арагонита, и фрагмент устричной раковины измельчались по отдельности, после чего пробы по 30 *мг* каждого очищались описанным выше методом, т. е. горячей обработкой в атмосфере гелия. В случае *Strombus* это привело к превращению арагонита в кальцит, и в обоих случаях происходило разрушение органического материала.

Образец 1 (30 *мг* чистого, не обогревавшегося арагонита) и образец 2 (такое же количество прогретого порошка) одновременно помещались в отдельных лодочках в печь типа, показанного на рис. 4. Систему эвакуировали и затем вводили 85 *мл* CO_2 (по данным анализа — 100‰ относительно содержания O^{18} по стандарту Юри). Результирующее давление в печи составляло порядка 0,5 *ат*. Температуру печи поднимали до требуемой величины, и образцы оставляли для обмена с CO_2 в продолжение необходимого времени. Затем CO_2, обогащенный O^{18}, удаляли и по 15 *мг* каждого из образцов вводили в реакцию с фосфорной кислотой.

ТАБЛИЦА XI

Обмен CO_2 порошкообразных раковин *

Температура, °C	Время, мин	Образец 1, кристалл. образовавшийся после обмена, δ, ‰	Образец 2, кальцит, δ, ‰
Без нагрева		a+0,19 (100% арагонита)	a−0,21
320	30	b+1,30 то же	b+0,05
320	60	c+1,98 »	c+0,21
420	60	d+14,55 (80% кальцита)	d+0,77
		Образец 3, <кальцит	Образец 4, кальцит
Без нагрева		a−2,02	a−2,33
320	60	b−0,38	b−1,58
375	60	c+1,94	

* Стандарты обсуждаются ниже (см. стр. 84), но следует обратить внимание на то, что уровни O^{18} соответствуют приведенным здесь, а также в таблице, относящейся к Чикагскому стандарту.

Аналогичная процедура была повторена с измельченной устричной раковиной, и необработанный образец получил индекс «образец 3», а обработанный гелием назвали «образцом 4». Масс-спектрометрические анализы всех четырех образцов приведены в табл. XI и XII. Кристаллическая форма карбоната кальция была получена анализом в рентгеновских лучах.

ТАБЛИЦА XII

Эксперимент, показывающий, что дальнейшее нагревание образцов, обогащенных O^{18}, разрушает органическую часть и снижает содержание O^{18}

Образец	Температура обмена, °C	До нагрева в гелии (из табл. XI)	После нагрева в гелии, разность	Изменение содержания δO^{18}
1c	320	1,98	1,20	−0,78
3b	320	−0,38	−1,09	−0,71
3c	375	1,94	1,18	−0,76
4b	375	−1,58	−1,91	−0,33

Сравнение различия в анализе между образцами 1a и 1c с разницей в анализе образцов 2a и 2c показывает, что в случае образца 1, содержащего органическое вещество, обмен с CO_2, обогащенным O^{18}, заключается в обогащении O^{18} на 1,79 углекислого газа, извлеченного из раковины, в то время как в случае образца 2, из которого органическая часть была удалена еще до обмена с обогащенным O^{18} CO_2, результат обогащения изотопом O^{18} составлял 0,42. Таким образом, органическая часть должна прямо или косвенно влиять на изо-

топный состав CO_2, извлеченного из раковины. Начиная с образца 3, обогащение, обусловленное обменом при 320° С (образцы 3а и 3b), составляет 1,64 и аналогично таковому для образца 1; в этом случае, по крайней мере, порошкообразные арагонит и кальцит при обмене с CO_2 ведут себя точно так же.

Для образца 1d анализ показывает заметное повышение содержания O^{18}, обусловленное трансформацией арагонита в кальцит, что не имеет места в образце 2d при аналогичной обработке. Это расхождение не находит объяснения, поскольку упомянутого повышения следует ожидать вследствие вызванного трансформацией ослабления связей в $CaCO_3$ и понижения энергии активации, требуемой для обмена между CO_2 и $CaCO_3$.

Эпштейн и др. [Epstein и др., 1953] обнаружил, что если истолченные образцы раковины (которые сначала не нагревались при 470° С и подвергались сразу обмену с CO_2, обогащенным O^{18}) содержат обогащенные этим изотопом кислорода органические вещества, то дальнейшее нагревание таких образцов в атмосфере гелия при 470° С будет разрушать органическую часть, что будет сопровождаться снижением содержания O^{18} в CO_2, извлеченном из них.

Итак, равные количества образцов 1с, 3b, 3с и 4b нагревались при 470° С и полученный из них CO_2 анализировался. Результаты определений приведены в табл. XII. Они показывают, что три первых образца потеряли значительно больше O^{18}, чем последний образец, при нагревании при 470° С. Первые три образца содержали органическую фазу во время обмена с CO_2, обогащенным O^{18}, в то время как последний образец был очищен от нее перед осуществлением изотопного обмена. Естественно, нагревание при 470° С в атмосфере гелия освобождает от органического материала, влияющего на анализ CO_2, извлекаемого из порошка раковины. Отсутствие изотопного обмена в процессе этого нагревания демонстрируется тем, что образцы 1с и 3b имели одинаковое снижение содержания O^{18}.

Эпштейн и др. [Epstein и др., 1953] уточнили, что, так как первый образец являлся арагонитом (переходящим в кальцит при 470° С) а второй — первоначальным кальцитом (и поэтому неизменившимся, если изотопный обмен имел место во время процесса прокаливания), то образец 1с должен быть менее обеднен O^{18}, чем образец 3b.

Результаты третьей колонки табл. XII, при сравнении с анализом на O^{18} *Strombus* (4а) и устрицы (2а), нагревавшихся в атмосфере гелия при 470° С, показывают, что налицо обогащение изотопом O^{18} в $CaCO_3$, которое имело место при обменном эксперименте. Обогащение, разумеется, значительнее в тех случаях, когда органический материал присутствовал в процессе обмена.

Еще в 1947 г. Армстронг и Шуберт обратили внимание на то, что присутствие воды ускоряет изотопный обмен между карбонатом и CO_2. На этом основании можно ожидать более легкого обмена от $CaCO_3$, которому сопутствуют органические вещества. Эпштейн с сотрудниками [Epstein и др., 1953] установили, что менее заметный обмен, происходивший в случае истолченной раковины, предвари-

тельно очищенной от органических веществ, мог быть вызван водой, содержащейся в соседнем — неочищенном образце, который загрязнился углекислым газом в печи. Эти авторы полагали также, что очевидная потеря O^{18} образцом 4b после обработки его гелием при 470° С объяснялась потерей органического вещества, приобретенного этим образцом от соседнего (3b) при эксперименте обмена.

Юри и его коллеги [Epstein и др., 1953] также обращали внимание на то, что высвобождение O^{18} тонко истолченными образцами Foraminifera сравнимо со свежеприготовленным материалом, выдержанным на воздухе в течение нескольких месяцев. Созданные этими авторами образцы температурных шкал не проявляли этого эффекта в течение года, однако это не означает, что его не следует тщательно учитывать и стараться избегать.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ранее уже указывалось на ряд серьезных технических проблем, вставших перед группой Юри при разработке шкалы температур по карбонатам, основанной на использовании изотопного отношения кислорода [Epstein и др., 1951; 1953; Urey и др., 1951]. В гл. 4 была обсуждена с точки зрения химии проблема извлечения CO_2 из раковин в воспроизводимой форме, а в гл. 3 разобран вопрос о приготовлении образцов из ископаемых организмов. Две другие проблемы, успешно разрешенные в Чикаго, касались, во-первых, необходимых усовершенствований, которые нужно внести в масс-спектрометры с тем, чтобы иметь возможность измерять небольшие различия в изотопном составе и, во-вторых, создания эмпирической температурной шкалы. Настоящая глава посвящена первой из только что названных проблем.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Положительные лучи были открыты в 1886 г. Гольдштейном при исследовании электрического разряда при низком давлении. Гольдштейн приписал появление светящихся полос, которые проходили через отверстия в катоде и наблюдались в закатодном пространстве, особым лучам. Эти лучи были названы каналовыми. Их поведение в магнитном и электрическом полях изучалось Виномв 1898 и 1902 гг. В более поздней работе (1902 г.) он показал, что лучи несут положительный электрический заряд.

В 1897 г. Томсон доказал, что катодные лучи являются отрицательными и состоят из электронов. Его заинтересовали также и положительные лучи.

Результатом усилий как Томсона, так и других исследователей явилось создание двух аналитических методов, связанных с положительными лучами. Это — масс-спектрография (иногда называемая масс-спектроскопией) и масс-спектрометрия (называемая иногда спектрометрией изотопного состава), причем последняя является как раз той областью, которая здесь рассматривается.

Томсон [Thomson, 1912а, б] в 1910 г. впервые разделил отличающиеся по массе компоненты данного химического элемента, используя хорошо известный метод парабол, в котором положительно заряженные частицы проходили через длинную трубку и подвергались действию направленных параллельно электростатического и магнитного полей. В такой системе отклонения траектории пучка электрическим и магнитным полями перпендикулярны друг к другу. Далее, если все положительные ионы имеют одну и ту же скорость и отличаются только по отношению массы к заряду, то на фотопластинке, расположенной в вакууме перпендикулярно к направлению неоткло-

пенного пучка, образуется серия пятен, каждое из которых соответствует определенному значению M/e, где M — масса частицы, e — ее заряд. Поскольку в такого рода экспериментах ионы обладали разбросом по энергиям порядка 1000 *эв*, под действием указанных полей следы в действительности растягивались в серии усеченных парабол. Каждая усеченная параболическая кривая соответствует определенному отношению M/e. Подобным образом Томсон установил наличие двух изотопов неона Ne^{20} и Ne^{22} (в настоящее время известно, что у неона есть еще три других изотопа). Работу Томсона продолжил и расширил Астон [Aston, 1919], который сконструировал в 1919 г. первый масс-спектрограф.

Примерно в то же самое время Демпстер [Dempster, 1918] в США разрабатывал другой тип прибора для определения отношения M/e, оказавшийся, помимо прочего, весьма удобным и для измерения изотопного состава. Это был самый первый масс-спектрометр. В нем моноэнергетический пучок ионов с различным M/e образуется либо нагреванием соли соответствующего элемента (для твердых образцов), либо электронной бомбардировкой (для газов) и ускоряется при прохождении разности потенциалов. Сколлимированный пучок проходит затем через магнитное поле, в котором ионы перемещаются по окружностям различного радиуса, пропорционального моменту количества движения. Изменяя разность потенциалов или напряженность магнитного поля, или и то и другое, можно последовательно пропускать различные пучки через вторую щель (в таком, несколько упрощенном рассмотрении, первой является коллимационная щель). Таким образом пучки попадают на коллекторную пластину и ток ионов может быть измерен с помощью электрометра.

Теперь ясна основная разница между масс-спектрографом (который был разработан первым) и масс-спектрометром. Многие источники ошибок, особенно на раннем этапе, присущие первому, были устранены с появлением последнего. Например, плотность следа [1], образованного на фотопластинке, является сложной функцией интенсивности соответствующего ионного пучка; далее, неоднородность первых фотоэмульсий становилась причиной возникновения серьезных затруднений.

После создания Демпстером [Dempster, 1918] первого прибора с так называемой фокусировкой по направлению масс-спектрометрия стала развиваться весьма быстро. В 1926 г. Смитом был впервые предложен времяпролетный масс-спектрометр, а в 1932 г. Блекни описал 180-градусный прибор, существенно отличающийся в деталях от прибора Демпстера. В нем электронный пучок был сжат в узкий шнур полем соленоида с тем, чтобы повысить концентрацию электронов. Для повышения чувствительности в ионном источнике этого прибора была применена длинная (около 5,5 *см*) щель. Вплоть до 1940 г. модели Демпстера и Блекни были основными для всех масс-спектрометров, но именно тогда Нир [Nier, 1940] создал свой первый

[1] Плотность почернения. (*Прим. ред.*)

секторный прибор с фокусировкой по направлению. Он стал предшественником многих современных масс-спектрометров и является наиболее важным в палеотемпературных работах, поскольку именно прибор нировского типа был модифицирован Юри и его группой. Прибор Нира с секторным магнитным полем и фокусировкой по направлению имел 60-градусный магнитный анализатор, что является общепринятым для такого рода масс-спектрометров в настоящее время (хотя Хиппл в 1942 г. использовал 90-градусный анализатор).

В модели 1947 г. Нир использовал целиком металлическую конструкцию, двухколлекторную систему и одну (несмотря на различие этих двух приборов) характерную для прибора Блекни деталь, а именно: расположение источника. С целью повышения концентрации электронов в пучке, производящем ионизацию, был применен дополнительный магнит для создания магнитного поля заметной интенсивности в районе источника ионов. Хотя был зарегистрирован эффект дискриминации по массам, Нир утверждал, что это не играет существенной роли при установлении относительного, а не абсолютного изотопного состава. Рассмотрим прежде всего это обстоятельство. По-существу мы следуем Ниру, когда используем стандартный образец и все измеренные в эксперименте отношения сравниваем с отношением для стандарта. Таким путем исключаются многие систематические ошибки.

Над разработкой проблемы усовершенствования существующего масс-спектрометра Нира [Nier, 1947] с целью увеличения примерно в 10 раз его чувствительности работал Мак-Кинни и др. [McKinney и др., 1950]. Насколько серьезной была эта работа, можно судить по тем задачам, которые встали перед исследователями: увеличение интенсивности ионного пучка, повышение требований к его стабильности, а также к стабильности выходного усилителя, создание системы, позволяющей производить быструю смену образцов. Детальное описание всех переделок было опубликовано этой группой в 1950 г.

Наиболее удачной для измерения малых различий в интенсивности ионного тока, характеризующей пучок ионов с массой 46, оказалась замена усилителя постоянного тока электрометром с вибрирующим язычком[1]. Такая замена была сделана с сохранением компенсационной схемы измерения ионных токов, предложенной Ниром и др. [Nier и др., 1947], как это видно из рис. 11. Ряд фирм приступил к выпуску масс-спектрометров, включающих усовершенствования, внесенные Мак-Кинни и др. [Mc Kinney и др., 1950], в прибор Нира. Это — Consolidated Engineering Corporation, США (модель 21—201), Atlas-Werke [2], ФРГ (модель M86) и Nuclide Corporation, США (модель 6—60—RMS). В некоторых из приборов для расширения диапазона измеряемых токов, получаемых от двух

[1] В советской литературе наряду с термином «электрометр с вибрирующим язычком» используется термин «электрометр с динамическим конденсатором». (*Прим. перев.*)

[2] В настоящее время западногерманский филиал фирмы «Varian MAT» (США).

коллекторов, используются как электрометр с динамическим конденсатором, так и усилитель постоянного тока, в других — два усилителя постоянного тока. Прежде, чем обсуждать этот вопрос, полезно описать типичный масс-спектрометр, употребляемый для анализов. Описание будет сопровождаться поясняющими иллюстрациями.

ПРИБОР ТИПА НИРА — МАК-КИННИ — ЮРИ

СИСТЕМА НАПУСКА

Назначение системы напуска состоит в том, чтобы ввести в масс-спектрометр двуокись углерода, приготовленную из анализируемого карбоната описанным ранее в общих чертах способом. Используемая

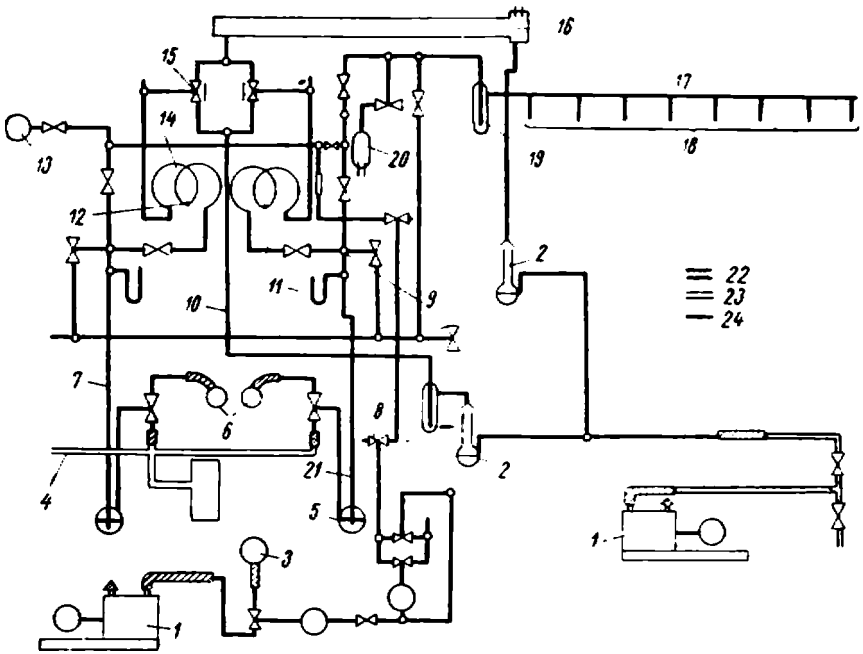


Рис. 5. Схема системы напуска.

1 — форвакуумные насосы; *2* — диффузионный насос; *3* — баллон; *4* — линия смешения; *5* — резервуар с ртутью; *6* — баллоны; *7* — часть системы напуска, относящаяся к стандарту; *8* — часть системы напуска, относящаяся к образцу; *9* — охлаждаемый палец; *10* — резервная линия; *11* — ртутный манометр; *12* — натекатель; *13* — стандартный объем; *14* — капиллярная трубка; *15* — клапан; *16* — труба масс-спектрометра; *17* — трубка с образцами; *18* — образцы; *19* — место охлаждаемой ловушки; *20* — датчик термопарного вакуумметра; *21* — ртутный клапан; *22* — резиновая трубка; *23* — металл; *24* — стекло.

в Чикаго и Ла-Хойе система (рис. 5) состоит из двух симметричных частей, одной — для ввода исследуемого образца и другой — для ввода стандарта, с которым сравнивается образец. Поднимая или опуская соответствующий резервуар с ртутью, можно установить требуемое давление образца или стандарта. Обычно добиваются

одной и той же интенсивности ионного тока на массовом числе 44 при вводе в масс-спектрометр газа из одной и другой частей системы. Объем каждой части системы напуска может меняться. Дансгаард [Dansgaard, 1961], например, использовал прибор с объемом каждой части системы напуска 50 *см*³ при нормальных условиях.

При анализе CO_2 электромагнитные клапаны (рис. 6) направляют газы (либо анализируемый, либо стандартный) к натекателям, которые в свою очередь впускают либо один газ, либо другой в источник ионов. Эти натекатели могут быть изготовлены из медной капиллярной трубки (например, Дансгаард использовал трубку длиной 25 *см* и внутренним диаметром 0,18 *мм*) с небольшим сужением ее на

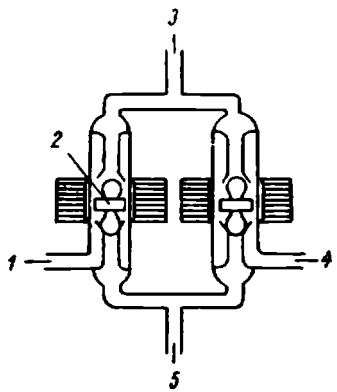


Рис. 6. Электромагнитные клапаны [по Мак-Кинни и др., 1950].

1 — напуск образца; *2* — шайба из мягкого железа на стеклянном клапане; 3 — к масс-спектрометру; *4* — напуск стандарта; *5* — «резервная» линия.

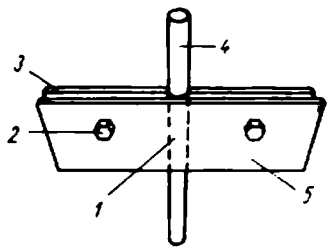


Рис. 7. Натекатель.

1 — зона сжатия капиллярной трубки (натекатель); *2* — гайка и болт для сжатия капиллярной трубки; *3* — металлическая пластина (задняя); *4* — капиллярная трубка из меди или из нержавеющей стали; *5* — металлическая пластина (передняя).

пути газа к источнику ионов. Практическое осуществление такого сжатия иллюстрируется рис. 7. Другим материалом, из которого можно делать натекатели, является нержавеющая сталь. Особенно важно, чтобы в натекателе не было загрязнений. Если для половины системы напуска, в которой находится стандарт, это требование сравнительно легко может быть выполнено, то для другой половины велика вероятность попадания примесей. Удалить попавшую внутрь натекателя грязь практически невозможно. Когда подобное происходило при работе в Ла Хойе, принимали единственное решение: снимали капилляр и заменяли его новым. Такая процедура отнимает много времени, поскольку при этом заменяется натекатель, что влечет за собой необходимость калибровки. В идеальном случае натекатели должны быть сбалансированы, другими словами — они должны быть строго одинаковыми для двух половин (образца и стандарта) системы напуска, однако проще (особенно, если мало времени) использовать поправку (обычно незначительную).

Поток газа через систему весьма мал, например, в приборе Дансгаарда (модель 21—201 фирмы «Consolidated») он был порядка

1 $см^3$ в сутки при нормальных условиях. В приборе, работающем в Ла Хойе, использована предложенная в Чикаго система с резервной линией. Она работает таким образом, что газ непрерывно поступает на обе половины системы напуска и скачивается через резервную линию, пока нет необходимости вводить его в источник. Поэтому, если в источник через натекатель проходит, скажем, стандартный газ, то газ-образец откачивается при этом через резервную линию. Отсутствие такой системы в некоторых коммерческих масс-спектрометрах, как можно будет убедиться позже, является недостатком. В ряде приборов половина системы напуска, относящаяся к вводу образцов, снабжена запорным вентилем с гребенкой, на которой можно разместить 8 или 10 ампул. В других, например, в приборе модели М86, выпускаемом фирмой Atlas-Werke, такая гребенка так же, как резервная линия и резервуары с ртутью, отсутствует. Для этого типа прибора предусмотрена двойная система напуска с молекулярным натеканием газа, либо такая же система с вязкостным натеканием. Последняя предназначена для измерения изотопного состава легких газов. В то же время прибор может быть снабжен одновременно двумя системами.

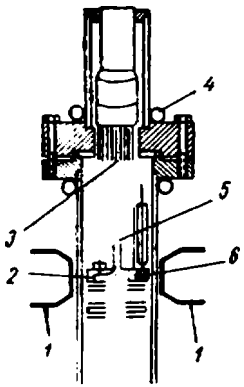


Рис. 8. Источник ионов [по Барнарду, 1952].

1 — полюсные наконечники из сплава альнико; *2* — приемник электронов; *3* — 8 вакуумных вводов; *4* — охлаждаемая водой трубка; *5* — ввод газа; *6* — нить накала.

ИСТОЧНИК ИОНОВ

Как видно из рис. 8, источник ионов приспособлен только для ионизации электронным ударом. Эмиттируемые катодом электроны входят в щель камеры ионизации ускоренными разностью потенциалов 100 *в*. Пройдя камеру, они собираются на ловушке. В упомянутом выше приборе Дансгаарда [Dansgaard, 1961] общий ток эмиссии составлял примерно 400 *мка*, а ток на ловушку — около 60 *мка*. Безусловно, эти величины можно изменять. Поток электронов сжимается в узкий пучок слабым магнитным полем, направленным от ловушки к катоду. В результате траектория электрона представляет собой циклоиду. На электроды ионного источника, за исключением ускоряющих, находящихся под потенциалом земли, подается положительный потенциал от 1200 до 5000 *в* (в приборе Дансгаарда использовано низшее значение).

Исключительно важным является выбор геометрии ионного источника: расстояния между электродами и соосность щелей должны быть выдержаны весьма строго. Широко распространенный источник с накаленной нитью и анодом, в котором энергия ионизирующих электронов определяется разностью потенциалов между катодом и ионизационной камерой, часто называют источником типа Нира. Раскаленный катод должен располагаться очень точно. Обычно применяемый для катода материал — вольфрам — обладает един-

ственным недостатком: он может окисляться. По всей видимости, окисление меньше в том случае, если используется рениевый катод, как это сделано Крейгом в Ла Хойе. Максимально достижимой интенсивности ионного пучка соответствует ионный ток порядка 10^{-9} *а*.

ТРУБА АНАЛИЗАТОРА

На рис. 9 изображен выходящий из источника ионов ионный пучок, который, попадая в магнитное поле, отклоняется приблизительно на 60°. Магнитное поле может быть получено за счет использования электромагнита, как это сделано, например, в приборе 6-60-RMS фирмы Nuclide, где напряженность меняется от 200 до 6000 *гс*. Постоянный магнит также может служить источником магнитного поля. Однозарядные ионы ускоряются напряжением порядка 1200 *в*. Это напряжение должно меняться в широких пределах с тем, чтобы при желании иметь возможность анализировать газы с массой как больше, так и меньше чем 43—47. Фон в камере анализатора должен быть весьма мал. Это достигается периодическим прогревом либо съемными пачками, либо ленточными нагревателями при температуре порядка 200° С. Прогревом можно уменьшить фон настолько, что давление будет находиться на уровне 10^{-8} *мм рт. ст.* при отсутствии напуска газа в прибор. Это достигается с помощью эффективной системы откачки, которая включает, как правило, механические форвакуумные насосы, диффузионные насосы и охлаждаемые ловушки. Хорошо зарекомендовали себя форвакуумные насосы, выпускаемые фирмами Welch и Edwards, в которых используется специальное масло с очень низкой упругостью пара. Нагревательные элементы диффузионных насосов, обеспечивающие образование струи ртутного пара, могут быть как встроенными внутрь, так и съемными. Успешно эксплуатируются также более дорогостоящие ионные насосы, которые весьма экономичны по сравнению с обычно употребляемыми, особенно при длительной работе.

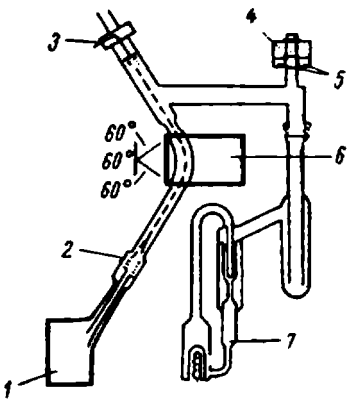


Рис. 9. Схема масс-спектрометра [по Юри, 1948].

1 — предусилитель; *2* — коллекторы ионов; *3* — ввод газа; *4* — магнитный электроразрядный манометр; *5* — полюсные наконечники из альнико; *6* — магнит; *7* — ртутный диффузионный насос.

КОЛЛЕКТОРЫ

Коллекторы показаны на рис. 10. Два пучка ионов с различными массовыми числами — один с массовыми числами 42, 43, 44 и 45, другой с массовым числом 46 — поступают на коллекторы сверху.

Напряженность магнитного поля и ускоряющий потенциал подбираются таким образом, что пучок ионов с массовым числом 46 фокусируется на щель в дне коллектора *1* и собирается, соответственно, коллектором *2*. Более легкие ионы попадают на первый коллектор. Количество электричества, собираемое коллекторами, пропорционально, очевидно, числу ионов, покидающих источник; возникающие токи поступают на компенсационную схему.

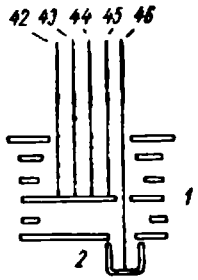


Рис. 10. Коллекторы [по Дансгаарду, 1961].

1 — коллектор 1; *2* — коллектор 2.

КОМПЕНСАЦИОННАЯ СХЕМА

Компенсационная схема показана на рис. 11. Коллектор *1* связан с усилителем со 100%-ной обратной связью, который исполняет функцию трансформатора полного сопротивления. Когда ионный пучок попадает на коллектор *1*, появляющееся на выходе напряжение равно падению напряжения, которое возникает при прохождении сигнала через входное сопротивление, составляющее в масс-спектрометре Мак-Кинни и др. [McKinney и др., 1951]

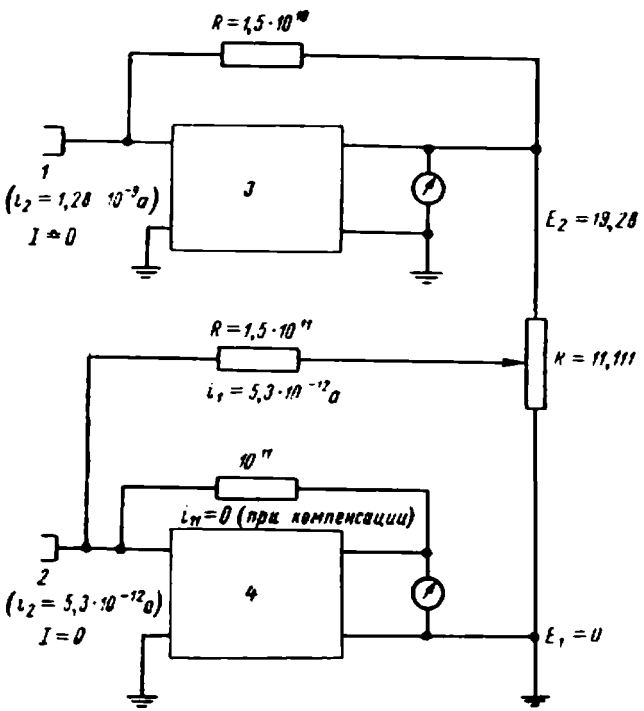


Рис. 11. Компенсационная схема.

I — вход; *i* — ток; *R* — сопротивление; *E* — выход [по Эпштейну, 1951; воспроизведена принципиальная схема прибора в Ла Хойе]; *1* — коллектор № 1; *2* — коллектор № 2; *3* — усилитель постоянного тока; *4* — электрометр с динамическим конденсатором.

величину 1,5 10^{10} *ом*. Из-за наличия обратной связи потенциал коллектора остается близким к нулю. Выход связан с самопишу-

щим потенциометром, скользящий контакт которого соединен в свою очередь с коллектором *2* через высокоомное сопротивление (в приборе Мак-Кинни и др. — 1,5 10^{11} *ом*). Если положение скользящего контакта подобрано таким образом, что потенциал на нем равен падению напряжения, возникающему при прохождении сигнала с коллектора *2* через это высокоомное сопротивление, то потенциал коллектора *2* будет равен нулю. Индикатором, указывавшим наличие компенсации на чикагском масс-спектрометре, служил электрометр с динамическим конденсатором. Это явилось новшеством по сравнению с первоначальной компенсационной системой Нира и др. [1947], где использовался обычный электрометр FP54.

Применение системы усиления, отличной от первоначальной, было связано с тем, что группа Мак-Кинни [Mc Kinney и др.,

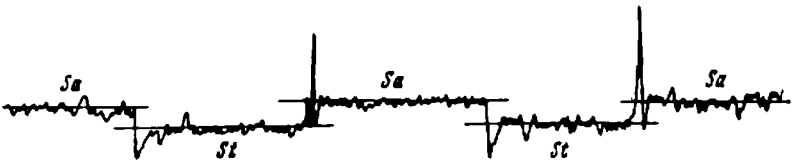


Рис. 12. Пример записи: *Sa* — образец, *St* — стандарт.

1951] столкнулась с трудностями, касающимися стабильности работы усилителей. Впоследствии эта проблема была преодолена фирмой Atlas-Werke, серийный прибор которой M-86 снабжен двумя усилителями постоянного тока, в которых значительно уменьшены как шум, так и дрейф нуля. Для фиксирования компенсации между потенциалами, создаваемыми двумя пиками: одним от образца, а другим — от стандарта, применяются самопишущие потенциометры. Серьезной проблемой, которая будет обсуждена позже в разделе, касающемся палеотемпературной шкалы, является выбор стандартов.

Существенно отметить следующее: все, что практически приходится делать при таком сравнительном методе использования масс-спектрометра, это регистрировать нулевой уровень, отвечающий стандарту, и отклонение от него у образца. Стандартная двуокись углерода, как будет показано позже, отвечает определенному значению температуры, и измеряя отличия от стандарта (см. ниже), которые составляют тысячные доли и могут быть как положительными, так и отрицательными, судят о температуре образца. Если отклонение от нулевого уровня велико, то может не хватить шкалы самопишущего потенциометра для записи сигнала от образца, и тогда следует изменить компенсацию на декадном потенциометре (подвижным контактом), чтобы вернуть перо на шкалу. Пример записи показан на рис. 12. Вертикальные линии на записи означают как раз изменение компенсации. Положение пера на ленте откалибровано в делениях курбелей декадного потенциометра; среднее из семи или восьми значений берется в качестве поправки к отношению, считываемому с декадного потенциометра.

Получить результат означает зафиксировать разницу, выраженную в промилле (т. е. в тысячных долях), между образцом и принятым стандартом:

$$\delta O^{18}/_{00} = \frac{R_{обр} - R_{ст}}{R_{ст}} \cdot 1000,$$

где $R_{обр}$ и $R_{ст}$ представляют собой отношения $CO^{16}O^{18}$ к $CO^{16}O^{16}$ для исследуемого образца и выбранного стандарта соответственно (см. также прилож. 2). Наименьшая ошибка, составившая $\pm 0{,}1^0/_{00}$, была получена автором при исследовании белемнитов при оптимальных рабочих условиях. Для такого рода приборов трудно использовать в лучшем случае более 75% рабочего времени, но несмотря на это ограничение, было проведено много тысяч анализов. Например, Мак-Кинни и др. [McKinney и др., 1951] сообщили, что в течение полутора лет они провели 2000 прецизионных изотопных анализов кислорода в CO_2. Сам автор в Калифорнии за два с половиной года сделал почти 2500 анализов.

В связи с этим следует рассмотреть вопрос о выпускаемых приборах и их надежности. Не являясь по своей специальности физиком-экспериментатором, автор может провести такое рассмотрение только с точки зрения оператора. Прибор, используемый в Ла Хойе, получен из Чикаго, где он был создан группой Юри [McKinney и др., 1951] в институте Энрико Ферми. В Калифорнийском университете прибор обслуживался высококвалифицированными специалистами в области электроники под руководством доктора Эберхарда из группы Гутермана, работающей в физическом институте при университете в Берне (Швейцария). Результатом явилось получение первоклассных данных, что дает основание рассматривать помощь компетентных специалистов при проведении палеотемпературных исследований как весьма важный фактор.

В лаборатории ядерной геологии университета в Пизе я предпринял попытку использовать самодельный масс-спектрометр, сконструированный Дж. Боато в Институте физики при университете в Генуе по схеме Юри. Поскольку этот прибор по ряду причин так и не использовался для работы по изотопному анализу кислорода, то был приобретен масс-спектрометр М-86, выпускаемый фирмой Atlas-Werke. Впоследствии для определения различия в изотопных отношениях у водорода был куплен второй прибор М-86, который оказался весьма хорошим для этих целей, главным образом, из-за малого радиуса (1 дюйм). Результаты по кислороду были вполне удовлетворительными, хотя отсутствие шестидюймового анализатора, резервной линии в системе напуска образца и электрометра с динамическим конденсатором является определенным недостатком такого прибора.

Все эти особенности предусмотрены в масс-спектрометре 6-60-RMS, выпускаемом фирмой Nuclide, который испытывался автором в го-

сударственном колледже в Пенсильвании. Возможности этого прибора обсуждались с Л. Ф. Герцогом. По мнению автора, прибор фирмы Nuclide обладает бесспорными достоинствами, давая лучшие результаты, более высокую точность и требуя меньше времени на изотопный анализ. К другим его преимуществам относятся: примерно в пять раз меньший расход образца, необходимый для анализа; источник типа Нира; отсутствие резких колебаний в давлении, характерных для прибора фирмы Atlas из-за того, что в нем нет «резервной» линии; хорошая точность, которая возрастает с увеличением массового числа; из-за наличия более мощного прогрева в нем не возникает проблемы «памяти».

Масс-спектрометр М-86 имеет постоянный магнит, и в нем используются два сменных блока коллекторов; один для интервала M/e от 2 до 12 и другой для интервала 12—100. Каждый из них представляет собой расположенный внутри магнитного поля двойной коллектор. Напряженность магнитного поля равна примерно 4200 *гс*, а максимальное ускоряющее напряжение составляет 3000 *в*. Для того, чтобы пройти диапазон M/e от 12 до 100, нужно изменить ускоряющее напряжение примерно в 9 раз.

Без переделок прибора на нем нельзя зарегистрировать массовые числа больше 100. Несмотря на относительно низкую стоимость прибора М-86, очевидно, что лучше иметь более универсальный масс-спектрометр, такой как 6-60-RMS. Масс-спектрометры, предназначенные для изотопного анализа, выпускаются и рядом других фирм, но из-за отсутствия опыта работы с ними автор не считает себя вправе останавливаться на их особенностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы видели, что возникший из классических работ конца прошлого века масс-спектроскопический метод вырос в один из важнейших методов исследования. Особенно это относится к затронутой в настоящей главе масс-спектрометрической технике, заключающейся в последовательной электрической регистрации поступающих на коллектор ионов с различными массовыми числами. Следует помнить, что в противоположность этому в масс-спектрографии применяется в основном неэлектрический метод регистрации.

Интересующемуся читателю можно порекомендовать ознакомиться с более ранними работами, ссылки на которые имеются в книге Астона [Aston, 1920]. В них собран весьма интересный материал. Например, как уже указывалось выше, Томсон [Thomson, 1912a, b] установил существование двух изотопов неона: Ne^{20} и Ne^{22}, — хотя до самого последнего времени был убежден, что более тяжелый ион образован из молекулы NeH_2. Ранее отмечалось, что Томсон регистрировал следы на фотопластинках, а плотность их почернения, вызываемого ионным пучком, сложным образом связана с интенсивностью. Однако, несмотря на эту трудность в ряде случаев, особенно при элементном анализе, фотопластинки находят применение, причем достигаемая точность составляет ±10—20%,

а с одним из типов пластинок ±2%. Что касается время пролетных масс-спектрометров, то они не использовались и вряд ли будут использоваться для аналитических целей из-за принципиальных особенностей их работы, которые делают невозможной одновременную регистрацию ионных токов. Несмотря на это, в самое последнее время были проведены эксперименты по выяснению максимально достижимой точности при изотопных анализах кислорода с помощью такого рода приборов. Даже при использовании обогащенного кислорода точность составила всего лишь ±8%.

Уже указывалось, что системы Демпстера и Блекни до 1940 г. являлись базовыми для всех масс-спектрометров. Это безусловно справедливо, если иметь в виду изотопные анализы. Однако к этому времени имелось много и других типов масс-спектрометров. К особенностям упомянутой выше конструкции Нира [Nier, 1947], выполненной целиком из металла, относится наличие либо стеклянных, либо керамических высоковольтных вводов. Во всех более ранних и во многих современных приборах используются стеклянные диффузионные ртутные насосы.

Ранее упоминалась статья Мак-Кинни и др. [Mc Kinney и др., 1950], в которой описывались разного рода усовершенствования, необходимые для проведения весьма точных изотопных анализов, без которых невозможны палеотемпературные исследования. К сожалению, в момент выхода этой статьи в свет в группе, работающей в Чикаго, использовалась уже другая электроника. Поэтому желательно довести опубликованные схемы до современного уровня.

Что касается приблемы одинаковых натекателей, то она не возникает в приборе фирмы Atlas, поскольку в нем используется только один натекатель. С такой системой работали в США много лет тому назад, но сейчас отказались от нее, отдав предпочтение сдвоенному напуску.

Относительно рениевых катодов нужно сказать, что они впервые были использованы в 1950 г. Л. Ф. Герцогом (частное сообщение) и применялись затем рядом других авторов при изотопных анализах, в том числе Шилдсом (для гексафторида урана).

Еще раз стоит остановиться на вопросе об ускоряющем напряжении. В течение примерно десяти лет Клейтон и Герцог использовали ускоряющее напряжение в интервале от 3000 до 5000 *в*. Чем выше ускоряющее напряжение, тем эффективнее работает ионный источник, и следовательно, меньше расход образца для достижения того же самого тока на коллекторе. Полезно отметить, что пределом для тока ионов, соответствующих наиболее распространенному изотопу, является величина порядка 10^{-9} *а*. При большем токе начинает сказываться взаимное отталкивание ионов, приводящее к уширению ионного пучка.

В разделе, касавшемся камеры масс-спектрометра, упоминалось о развертке масс-спектра путем изменения ускоряющего напряжения. Такой метод развертки может вызывать дискриминацию. Это обстоятельство убедило Ингрема в мнении (частное сообщение),

что наилучший способ развертки спектра в масс-спектрометре — развертка путем изменения напряженности магнитного поля. Что касается прогрева, то многие предпочитают либо совсем им не пользоваться, либо пользоваться не очень часто.

Блок коллекторов по необходимости описан весьма сжато. Возможно, следовало упомянуть о заземленных экранах и о супрессорах — электродах для подавления вторично-электронной эмиссии. Читателю, интересующемуся деталями, можно порекомендовать любую подробную монографию по масс-спектрометрии. Здесь же стоит подробнее остановиться на одной особенности, касающейся зарядов, поступающих на коллектор. Ранее утверждалось, что они пропорциональны числу ионов, выходящих из источника. Это справедливо только в идеальном случае. Но, как указал Герцог, для реальных приборов утверждение о равенстве коэффициентов пропорциональности для различных ионов (например, для ионов с массовыми числами 46 и 44) является не совсем строгим. Однако не следует чрезмерно опасаться этого, так как с помощью сдвоенного коллектора сравниваются отношения ионных токов. Необходимо лишь быть уверенным, что дискриминация остается постоянной в тот короткий промежуток времени, пока проводятся сами измерения. Даже если в этот период и происходят незначительные отклонения в коэффициентах пропорциональности, то они вполне допустимы [1].

---

[1] Подробные сведения, касающиеся выпускаемых в Советском Союзе масс-спектрометров, в частности и для изотопного анализа, можно получить в книге А. Э. Рафальсона и А. М. Шерешевского «Современные масс-спектральные приборы». Атомиздат, 1968. (*Прим. перев.*)

ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ШКАЛЫ

Выше уже упоминалось о работе Мак-Кри [McCrea, 1950] по изотопной химии карбонатов и об его экспериментальных исследованиях по наращиванию раковин, в которых были использованы пробы воды, взятые у Палм-Бич, Флорида, и у Ист-Орлеана, Массачусетс. Его данные приведены в табл. VII, показывающей изменение состава медленно образовывавшегося карбоната кальция в зависимости от температуры. Приложенный график показывает, что это изменение может быть выражено линейной зависимостью от $1/T$, где T — абсолютная температура. В результате вычисления (температурных) зависимостей способом наименьших квадратов Мак-Кри получил для вод Флориды и залива Кэйп-Кода (Ист-Орлеан), соответственно:

$$\delta O^{18} = 1{,}579 \cdot 10^4/T - 54{,}27;$$

$$\delta O^{18} = 1{,}648 \cdot 10^4/T - 57{,}64.$$

Сравнение этих двух значений δO^{18} друг с другом в середине температурного интервала наблюдений, например, при 295° К, позволяет получить разность изотопных составов вод Флориды и Кэйп-Кода (1,14%). Вычитая эту разность из полученных по водам Флориды результатов и повторяя процесс вычислений способом наименьших квадратов, получим выражение, включающее все указанные данные,

$$\delta O^{18} = 1{,}620 \cdot 10^4/T - 56{,}75$$

для зависимости между температурой осаждения карбоната кальция и составом CO_2 (который образуется в результате разложения $CaCO_3$, отложившегося из вод залива Кэйп-Код, под действием фосфорной кислоты). По оценке Мак-Кри, среднее отклонение отдельного результата от полученного им выражения (для δO^{18}) равно $\pm 0{,}38$‰.

Он добавил, что в тех случаях, когда имеется 2 образца из одной пробы, то каждому из них он придавал вес $^2/_3$, по сравнению с весом 1 для одного образца из пробы. Полученное Мак-Кри значение 1,62 10^4 является коэффициентом $1/T$ в эмпирической формуле для изменения отношения O^{18}/O^{16}, выраженного в тысячных долях отношения O^{18}/O^{16} при 286,5° К — температуре, при которой $\delta O^{18} = 0$. Соответствующее вычисленное значение равно $1{,}56 \cdot 10^4$. Мак-Кри считает согласованность этих двух величин достаточно хорошей.

ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАРБОНАТНАЯ ШКАЛА МАК-КРИ

Если принять для среднеокеанической воды в качестве первого приближения содержание O^{18}, на 0,75% превышающее его содержание в воде у Кэйп-Код, то зависимость между температурой и соста-

вом для медленно образовывавшегося карбоната кальция будет:

$$t = 16{,}0 - 5{,}17\delta O^{18} + 0{,}092\,(\delta O^{18})^2,$$

где t — температура, °С. Принятая Мак-Кри [McCrea, 1950] величина 0,75‰ основана на результатах проведенных им исследований у Кэйп-Код и Флориды и на вероятности линейной зависимости между соленостью и (изотопным) составом. Далее Мак-Кри указал, что его результаты можно сравнить с линией, нанесенной на график предварительных данных для природных образцов биологического происхождения; если учесть, что применявшийся ранее исходный газ на —0,95‰ отличался от стандарта, получится, что эта линия соответствует линейному уравнению

$$t = 18 - 5{,}44\delta O^{18}.$$

Он добавил, что из обоих уравнений можно получить одну и ту же разность температур образования двух морских карбонатов (исходя из содержания O^{18}) с точностью выше 1° С в интервале температур 0—35° С. Отдельные температуры, конечно, остаются неопределенными до тех пор, пока не станет известным местный изотопный состав воды. Мак-Кри отметил, что если последний (A + + 0,75‰) больше изотопного состава воды у Кэйп-Код, то

$$t = 16{,}0 - 5{,}17\,(\delta O^{18} - A) + 0{,}092\,(\delta O^{18} - A)^2.$$

ШКАЛА НАЙДИНА, ТЕЙС И ЧУПАХИНА

Найдин и др. [1956] разработали палеотемпературную шкалу, в которой используется карбонат кальция, химически осажденный в баках с термостатическим контролем. Позднее Найдин и др. применили результаты этих исследований к измерениям, проведенным на ископаемых организмах, что нельзя считать приемлемым. Этот вопрос будет рассмотрен ниже при обсуждении палеотемператур мелового периода, когда будут приведены и обсуждены данные, полученные этими авторами по материалам СССР. Здесь же приводится лишь выведенное ими уравнение преобразования

$$t = 13{,}3 - 51{,}4\delta + 6{,}8\delta^2.$$

ИЗОТОПНАЯ КАРБОНАТНО-ВОДНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА ЭПШТЕЙНА, БУХСБАУМА, ЛОУЭНШТАМА И ЮРИ

Шкала, разработанная Эпштейном и др. [Epstein и др., 1951] была впервые опубликована в 1951 г.; как уже говорилось, публикация этой работы была отложена вследствие обнаружения методической ошибки в процессе прокаливания. Выше было указано, что кислород из окиси меди, применявшейся в то время для удаления загрязнений из гелиевого потока, образовывал CO_2. Происходил обмен CO_2 с углекислым газом нагреваемого карбоната, что

обуславливало вариации в результатах температурных определений. В результате возникла необходимость пересмотра первоначальной температурной шкалы, и этот пересмотр был действительно проведен чикагской группой [Epstein и др., 1953].

К этому вопросу мы еще вернемся позднее, а теперь рассмотрим материалы, использованные Юри и его сотрудниками [Epstein и др., 1951; 1953] в их экспериментах, а также полученные ими результаты анализа образцов.

Для выращивания при известных температурах морских организмов с известковыми раковинами были использованы термостатные ванны; методика работ была описана выше. Раковины этих организмов пропиливались или просверливались с помощью зубной фрезы, и затем наблюдался новый рост раковины. По всей вероятности, изотопный анализ этого нового известкового материала дает надежные результаты, которые можно затем использовать для определения точек на температурной шкале. Хотя некоторые попытки оказались неудачными, все же многие опыты увенчались успехом, что позволило осуществить построение эмпирической шкалы. Виды выбранных животных относились к сидячим или прикрепленным формам, живущим на относительно ограниченных площадях. Таким образом, было обеспечено, что пункт сбора характеризовал условия, при которых организмы наращивали свои раковины.

Следует отметить, что были использованы арагонитовые формы. Ранее упоминалось, что такие образцы обычно исключались при анализах ископаемых раковин, так как они часто оказываются перекристаллизованными. Как указывалось выше, этого риска можно было избежать при работе с современными образцами, которые могут быть широко использованы и действительно широко используются. Были выбраны участки с наименьшими годовыми колебаниями температуры воды и с минимальным загрязнением приточными пресными водами. Ясно, что эти соображения имеют большое значение. В действительности местами сбора были Пюджет Саунд, зал. Монтерей, Калифорнийский залив и Бермудские острова. В табл. XIII даны описания использованных образцов раковин.

Ясно, что особое внимание было уделено температуре, при которой происходил фактически рост исследованных фрагментов, так как она имеет очень важное значение. Эпштейн и др. [Epstein и др., 1951] иллюстрируют это на примере двух раковин, отобранных в Санта Томас (№ 7, 8, табл. XIII), и отмечает, что поскольку эти образцы были отобраны в конце августа 1949 г., последние несколько миллиметров раковины выросли в период с мая по август того же года.

Хаббс измерял температуры воды на нескольких станциях в течение сентября 1948 г., мая, июля и августа 1949 г., а также наблюдал суточные колебания температуры 18 августа 1949 г. На основании его измерений принято значение средней температуры 15° С (см. табл. XIII). Отмечены суточные колебания в пределах 14,4—17° С. Возможная ошибка может быть оценена в ±1° С. Чтобы

ТАБЛИЦА XIII

Описание образцов раковин, отобранных в Пюджет Саунд, зал. Монтерей, Калифорнийском заливе и Бермудских островах и использованных для определения температурной шкалы

Местонахождение	№ образца	Название вида	Использованные части образца	Определение температуры, °C	Анализ воды
Средний канал, Пюджет Саунд 48°22′30″ с. ш., 122°58′45″ з. д., 130—157 *м*, 22 июля 1949	1	*Volsella modiolus* (двустворка)	Поперечное сечение створки раковины	7,4	—0,91
	2	*Terebratulina transversa* (брахиопода)	Одна створка раковины		
Президентский канал, Пюджет Саунд 48°41′50″ с. ш., 122°59′30″ з. д., 171 *м*, 16 июля 1949	3	*Volsella modiolus* (двустворка)	Поперечное сечение створки раковины	9,4	—1,94
	4	*Terebratulina transversa* (брахиопода)	То же		
Морская станция Гопкинс, Пасифик Гроув, Калифорния	5	*Haliotis rufescens* (красная), 14 мая 1949	По меньшей мере приращение раковины за год	12,6	—0,85
	6	Гигантская *Megathura crenulata*, в 50 *м*, от берега, 3 *м*, август 1949	Поперечное сечение одной створки раковины	11,5	
Санта Томас, Калифорнийский залив, Мексика, 3—6 *м*, 27 августа 1949	7	*Haliotis rufescens* (красная)	Слой в 0,5 *см* от края крупной раковины	15	—0,77
	8	*Haliotis cracherodii* (черная)	То же	15	
	9 10	Двустворки *Fissurella volcano*	Поперечное сечение двух полных раковин	14	
Между Энсенда и Морро Пойнтс, Калифорнийский полуостров, Мексика, 3 *м*, 25 августа 1949	11	*Haliotis rufescens* (красная)	Край раковины	20	—0,81
Бермуды, аквариум в морской лаборатории	12	*Strombus gigas* (улитка)	Регенерированная раковина	31	0,64
	13	*Pinna* sp. (двустворка)	Регенерированная раковина (часть)	29	

оценить среднегодовую температуру, было взято поперечное сечение раковины. Границы обитания ареала определяются температурами воды 11—17° С, поэтому средняя температура роста этого образца раковин была оценена в 14° С с ошибкой менее чем 3° С, но, может быть, всего лишь ±1° С. Для остальных образцов была принята, по существу, та же методика определений.

Табл. XIII не требует объяснений, однако следует указать, что в последнем (правом) столбце приведены δO^{18} воды, соответствующие указанным образцам. При анализе материала применялись различные методы. Так, часть образцов подвергалась тепловой обработке, другая же часть их оставлена без такой обработки; в одном случае (образец № 13) приведены только данные для образца с тепловой обработкой. В табл. XIV показаны полученные результаты. Каждый изотопный анализ, приведенный в таблице, является средним из данных, по меньшей мере, для четырех образцов; точность измерений оценивается в ±0,2‰.

ТАБЛИЦА XIV

Анализ образцов карбоната кальция раковин, описанных в табл. XIII
(с обработкой и без обработки)

№ образца по табл. XIII	Наблюденная температура, °С	Анализ		Поправка на воду	Исправленные анализы	
		с обработкой без нагревания	обработка с нагреванием		с обработкой без нагревания	обработка с нагреванием
1	7,4	1,43	0,36	0,44	1,87	0,80
2	7,4	1,34	0,13	0,44	1,78	0,57
3	9,4	0,54	—1,27	1,47	2,01	0,20
4	9,4	—0,21	—1,14	1,47	1,26	0,33
5	12,6	0,50	—0,51	0,38	0,88	—0,13
6	11,5	1,06	—0,31	0,38	1,45	0,07
7	15	0,92	—0,97	0,30	1,22	—0,67
8	15	0,95	—0,81	0,30	1,23	—0,51
9	14	0,60	—0,43	0,30	0,90	—0,13
10	14	0,46	—0,50	0,30	0,76	—0,20
11	20	0,27	—1,80	0,34	0,61	—1,46
12	31	—0,58	—2,27	—1,11	—1,69	—3,38
13	29	—	—1,85	—1,11	—	—2,86

Ясно видна корреляция между температурой среды, при которой происходил рост морских организмов, и относительным содержанием O^{18} в CO_2, полученном из раковин. Однако Эпштейн и др. [Epstein и др., 1951] указали, что отклонения от линейной зависимости значительно превышают ожидаемую экспериментальную ошибку. Разница в результатах анализа раковин, собранных одновременно в одном и том же месте, исключала возможность объяснения этих отклонений неправильным определением температуры, при

которой происходил рост животных. О «биогенном» эффекте уже говорилось выше (см. стр. 33), и он не будет рассматриваться здесь.

Из сопоставления результатов Мак-Кри [McCrea, 1950] с приведенными в табл. XIV данными следует, что возможные ошибки в настоящей работе могут быть порядка 1‰ от отношения масс 46 и 44. Поскольку загрязнения массы 46 в количестве 3 частей на миллион вызвали бы ошибку, эквивалентную 1‰ отношения, то для обнаружения таких загрязнений обычные химические методы анализа непригодны. Поэтому Эпштейн и др. приняли в качестве критерия правильности анализов наличие постоянной корреляции между температурой, при которой раковины отлагались, и измеренным изменением относительного содержания в CO_2 фракции с массой 46. Изучение данных Эпштейна и др. [Epstein и др., 1951], приведенных в табл. XIV, показывает, что тепловая обработка карбоната кальция органогенного происхождения вызывает понижение кажущихся содержаний O^{18} в CO_2 полученном из всех этих образцов. По-видимому, морские раковины содержали какую-то примесь (в переменных количествах), вызывающую непостоянство зависимости между температурой и содержанием O^{18} при использовании образцов, не подвергавшихся обработке нагреванием. В результате вычисление способом наименьших квадратов результатов, приведенных в табл. XIV, для прогретых образцов дало линейное соотношение

$$t = 11{,}88 - 5{,}91\delta(O^{18}),$$

где t — температура, °C, а $\delta(O^{18})$, как указывалось на стр. 70, разность (в частях на тысячу) между отношениями масс 46 и 44 для образца и стандартного газа. Постоянная 11,88 рассматривалась как характеристика стандартного газа, тогда как другая постоянная 5,91 не зависит от этого газа и отличается от постоянной Мак-Кри [McCrea, 1950] 5,44 (см. стр. 74) также и по предполагаемому направлению состояния неполного равновесия между твердым $CaCO_3$ и растворенным ионом карбоната [Epstein и др., 1951]. Однако, по их мнению, это не объясняет разности.

Обнаружив вышеуказанную ошибку, обусловленную присутствием CuO, Эпштейн и др. [Epstein и др., 1951] исправили свою палеотемпературную шкалу и в дополнении к той же самой статье дали исправленный второй вариант шкалы:

$$t = 14{,}8 - 5{,}41\delta O^{18}.$$

В другой статье, опубликованной теми же авторами [Epstein и др., 1953], дан третий окончательный и принятый до сих пор вариант палеотемпературной шкалы, выведенной в результате анализа дополнительного материала. При этом была использована ранее применявшаяся методика работ: анализ регенерированных частей раковин, выращенных в термостатически контролируемых бассейнах, дополненный анализами раковин, собранных в естественных условиях их обитания.

Были использованы три группы животных: 1) ряд гастропод из Морской лаборатории Гопкинса (их раковины, просверленные или пропиленные, впоследствии регенерировались в термостатированном бассейне при 19° С); 2) группа моллюсков, присланная Хаббсом (Океанографический институт Скриппса), и 3) один образец *Strombus* с Бермудских островов. Для детального изучения сезонных изменений были использованы другие образцы. Содержащиеся в двух таблицах Эпштейна и др. [Epstein и др., 1953] сведения об использованных образцах и полученные им результаты воспроизведены здесь в одной табл. XV.

В четвертом столбце табл. XV приведены температуры термостатированных бассейнов, при которых происходило наращивание раковины. Юри и его сотрудники [Urey и др., 1953] дали для изученных образцов графики средних исправленных значений δO^{18} (в ‰) и температур. На рис 13 воспроизведена эта изотопная температурная шкала (третий вариант шкалы). Вычисление способом наименьших квадратов данных, приведенных в табл. XV, позволило вывести выражение:

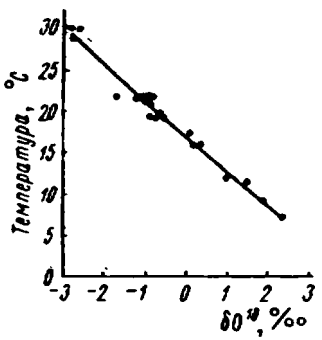


Рис. 13. Изотопная температурная шкала [по Эпштейну и др., 1953].

$$t = 16{,}5 - 4{,}3\delta + 0{,}14\delta^2,$$

где t — температура, °С (вероятная ошибка определения $t = \pm 0{,}6°$ С); δ равно разности (в частях на тысячу) между отношениями масс 46 и 44 в образце и в стандартном рабочем газе, а 16,5 обусловлено выбором стандарта (в данном случае Чикагского) и изотопного состава средней океанической воды. Это — третий вариант палеотемпературной шкалы (из предложенных Чикагской группой). Четвертый, несколько более общий вариант, имеет вид

$$t = 16{,}5 = 4{,}3(\delta - A) + 0{,}14(\delta - A)^2,$$

где все входящие в выражение величины имеют то же значение, что и в третьем варианте шкалы, но введена новая величина A — изотопный состав воды, в которой происходило нарастание раковины моллюска.

Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] вывели это обобщение третьего варианта палеотемпературной шкалы в статье об изменении содержания O^{18} в водах природных источников. Конечно, величина A (содержание O^{18} в воде, в которой отлагается карбонат кальция) неизвестна для палеоокеанов, если пользоваться только карбонатным «термометром». Следовательно, все определения, произведенные с помощью одного только этого метода, дают лишь относительные температуры; абсолютные температуры являются неточными. Однако эти данные представляют ценность для палеоклиматологии

ТАБЛИЦА XV

Образцы, использованные при составлении третьего варианта палеотемпературной шкалы, и полученные данные по Эпштейну [Epstein и др., 1953]

Местонахождение бассейна	Образец	Использованная часть образца	Температура, °C	δO^{18} по анализам воды в бассейнах	δ (наблюденное)	δ (среднее)	δ (среднее, исправленное)
Термостатированный бассейн в лаборатории Гопкинса	(1) Черная гастропода *Haliotis cracherodii*	Регенерированный край (материнское вещество — перламутр)	19	—0,44	—1,03	—1,03	—0,59
	(2)	Регенерированные отверстия в (1) и (2) образцах (материнское вещество — перламутр)			—1,28	—1,28	—0,84
	(3)	Регенерированное (материнское вещество — перламутр)			—1,20	—1,20	—0,76
	(4)	Регенерированный вырез в крае раковины			—1,06	—1,06	—0,62
	(5)	Регенерированный вырез			—1,06	—1,06	—0,62
	(6)	То же			—1,38		
					—1,10	—1,24	—0,80
	(7)				—1,12		
					—0,88	—1,00	—0,56
Термостатированный бассейн в институте Скриппса	(8) Черная гастропода *H. cracherodii*	Регенерированное отверстие	21,5	—0,45	—2,23		
					—2,23		
					—1,80	—2,09	—1,65
	(9а)	Перламутровый слой регенерированного выреза			—1,50		
					—1,50		
	(9в)	Призматический слой регенерированного выреза			—1,64		
					—1,63	—1,50	—1,05
					—1,52		
					—1,39		
					—1,30		
	(10а)	Перламутровый слой регенерированного выреза			—1,57		
					—1,64		
						—1,47	—1,02
	(10в)	Призматический слой того же регенерированного выреза			—1,22		
					—1,43		

Местонахождение бассейна	Образец	Использованная часть образца	Температура, °C	δO^{18} по анализам воды в бассейнах	δ (наблюденное)	δ (среднее)	δ (среднее, исправленное)
Термостатированный бассейн в институте Скриппса	(11а)	Перламутровый слой регенерированного выреза			—1,46 —1,64 —1,64	—1,44	—0,99
	(11в)	Призматический слой этого же регенерированного выреза			—1,12		
	(12)	Среднее для регенерированного выреза			—1,52	—1,52	—1,07
	(13а)	Перламутровый слой регенерированного выреза			—1,70 —1,78 —1,86	—1,64	—1,19
	(13в)	Призматический слой того же регенерированного выреза			—1,60 —1,42 —1,50		
	(14) Улитка *Kelletia kellettii*	Средний образец регенерированного края			—1,48 —1,43 —1,27 —1,53 —1,45 —1,62	—1,46	—1,01
	(15) Устрица *Mytelles californianus*	Средний образец регенерированного края			—1,44 —1,52	—1,48	—1,03
	(16) Известковый червь	Средний образец			—1,29 —1,42	—1,36	—0,91
Бермудские острова, аквариум в лаборатории	(17) *Strombus gigas*	Регенерированный край	29,5	+1,13	—1,41 —1,40 —1,50 —1,51	—1,46	—2,59

Фрагменты, использованные для анализов сезонных колебаний температуры

Местонахождение бассейна	Образец	Минимальная температура (°C)	Максимальная температура, °C	O^{18}, полученное при анализе воды	δ (наблюденное)	δ (среднее)	δ (среднее, исправленное)
Морская станция Гопкинса	(18) *Haliotis cracherodii*	11	14,5	—0,44	11° C 14,5° C	1,02 0,06	1,46 0,50
Санто Томас	(19) *H. cracherodii*	12	17	—0,43	12° C 17° C	0,58 —0,35	1,01 0,08
Между Энсенада и Морро Пойнтс	(20 *H. rufescens*	15	21	—0,29	15° C 21° C	0,03 —1,20	0,32 —0,91
Средний канал Пюджет Саунд	(21) *Macoma* sp.	7,2	9,5	—0,63	7° C 9° C	1,64 1,20	2,27 1,83

в особенности таких периодов как юрский, когда значение δ для океанов было гораздо более стабильным, чем теперь, вследствие отсутствия значительных масс льда.

Эмилиани [Emiliani, 1955a] разработал поправки для плейстоцена (когда имели место ледниковые периоды). Эти поправки, а также мое мнение относительно стабильности величины δ океанов в мезозое, можно будет проверить позднее, когда будет разработан фосфатный термометр. Такая объективная оценка будет иметь большое значение.

Рассмотрим два других вопроса, непосредственно связанных с палеотемпературными шкалами: о стандартах и о солености. Как уже говорилось, в результате измерений δ определяется разность отношений масс 46/44 между образцом газа и стандартом. Используются несколько стандартов; выбор стандарта должен проводиться очень осторожно.

Юри и его сотрудники [Epstein и др., 1951; 1953] имели дело с двумя стандартами; один из них стал «универсальным» эталонным стандартом, который впоследствии получил применение во всех палеотемпературных исследованиях. Для любого стандарта желательно иметь несколько критериев.

1. Стандарт следует иметь в почти неограниченных количествах (это относится к исходному карбонатному материалу).

2. Стандарт (в форме карбоната) должен быть чистым и однородным по величине отношения O^{18}/O^{16}, чтобы проба газа, полученная (без прокаливания) из одного образца этого карбоната, имела тот же изотопный состав, что и другая проба, полученная из другого образца (того же карбоната).

3. Изотопный состав стандарта должен не слишком отличаться от изотопного стандарта образца, подлежащего исследованию.

Стандартный карбонатный материал обычно держат в вакууме, чтобы исключить всякую возможность обмена с течением времени. Стандарт Юри был получен путем измельчения белемнита (ростра вида *Belemnitella americana*), отобранного в Северной Каролине из формации Пиди (верхний мел, маастрихтский ярус). CO_2 был впоследствии получен из этого образца без тепловой обработки.

Когда автор настоящей книги начал в 1958 г. работу над проблемами палеотемператур, карбонат этого ростра был уже полностью использован: осталось несколько образцов газа, но они, к сожалению, хранились в трубках, а не в ампулах. Поэтому весьма возможно, даже вероятно, что имело место фракционирование. Были проведены испытания, показавшие, что обмен, хотя и небольшой, все же имел место, поэтому автор решил использовать другой стандарт.

Первоначальный стандарт Юри, названный чикагским PDB-1, был измерен Крэйгом [Craig, 1957] относительно эталонного изотопного образца № 20 Государственного бюро стандартов (N. B. S.). Это был $CaCO_3$ золенгофенского известняка, для исправленного δO^{18} которого было найдено значение 4,14‰. Это облегчает калибровку новых (вторичных) стандартов. Принятая методика состоит в измерении и определении вторичного стандарта относительно образца N. B. S. № 20 (PDB-1).

Крэйг [Craig, 1957] дал уравнение преобразования опубликованных изотопных анализов (относительно вторичного стандарта) в значения δ относительно PDB-1

$$\delta_{(x\text{-PDB})} = \delta_{(x\text{-B})} + \delta_{(\text{B-PDB})} + 10^{-3}\delta_{(x\text{-B})}\delta_{(\text{B-PDB})},$$

где (x—B) и (x—PDB) относятся к анализам образца (x) относительно какого-то стандарта (B) и относительно стандарта Юри (PDB), а (B—PDB) — анализ стандарта (B) относительно PDB. Все δ выражены непосредственно в тысячных долях.

Автор пользовался в Калифорнии вторичным стандартом Скай [Bowen, 1961a], полученным путем обработки фосфорной кислотой (без прокаливания) нескольких верхнеюрских белемнитов с о. Скай (у берегов Шотландии). Для стандарта Скай было найдено значение $\delta O^{18} = -0{,}3‰$ относительно PDB-1. Стандарт Скай применяется теперь в Италии; впоследствии автор стал пользоваться третьим стандартом — каррарским мрамором, очень чистым и белым карбонатом, который Лаборатория ядерной геологии в Пизе имеет в большом количестве. Гонфиантини [Gonfiantini, 1960] измерил содержание кислорода в этом стандарте (каррарском мраморе) относительно образца N. B. S. № 20 и получил $+2{,}55‰$. Таким образом, каррарский стандарт имеет значение $-1{,}59‰$ относительно PDB-1 (приложение 4).

СОЛЕНОСТЬ

Эпштейн [Epstein, 1951] указал, что между содержанием O^{18} в океанической воде и соленостью должно существовать тесное соответствие, так как процессы испарения и конденсации оказывают сходное воздействие на обе указанные характеристики океанических вод. На рис. 14 приведены результаты исследования проб воды, отобранных Петтерсоном с различных глубин в умеренной и экваториальной зонах океана во время экспедиции на судне «Альбатрос»; эти результаты подтверждают мнение Эпштейна.

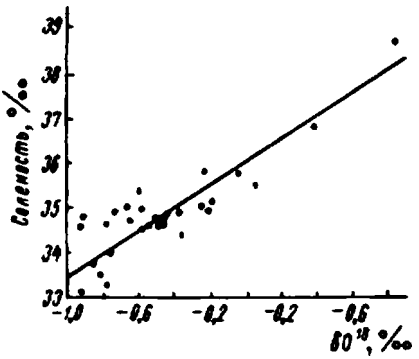


Рис. 14. Зависимость между соленостью и δO^{18} [по Эпштейну и др., 1951].

Рассмотрим принятую методику подготовки проб воды. В основном она заключается в уравновешивании воды с CO_2 и в анализе последнего.

Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] в своей классической работе отмечают, что они уравновешивали 175 *см*³ (NTP) CO_2 25 *г* воды в термостатированной ванне.

С помощью масс-спектрометра анализировалось количество газа, кратное 3 *см*³. Чтобы облегчить уравновешивание, Эпштейн и Майяда понижали pH воды до 6 или меньше, а затем помещали образец в колбу объемом 200 *см*³ с круглым дном, имеющую запорный кран, соединенный с вакуумной установкой. Вода замораживалась в термостатированной ванне, содержащей сухой лед (твердый CO_2), хлороформ и CCl_4, а воздух удалялся. Затем лед расплавлялся и нагревался до комнатной температуры, чтобы освободить газ, захваченный водой при первоначальном замораживании. Повторное замораживание воды и выкачивание воздуха позволяло Эпштейну и Майяде освободиться от остающихся неконденсирующихся газов. Затем в колбу вводился стандартный CO_2 при давлении, несколько

меньшем атмосферного. Уравновешивание проводилось в термостатированной ванне при 25,3° С в течение трех дней; объемы газа, кратные 3 *см*³, отбирались (с помощью газовой пипетки) через двухдневные интервалы и анализировались; эти операции прекращались, когда относительное содержание O^{18} достигло постоянного значения. В процессе уравновешивания колбу часто встряхивали, чтобы не допустить конденсации на стенках сосуда воды, бедной O^{18}. В термостатированной ванне поддерживался уровень воды выше запорного крана, чтобы не допускать охлаждения сосуда и свести к минимуму конденсацию более легкого пара на стенках сосуда.

По данным Эпштейна и Майяда, чтобы показать, что равновесие достигнуто, обычно достаточно провести анализы объемов газа, кратных 3 *см*³, взятых 3—4 раза через определенные промежутки времени. Изотопное равновесие, достигаемое при вышеупомянутом встряхивании, имеет следующий вид:

$$CO_2^{16} + H_2O^{18} \rightleftharpoons CO^{16}O^{18} + H_2O^{16}.$$

Дансгаард [Dansgaard, 1961] применял тот же метод, но брал 5 *см*³ воды в колбе емкостью 60 *см*³ и давление CO_2, равное 100 *мм рт. ст.* Встряхивание колбы производилось несколько раз в течение дня. Он нашел, что время, необходимое для достижения равновесия, равно 2 *ч* в том случае, если вода кислая. Коэффициент фракционирования *f* равен 1,04 при 24° С, следовательно, после уравновешивания содержание O^{18} в CO_2 равно содержанию его в воде, умноженному на *f*. Затем проба газа вводилась в масс-спектрометр, и ее давление уравновешивалось стандартным газом, после чего производился обычный отсчет.

СРЕДНЕЕ δO^{18} ДЛЯ ОКЕАНОВ

Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] нашли для проб воды, отобранных с глубин 500—2000 *м*, при средней солености 34,7‰, среднее δO^{18} равным $-0{,}04 \pm 0{,}1$‰; они приняли за величину среднего δO^{18} океанических вод значение $0{,}00 \pm 0{,}1$‰ (приложение 3).

Позднее Крэйг [Craig, 1961] предложил термин «стандартная средняя океаническая вода», дав ему название SMOW. К этому мы вернемся позднее, однако, следует отметить, что SMOW близка к приведенной выше величине.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ O^{18} И СОЛЕНОСТЬЮ

Данные Эпштейна и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] обнаруживают явную связь между соленостью и содержанием O^{18} и подтверждают полученные ранее Эпштейном [Epstein, 1951] и приведенные на рис. 14 результаты анализа проб Петтерсона. На рис. 15 показаны более новые данные. Однако, хотя процессы, оказывающие воздействие на содержание O^{18}, сходным образом влияют и на соле-

ность, это сходство — лишь качественное. Так, добавление пресной воды (в результате таяния снега) с δO^{18}, равным — 17‰, понижает содержание O^{18} в океанических водах, приблизительно, в $3^1/_2$ раза больше, чем добавление такого же количества пресной воды, например, из устья р. Миссисипи (δO^{18} = —4,9‰). Ясно, что океанические воды одной и той же солености могут иметь различные содержания O^{18}. Следует отметить, что близкое к линейному соотношение, которое мы видим на рис. 15, имеет особое значение, так как большинство проб воды солености 34,5‰ и ниже было отобрано в течениях, проходящих вдоль западного побережья Северной Америки,

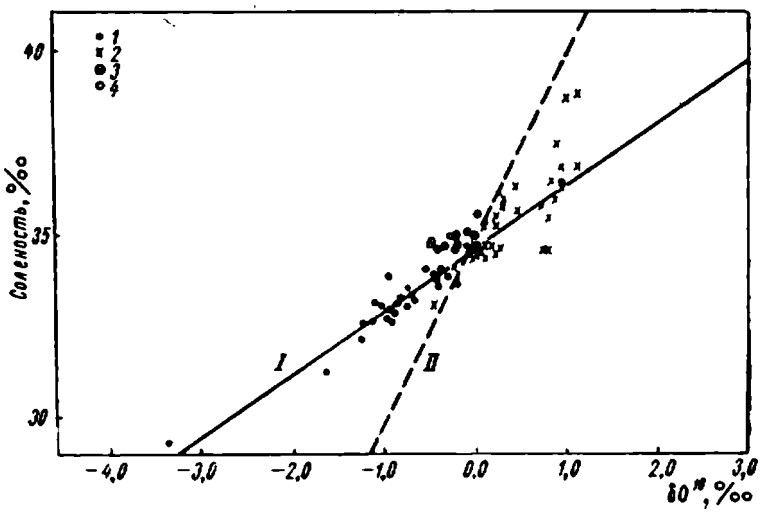


Рис. 15. Зависимость между соленостью и δ O^{18}.

Кривая *I* — экстраполяция до —20‰ при солености = 0; кривая *II* — экстраполяция до —70‰ при солености = 0; *1* — вероятно, разбавление талыми водами; *2* — без разбавления талыми водами; *3* — пробы с глубин 1000—2000 *м*; *4* — пробы с глубин 2001 *м* и более [по Эпштейну, Майяда, 1953].

у Аляски и Калифорнии. Уменьшение солености в значительной мере объясняется присутствием талого снега и льда. Ясно, что чем постояннее изотопный состав загрязняющей пресной воды, тем вероятнее линейность сотношения между соленостью и содержанием O^{18} в океанических водах.

Важное значение солености для палеотемпературных исследований очевидно, и поэтому в многолетних исследованиях по мезозою автор взял за правило отбор белемнитов из отложений открытого океана или в районах, пелеогеография которых хорошо известна и где, следовательно, можно исключить (при отборе образцов) речные эстуарии и подобные им особые случаи, если не исключена возможность опреснения.

В мезозое средний изотопный состав палеоокеанов должен был быть гораздо более стабильным, а соленость (за исключением районов,

близких к устьям рек и т. п.) изменялась лишь незначительно из-за отсутствия на протяжении этой эры значительных масс льда. Естественно, что соленость должна была быть ниже, чем средняя соленость в настоящее время; содержание же O^{18} наоборот несколько выше, так как (согласно заявлению Эмилиани в дискуссии, происходившей в Морской лаборатории в Майами) оно должно было непрерывно уменьшаться, начиная с юрского периода, за счет планктонных фораминифер и других микроорганизмов. Остатки этих организмов опускались в глубины моря и тем самым исключались из циркуляции, что и давало этот постепенный эффект истощения[1]. Юри и его сотрудники [Urey и др., 1951; 1953] приняли δO^{18} средних океанических вод за нуль для мезозоя; это значение принималось в более поздние годы и будет приниматься до тех пор, пока не войдет в употребление фосфатный термометр. Это в какой-то мере ограничивает применение палеотемпературного анализа. Температуры, полученные на основании карбонатной шкалы, используются для определения относительных условий климата в различных районах, тогда как успешная разработка фосфатной термометрии позволила бы получить абсолютные значения палеотемператур.

---

[1] Однако этот эффект, возможно, менее значителен, чем считали раньше, так как, по мнению некоторых, хотя планктон и является основным исходным материалом органических веществ в мелководных морских осадках, по мере увеличения глубин постепенно остается все меньше шансов сохранения такого материала. Во всяком случае, планктон, образовавшийся у поверхности океана или близко к ней, повторяет свой жизненный цикл в пределах верхних сотен метров смешанного слоя. Следовательно, после смерти лишь небольшой процент организмов оседает на дно моря.

КОНЦЕНТРАЦИЯ МАГНИЯ И СТРОНЦИЯ

Ранее уже отмечалось, что температура и химический состав морской воды, в которой происходит рост организмов, могут оказывать влияние на отношение O^{18}/O^{16} в скелетах организмов. Это справедливо также и для отношения арагонит — кальцит, о котором следует сказать подробнее. Как кальцит, так и арагонит, отдельно или оба вместе, могут быть использованы организмами для построения их скелетов; эти два минерала, являющиеся разновидностями карбоната кальция, всегда образуют отчетливые микроструктурные части скелетов морских организмов. Примерами организмов, использующих как устойчивую форму карбоната кальция (кальцит), так и неустойчивую (арагонит), являются современные пелециподы, гастроподы, мшанки и некоторые известковые трубки, а также отряд ископаемых цефалопод Ammonoidea. Для изученных групп нашли, что соотношение арагонита и кальцита в скелетах представителей определенного вида в целом с возрастом особи изменяется в данной окружающей среде. Изменения этих отношений для какого-либо вида можно коррелировать с температурой — чем выше температура, тем больше величина отношения арагонит — кальцит.

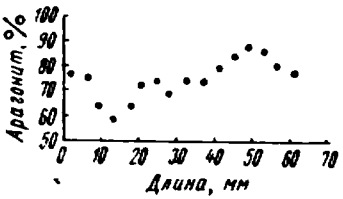


Рис. 16. Циклические изменения отношений арагонит — кальцит при последовательном нарастании трубки червя из прибрежных вод Бермудских островов [по Лоуэнштаму, 1960; McGraw-Hill, Encyclopedia of Science and Technology, vol. 9.]

Лоуэнштам [Lowenstam, 1960] показал, что температурная зависимость яснее всего видна на таких скелетах, на которых происходит послойное нарастание на периферии, например, на известковых трубках серпулидных червей. На рис. 16 показаны периодические изменения этого отношения для последовательных приращений трубки такого червя из прибрежных вод Бермудских островов, где наблюдается довольно значительные годовые разности температуры воды; —14° С (16—30° С). Образец, данные по которому приведены на рис. 16, был, согласно Лоуэнштаму, отобран еще живым в начале лета, до того как температура воды достигла сезонного максимума. Отношение арагонит — кальцит нанесено на график в зависимости от величин последовательных приращений трубки, причем последние их значения приведены в левой части графика. Зоны летнего роста совершенно явно состоят из 90% арагонита, тогда как зоны зимнего — всего на 60%. Вопрос использования этих отношений в качестве простого показателя температуры осложняется тем, что на величину этого отношения, по-видимому, влияет физиология

организма. Таким образом, особи различных видов, выросшие при одной и той же температуре (воды), иногда обнаруживают различия в величине этого отношения.

Лоуэнштам [Lowenstam, 1960] отметил, что при изучении некоторых пелеципод и гастропод, отобранных из тропических или субтропических до умеренных вод, получены более определенные результаты. В этих случаях раковины почти всегда состоят из арагонита и лишь в формах, живущих в наиболее холодных водах, могут появиться следы (до 10%) кальцита. Для иллюстрации зависимости осаждения карбоната от температуры Лоуэнштам использует также зеленые, бурые и некоторые красные водоросли. Поскольку область распространения этих аккумулирующих арагонит видов практически ограничена тропическим поясом, определяемым изотермами 16° С для наиболее холодного месяца года, ясно, что арагонит является пассивным осадком теплых вод. Ясно также, что отношения арагонит — кальцит в какой-то мере зависят от химического состава воды.

СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ И СТРОНЦИЯ

На содержания магния и стронция в современных видах оказывают влияние минеральная форма, филогенетическая ступень развития определенного вида, а также химический состав и температура воды, в которой этот вид встречается.

Становится более ясным, что отдельные факторы оказывают влияние на некоторые свойства карбонатных скелетов. Например, отношение O^{18}/O^{16}, отношение арагонит — кальцит и содержания магния и стронция чувствительны к температуре окружающей среды. Кристаллическая форма определяет аккумулирование стронция и магния: так, по данным Чэйва [Chave, 1954], Гольдшмидта и Графа [Goldsmith, Graf, 1955] и Одема [Odum, 1951; 1957], арагонит благоприятствует накоплению стронция, а кальцит — магния. Поскольку экологические факторы оказывают воздействие на свойства скелета, изучение этих свойств может дать существенную информацию об экологии организма. В последние годы проводились и проводятся исследования такого рода и, в частности, изучение возможных изменений химического состава океанов на протяжении последних 250 млн. лет, что имеет большое значение для палеотемпературных работ по мезозою. Здесь приводятся результаты исследования содержаний стронция и магния в современных и ископаемых организмах.

В 1961 г. Лоуэнштам опубликовал результаты анализов современных и ископаемых замковых брахиопод. Для современных форм обнаружено влияние температуры на отношения Sr/Ca и Mg/Ca. Были использованы ископаемые формы от современных до миссисипских (шлифы исследовались при 450-кратном увеличении, чтобы выяснить, сохранилась ли как показатель изменения первоначальная микроструктура). Некоторые образцы оказались диагенетически измененными, и в этих случаях Mg был утрачен. Это представляет

интерес, так как вторичный кальцит из неметаморфизованных карбонатных пород, не подвергавшихся гидротермальному изменению, также имеет низкое содержание $MgCO_3$. В некоторых диагенетически измененных формах Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] отметил для ряда миссисипских образцов изменение в отношении O^{18}/O^{16} в —1,2‰, 20%-ное уменьшение содержания карбоната стронция и 50%-ное уменьшение содержания карбоната магния. Он получил эти цифры в результате изучения трех образцов, соответствующих различным степеням диагенетического изменения в отношении вышеупомянутых факторов. Однако найдены образцы раннепермского возраста, для которых отношения O^{18}/O^{16} и содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ сходны с аналогичными характеристиками современных видов.

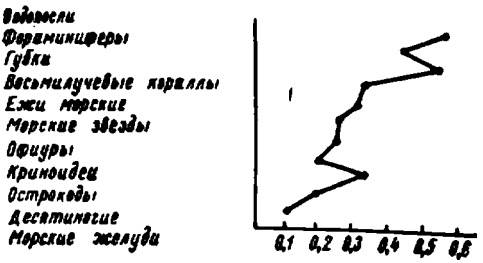


Рис. 17. Наклоны кривой зависимости содержания Mg от температуры для различных классов организмов [по Лоуэнштаму, 1960, McGraw-Hill. Encyclopedia of Science and Technology, vol. 9].

МАГНИЙ

Как было указано выше, кальцитовая структура может аккумулировать этот элемент в твердом растворе в значительно большей мере, чем арагонитовая. Так, биологическое аккумулирование арагонита редко превышает 1 мол.% $MgCO_3$, тогда как кальцитовые осадки могут содержать даже 19 мол.%. Найдено, что в кальцитовых скелетах особей одного и того же филогенетического класса содержание $MgCO_3$ возрастает при повышении температуры окружающей среды.

Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] дал кривую зависимости содержания Mg от температуры; наклоны этой кривой различны для разных классов организмов (рис. 17). Вообще говоря, наклоны этих кривых обнаруживают тенденцию к понижению с повышением филогенетического уровня класса. Следует добавить, однако, что по одному виду иглокожих выявлено, что кривая зависимости содержания Mg от температуры для отдельного вида может отклоняться от кривой, характерной для класса в целом. Химический состав морской воды также оказывает влияние на содержание Mg в карбонатных скелетах. При одном и том же температурном режиме иглокожие из вод с низкой соленостью содержат меньше Mg, а замковые брахиоподы из вод с высокой соленостью — больше Mg, чем формы тех же или родственных видов океанических вод со средним химическим составом.

СТРОНЦИЙ

Выше уже говорилось о предпочтительном аккумулировании Sr в арагонитовых скелетах раковин; так, содержание $SrCO_3$ в кальцитовых скелетах редко превышает 0,4 мол.%, тогда как в арагонитовых

оно может достигать даже 1,3 мол. %. Однако, как показал Лоуэнштам [Lowenstam, 1964a] в своей новой работе по образцам, отобранным на Палау (в южной части Тихого океана), в более высокоорганизованных классах моллюсков (пелециподах, гастроподах и цефалоподах) существует сильная физиологическая дискриминация по отношению к Sr. Он нашел, что, тогда как организмы, не относящиеся к моллюскам, и группа примитивных моллюсков Polyplacophora показывают отношение Sr/Ca или близкое, или лишь слегка превышающее аналогичное отношение для морской воды. Более высокоорганизованные моллюски, упомянутые выше, имеют низкую величину отношения Sr/Ca и явно усваивают кальций предпочтительно по сравнению со стронцием.

Эти низкие величины отношений Sr/Ca были обнаружены ранее Одэмом [Odum, 1951; 1957], Томсоном и Чау [Thompson, Chow, 1955], Боуэном [Bowen, 1956], Турекьяном и Армстронгом [Turekian, Armstrong, 1960]. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964a] нашел, что более древним ископаемым гастроподам соответствуют более высокие отношения Sr/Ca. Так, отношения Sr/Ca у раннепенсильванских образцов в два раза больше, чем у современных видов. Как будет показано ниже, большинство исследователей считает, что отношение Sr/Ca в морской воде остается постоянным в течение последних 300 млн. лет. Поэтому отмеченный факт нельзя объяснить изменением содержания Sr с течением геологического времени. По мнению Лоуэнштама, это явление может иметь случайный характер или быть обусловленным различием отношений Sr/Ca во внутренних морях и открытом океане (образцы взяты из шельфовых морских отложений во внутренних водах Северо-Американского континента).

Лоуэнштам [Lowenstam, 1964a] обнаружил также постепенное уменьшение отношений Sr/Ca в раковинах гастропод с течением геологического времени, изучая химический состав фауны пенсильванских, меловых и современных отложений. Он объясняет это тенденцией к предпочтительному усвоению организмами кальция по сравнению со стронцием, причем проводит сопоставление с отношением Sr/Ca в море. В случае линейного уменьшения отношений Sr/Ca с течением времени они были бы у наиболее древних раннекембрийских гастропод приблизительно такими же, как у морской воды в настоящее время, т. е. отношения Sr/Ca у них были бы такими же, как отношения у современных примитивных моллюсков Polyplacophora и у видов с арагонитовыми скелетами, относящихся к более низким, более примитивным классам. Такая экстраполяция отношений Sr/Ca в арагонитовых скелетах допенсильванских гастропод, конечно, представляется рискованной, однако, тенденцию, намечающуюся при изучении этих данных, можно считать вполне приемлемой. Лоуэнштам указывает, что эта тенденция чрезвычайно интересна: если можно будет показать, что она связана с биохимическими эволюционными изменениями гастропод, ее можно будет

считать первым объективным выражением биохимической эволюции начиная с данных по ископаемым формам. Ясно, что необходим сбор дополнительных данных.

ИСТОРИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Поскольку перечисленные выше исследования связаны с историей океанов, они представляют интерес для палеоклиматологов и климатологов. Как уже говорилось, найдены ископаемые образцы с теми же соотношениями между O^{18}/O^{16} и содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$, что и современные. В этих случаях можно предполагать, что первоначальные концентрации трех химических элементов, входящих в состав раковин, остаются постоянными. Такие образцы известны еще из ранней перми, а если рассматривать только отношения O^{18}/O^{16} и содержания $SrCO_3$, то и из домиссисипских.

Нас интересуют следующие вопросы: 1) оставались ли в океанах постоянными в течение последних двух или трехсот миллионов лет содержание O^{18} и отношения Sr/Ca и Mg/Ca; 2) остаются ли у замковых брахиопод стабильными концентрации $MgCO_3$ и $SrCO_3$ и отношения O^{18}/O^{16} с миссисипского и пермского времени; 3) можно ли считать относительные концентрации этих трех компонентов раковин надежным показателем относительных концентраций этих химических компонентов в океанических водах. Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] отмечает близкое сходство зависимостей между отношениями O^{18}/O^{16} и содержанием $SrCO_3$ в одном плиоценовом, двух меловых, трех пермских и одном миссисипском образцах.

Зависимость между содержанием $MgCO_3$ (и отношением O^{18}/O^{16}) у плиоценового образца также сходна с аналогичной зависимостью у одного из пермских образцов. Найденные для этих образцов связи между относительными концентрациями соединений, входящих в состав раковин, сходны с аналогичными зависимостями у современных образцов из вод, химический состав которых близок к химическому составу средних океанических вод. В этих случаях требуется лишь небольшая водная поправка на концентрации O^{18}, Sr и Mg. У двух других пермских образцов зависимости между O^{18}/O^{16} и содержанием $SrCO_3$ сходны с аналогичными соотношениями для современных образцов из засоленных вод. Следовательно, в границах методов сравнения данные для ископаемых и современных образцов в основном согласуются. Это очень важно, так как указывает на отсутствие диагенетических изменений в исследованных образцах, а также, согласно Лоуэнштаму [Lowenstam, 1961], физиология замковых брахиопод остается более или менее постоянной с позднемиссисипского времени. На этой стадии исследований желательно было бы изучить связь между рассматриваемыми свойствами раковин (а именно, отношением O^{18}/O^{16}, концентрациями стронция и магния и отношениями Sr/Ca и Mg/Ca) и теми же свойствами морской воды, в которой образовался материал раковин.

Отношения O^{18}/O^{16}. Как уже было сказано, эти отношения у современных раковин могут служить непосредственным показателем

концентрации O^{18} в окружающей водной среде при любой данной температуре.

Стронций и магний. Как было сказано выше, Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] и другие показали, что аккумулирование этих элементов в карбонатах раковин определяется законами кристаллохимии, химическим составом и температурой воды и физиологией организма; у более высокоорганизованных моллюсков, как уже упоминалось, существует физиологическая избирательность по отношению к Sr. Эти сведения опубликованы в статье Лоуэнштама [Lowenstam, 1964a], вошедшей в сборник, посвященный дню рождения Юри, однако, ранее Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] уже отмечал аналогичное предпочтительное аккумулирование кальция по сравнению и со стронцием и с магнием у замковых брахиопод. Наблюдались также характерные уровни избирательности стронция и кальция, различные у разных видов. Был отмечен еще один интересный факт: чувствительность этих организмов к изменениям концентрации стронция и магния в морской воде оказывает влияние на отношения Sr/Ca и Mg/Ca. Это имеет важное значение, так как изменения в химическом составе палеоокеанов должны были, следовательно, отразиться на содержаниях Sr и Mg и на отношениях Sr/Ca и Mg/Ca у ископаемых раковин, а также на связанных с ними отношениях изотопов кислорода. Как уже говорилось выше, содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и их связь с отношениями O^{18}/O^{16} у некоторых ископаемых сходны с аналогичными характеристиками современных раковин. Поэтому можно сделать вывод, что или химический состав океана остается в основном тем же с позднемиссисипского времени, или это сходство зависимостей — совпадение. Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] очень хорошо резюмировал аргументы в пользу стабильности химического состава океанских вод следующим образом.

1. Показано, что кристаллическая форма карбоната у замковых брахиопод остается одной и той же с миссисипского времени, так как кристаллохимический процесс аккумулирования Mg и Sr остается неизменным на протяжении 250 млн. лет — промежутка времени, соответствующего диапазонам возрастов изученных образцов.

2. Современные организмы отобраны из различных по химическому составу океанических вод и имеют различные отношения Sr/Ca и Mg/Ca; это говорит об отсутствии какого-либо гомеостатического механизма сохранения определенного отношения Sr/Ca или Mg/Ca.

3. Различия между содержаниями Sr и Mg в анализировавшихся вымерших видах были явно сходны с аналогичными различиями для современных видов; оказалось, что зависимость между содержаниями Mg и Sr и отношениями изотопов кислорода у вымерших и у современных видов очень близки.

4. Величины температурного влияния на отношения изотопов кислорода и на содержания Sr и Mg в раковинах значительно отличаются друг от друга. В интервале от 10 до 26° С отношения изотопов кислорода отличаются приблизительно на 3,5‰, содержания

$SrCO_3$ могут превышать наименьшие их значения в два раза, а содержания $MgCO_3$ — в 7,5 раза.

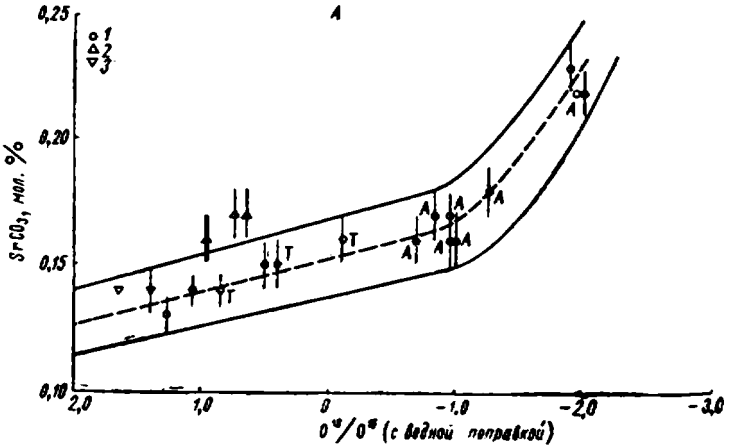
Автор согласен с Лоуэнштамом, что указанные аргументы совершенно исключают совпадение как действенный фактор. Кроме того, поскольку отношения изотопов кислорода, концентрации $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношения Sr/Ca и Mg/Ca у изученных Лоуэнштамом ископаемых всегда лежат в пределах величин, найденных для современных образцов, очень вероятно, что концентрации O^{18} и Sr, а также отношения Sr/Ca для океанов остаются, по существу, постоянными в течение последних 2,5 10^8 лет, а концентрации Mg и отношения Mg/Ca — в течение последних 2 10^8 лет.

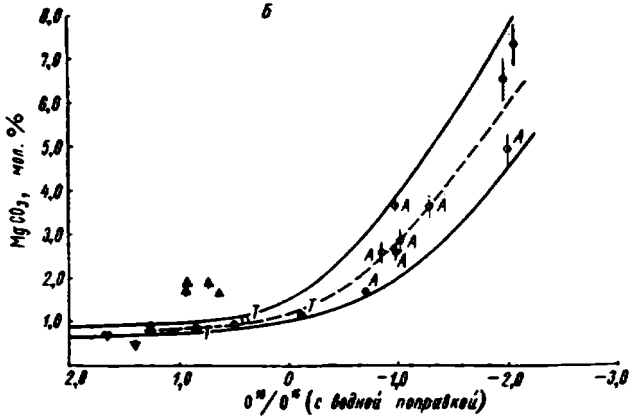
Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] указал, что Х. Дж. Боуэн [Bowen, 1956] ранее защищал точку зрения постепенного увеличения отношения Sr/Ca в палеоокеанах от силура до настоящего времени. Эта точка зрения, противоположная мнениям Одема [Odum, 1957] Келпа и др. [Kelpa и др., 1951] и самого Лоуэнштама [Lowenstam, 1961], основана на том факте, что отношения Sr/Ca в кораллах с возрастом уменьшаются. Для объяснения этого факта Одем предположил, что палеозойские кораллы могли образовывать кальцитовые скелеты вместо арагонитовых (как в послепалеозойских видах). Поскольку истинная кристаллическая форма раковин палеозойских кораллов еще не установлена, этот вопрос не может быть решен окончательно, хотя и следует упомянуть, что Лоуэнштам располагает некоторыми данными, подтверждающими интепретацию Одема. Это значило бы, что резкое увеличение отношения Sr/Ca у ископаемых кораллов на границе палеозоя с мезозоем было установлено эволюционным изменением минералогического состава их скелетов (от кальцита к арагониту), а не изменением отношения Sr/Ca в океанах, как предположил Х. Дж. Боуэн.

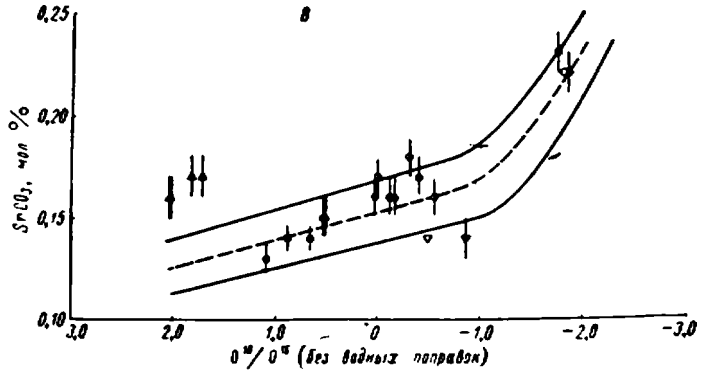
СОВРЕМЕННЫЕ И ИСКОПАЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] показал, что содержания $MgCO_3$ и $SrCO_3$ в современных образцах из вод солености 33,5—36,5‰ возрастают с уменьшением отношений O^{16}/O^{16} (с поправками на воду). Как уже говорилось выше, в карбонатах, отложившихся в изотопном равновесии с окружающими водами, отношения O^{18}/O^{16} (с поправками на воду) зависят от температуры. В этих современных образцах температуры, вычисленные по отношениям изотопов кислорода (с поправками на воду) попадают в годичный интервал изменения температур воды (если он известен). Ясно, что брахиоподы отлагают карбонат раковин в изотопном равновесии с окружающей водой и, следовательно, увеличение содержаний $MgCO_3$ и $SrCO_3$ с возрастанием температур, вычисленных по отношениям O^{18}/O^{16} (с поправками на воду), указывает, что эти свойства также зависят от температуры.

На рис. 18 *A-E* показаны данные Лоуэнштама [Lowenstam, 1961]. Содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ нанесены на график в зависи-


А
1
2
3
0,25
0,20
0,15
0,10
SrCO3, мол. %
2,0
1,0
0
-1,0
-2,0
-3,0
O18/O16 (с водной поправкой)


Б
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
MgCO3, мол. %
2,0
1,0
0
-1,0
-2,0
-3,0
O18/O16 (с водной поправкой)


В
0,25
0,20
0,15
0,10
SrCO3, мол. %
3,0
2,0
1,0
0
-1,0
-2,0
-3,0
O18/O16 (без водных поправок)

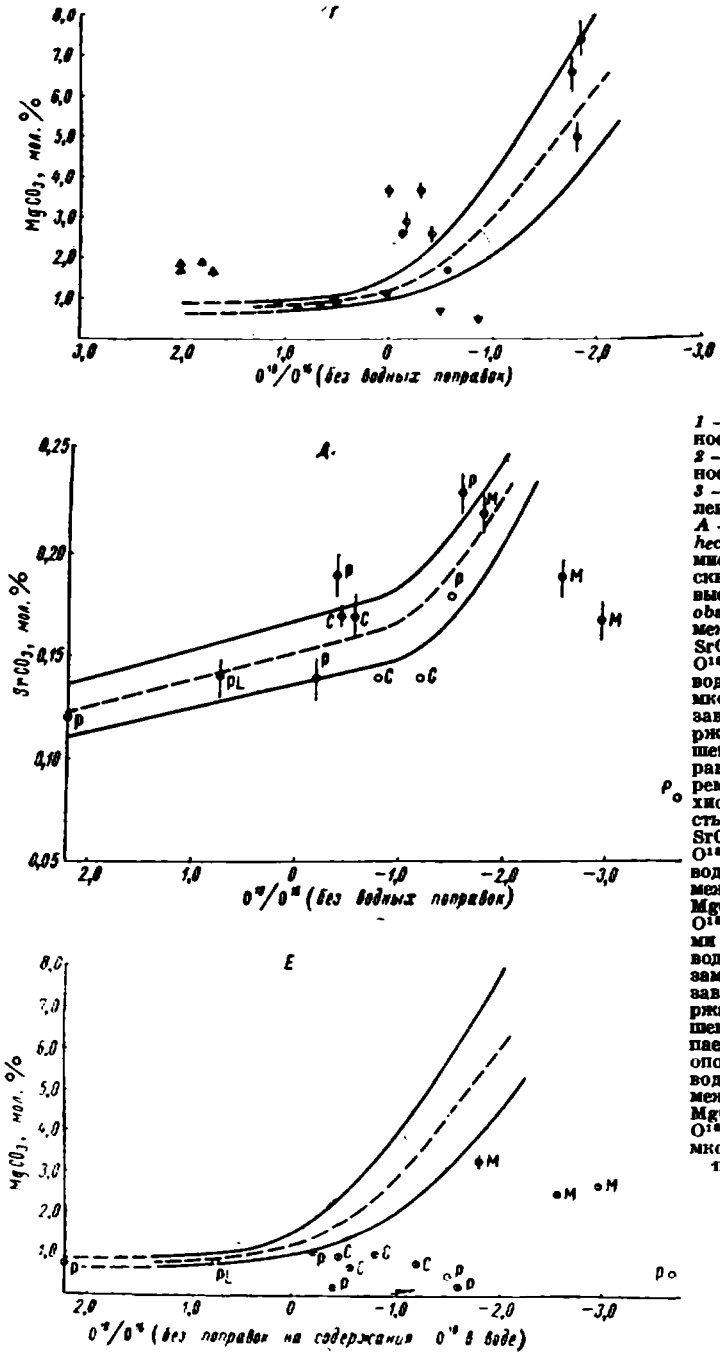


Рис. 18. Зависимость между содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} с поправками на воду, а также средние отклонения определений Sr и Mg [по Лоуэнштаму, 1961].

1 — образцы из вод соленостью 33,5—36,5‰; *2* — образцы из вод соленостью больше 36,5‰; *3* — образцы из вод соленостей меньше 33,5‰; *А* — вид рода *Argyrotheca*; С — меловые; М — миссисипские; Р — пермские; PL — плиоценовые; Т — *Terebratalia obsoleta*; *А* — зависимость между содержаниями $SrCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} (с поправками на воду) у современных замковых брахиопод; *Б* — зависимость между содержаниями $MgCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} (с поправками на воду) у современных замковых брахиопод; *В* — зависимость между содержаниями $SrCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16}, без поправок на воду; *Г* — зависимость между содержаниями $MgCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16}, не исправленными на содержание O^{18} в воде у современных замковых брахиопод; *Д* — зависимость между содержаниями $SrCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} у ископаемых замковых брахиопод (без поправок на воду). *Е* — зависимость между содержаниями $MgCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} у ископаемых замковых брахиопод (без поправок на воду).

мости от отношений O^{18}/O^{16} (с поправками на воду). Вертикальные отрезки, проходящие через экспериментальные точки, представляют средние отклонения при определениях Sr и Mg. Через экспериментальные точки образцов из вод соленостей 33,5—36,5‰ проведены пунктиром плавные кривые. Сплошные кривые определяют границы полного разброса в экспериментальных точках тех же образцов. Лоуэнштам отмечает, что малое изменение содержаний $SrCO_3$ и $MgCO_3$ в зависимости от отношений изотопов кислорода (с поправками на воду) в нижних частях кривых может внушить мысль об отсутствии корреляции. Однако три из семи точек, определяющих малые наклоны двух кривых, относятся к образцам одного вида *Terebratalia obsoleta* и данные для этих образцов обнаруживают положительную корреляцию содержаний $SrCO_3$ и $MgCO_3$ с отношениями O^{18}/O^{16} (с поправками на воду), и следовательно, с температурой. Кривые, проведенные через эти три точки, имели бы, однако, более крутой наклон, чем плавные кривые, проведенные через все экспериментальные точки. Шесть из восьми точек, определяющих крутые наклоны этих двух кривых, соответствуют образцам четырех видов *Argyrotheca*. Наклон кривой зависимости между содержаниями $SrCO_3$ и отношениями изотопов кислорода (с поправками на воду), проведенной через указанные шесть точек, близок к наклону кривой для всех образцов. Что касается зависимости содержаний $MgCO_3$ от отношений изотопов кислорода (с поправками на воду), наклон плавной кривой, проведенной через точки, соответствующие тем же четырем образцам, был бы меньше наклона кривых для всех образцов. Лоуэнштам делает вывод, что содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ в раковинах брахиопод варьируют не только с температурой, но и с видом. Отношения изотопов кислорода, конечно, меняются только в зависимости от температуры.

В результате изменения содержаний Mg и Sr в различных видах брахиопод при данной температуре получается разброс экспериментальных точек, который может быть связан с различными реакциями на температуру у разных видов. Треугольники, обращенные вверх на рис. 18, относятся к образцам из Средиземного моря, где соленость вод превышает 36,5‰. Эти треугольники размещаются над площадями, ограниченными сплошными кривыми для точек образцов из вод, соленость которых равна 35 ± 1,5‰. Перевернутые треугольники соответствуют образцам с Аляски, из вод с низкой (меньше 33,5‰) солености; в то время как на кривой Sr они лежат в пределах площади, ограниченной сплошными кривыми; на кривой Mg они внутри этой площади (но у нижней ее границы) или ниже сплошных кривых. Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] показал, что содержание Sr в образце, отобранном у о. Капри из вод высокой солености, примерно на 10% больше, а его содержание в образце из зал. Ауке, близ Джуно (Аляска), из вод низкой солености, примерно на 5% ниже значения средних содержаний Sr в четырех других образцах. Эти образцы были отобраны у берегов Калифорнии, в Калифорнийском заливе и у Бермудских островов из вод, соленость которых

близка к средней солености океана. Аналогичное сопоставление по магнию показало, что образец из вод с высокой соленостью имеет содержание его примерно на 10% выше, а образец из вод с низкой соленостью — на 20% ниже.

Пытаясь обработать весь материал так, как если бы он состоял только из ископаемых, Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] построил графики, показывающие те же содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ в зависимости от отношений изотопов кислорода, не исправленных на содержание O^{18} в воде, в которой происходило нарастание раковины. Для сравнения здесь же нанесены сплошные и пунктирные линии с графиков с поправками на воду. В тех случаях, когда образцы были отобраны из вод с соленостями, близкими к соленостям средних океанических вод, т. е. от 33,5 до 36,5‰, были найдены те же соотношения. Однако в то время как 13 образцов имеют на кривой Sr экспериментальные точки внутри ранее определенной зоны, на кривой Mg три из них попадают за пределы этой зоны. Эти три образца отобраны у о. Барбадос и в Гаррингтонском проливе (Бермудские острова), где содержания O^{18} в водах равны +0,4‰ и +0,8‰ относительно средней океанической воды [Epstein, Mayeda, 1953]. Лоуэнштам привел эти данные до того, как Крэйг [Craig, 1961] предложил стандартную среднюю океаническую воду, поэтому здесь использован другой более ранний способ выражения этих величин. Лоуэнштам утверждает, что различия в зависимостях между содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и неисправленными отношениями O^{18}/O^{16} для этих образцов, с учетом расположения точек относительно зон между сплошными кривыми, обусловлены различиями в наклонах этих двух кривых. Остальные точки на двух графиках, лежащие выше зон, ограниченных сплошными кривыми, относятся к образцам с Бермудских островов и из вод Средиземного моря, характеризующихся высокой соленостью (содержания O^{18} равны +0,9‰ и +1,1‰ соответственно). На обоих графиках есть две точки ниже зоны, ограниченной сплошными кривыми, — это точки образцов, отобранных из вод с низкой соленостью у Аляски (содержание O^{18} = −2,3‰).

Ясно, что вышесказанное позволяет различать образцы, отобранные из морских вод с нормальной соленостью, вод с повышенной соленостью и разбавленных пресными водами. Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] выводит заключение, что зависимости между содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношениями изотопов кислорода в ископаемых, сохранивших эти свои первоначальные характеристики неизменными, будут сравнимы с аналогичными соотношениями у современных образцов из вод, сходных по химическому составу со средними океаническими водами, или из вод повышенной солености. Это справедливо также, если ископаемое относится к ледниковому периоду (как уже было сказано, современные брахиоподы с Аляски отобраны из вод с содержанием O^{18}, равным — 2,3‰, с низкой соленостью 30‰.) Для периода, характеризующегося отсутствием оледенения, Лоуэнштам вычислил, что воды пониженной солености

(30‰) должны иметь содержание O^{18}, равное —1‰, а не —2,3‰. Этот вывод справедлив, если предположить, что ледниковый период в прошлом имел оледенение, сравнимое по масштабу с современным. Насколько известно, замковые брахиоподы не переносят воды с соленостью меньше 30‰, и нет никаких геологических доказательств того, что в прошлом это было по-другому.

Для ископаемых образцов, относящихся к межледниковому периоду, и отобранных в водах низкой солености (30‰), поправка на воду к содержанию O^{18} для карбоната раковины была бы, как уже говорилось, равна —1‰. Следовательно, для ископаемых, относящихся к межледниковым периодам, зависимости между содержаниями $SrCO_3$ и неисправленными отношениями изотопов кислорода были бы неотличимы от зависимостей между содержаниями $SrCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} у образцов из вод, сходных по химическому составу со средними океаническими водами. Однако зависимости между содержаниями $MgCO_3$ и неисправленными отношениями изотопов кислорода были бы различимы, как и у современных образцов из вод низкой солености. Для ископаемых образцов из вод низкой солености и более высоких температур экспериментальные точки, соответствующие содержаниям $SrCO_3$ и $MgCO_3$ в зависимости от отношений изотопов кислорода, были бы расположены ниже зоны, ограниченной сплошными кривыми. В ископаемых с вторичным (т. е. диагенетически измененным) кальцитом отношения изотопов кислорода обычно ниже, и содержания Sr и Mg также значительно ниже. Таким образом, зависимости между содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношениями O^{18}/O^{16} отличались бы от зависимостей, обнаруженных у современных образцов из средних океанических вод и из вод повышенной солености. Лоуэнштам предполагает, что можно было бы отличить ископаемые из средних океанических вод и из вод повышенной солености. Он отмечает также, что зависимости между содержаниями $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношениями изотопов кислорода в диагенетически измененных ископаемых были бы сходны с аналогичными зависимостями у современных образцов из вод с низкой соленостью. Возможность различения первичных и диагенетически измененных образцов зависит от следующих факторов.

1. Различий между содержаниями O^{18} в водах, в которых происходило нарастание раковин, и в водах, вызывавших их диагенетические изменения. У раковин, которые росли в водах с низкой соленостью, содержание O^{18} зависит от степени разбавления пресной водой (если оно имело место). Если причиной диагенетического изменения является пресная вода, важна степень нового равновесия отношения O^{18}/O^{16} для ископаемой раковины с содержанием O^{18} в пресной воде.

2. Вместе с содержаниями Sr и Mg является важной степень изменения их первичных значений в диагенетически измененные, по сравнению с концентрациями Sr и Mg у современных образцов, отобранных также из вод с пониженной соленостью.

3. Имеет значение еще один фактор: подвергались ли воздействию в процессе диагенеза относительные концентрации одной, двух или всех трех составных частей образца.

В следующей главе будет дано более подробное изложение работы Лоуэнштама [Lowenstam, 1961] по ископаемым образцам. Однако следует упомянуть здесь о новой работе Турекьяна [Turekian, 1964], в которой высказываются сомнения в правильности некоторых выводов Лоуэнштама. В работе, посвященной морской геохимии Sr, Турекьян ссылается на статью Гаста [Gast, 1955] об изменении содержания Sr^{87} с течением геологического времени и делает вывод, исходя из постоянства отношения Sr^{87}/Sr^{86} в палеозойских известняках, что отношение Sr/Ca в океанах остается, вероятно, постоянным в течение фанерозоя. Турекьян предполагает, что древние раковины с более высоким содержанием Sr, чем современные аналоги, получали стронций дополнительно в процессе диагенеза, и поэтому их химический состав не отражает химического состава древних палеоокеанов. Он считает, что в кайнозое отношение Sr/Ca изменялось медленно, если судить по имеющимся кайнозойским раковинам. Он указывает, что мы можем оценить отношения Sr/Ca для палеоокеанов двумя путями: 1) измеряя их у организмов, для которых известны первичные и последующие диагенетические свойства (это метод Лоуэнштама); 2) оценивая химический состав океанов при помощи моделирования равновесия веществ в них. В идеальном случае следует использовать и тот и другой путь. О данных Лоуэнштама [Lowenstam, 1961] Турекьян [Turecian, 1964] пишет: «Лоуэнштам [Lowenstam, 1961] использовал современные и ископаемые брахиоподы. Он определил концентрации Sr и Mg и отношения изотопов кислорода и построил соответствующие графики для современных раковин из различных морских сред. Подобным же образом были исследованы явно хорошо сохранившиеся ископаемые брахиоподы, и графики результатов исследования сопоставлены с графиками для современных раковин. На этом основании он делает вывод, что содержание Sr в морской воде остается постоянным, по меньшей мере, со времен позднего палеозоя. Широкий разброс точек на кривой стронция (половина точек выходит за пределы изменений современных, исправленных на соленость, результатов) и тот факт, что почти все точки на кривой Mg не совпадают с исправленной на соленость кривой зависимостей между содержанием Mg и отношением изотопов кислорода для современных образцов, указывают, что он имел дело с системой, которая, возможно, претерпела диагенез. Если можно разработать простые методы исключения из обрабатываемого материала раковин с максимальным изменением, то этот метод еще может считаться действительным. Однако опубликованные Лоуэнштамом результаты не дают этой уверенности».

Все же следует помнить, что другие факторы (например, то, что содержание Br в пермском море было тем же, что и в настоящее время (стр. 12), указывают на вероятное постоянство химического состава океанов на протяжении последних нескольких сотен миллионов лет.

ПАЛЕОЗОЙСКИЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

Лоуэнштам и Эпштейн в работе по меловым послеаптским палеотемпературам утверждали, что они называют «допустимым» диапазон температур в 0—30° С, признавая надежными лишь те результаты, которые находятся в пределах этого диапазона. Я уже указывал, что верхний предел этого диапазона, вероятно, слишком низок; это относится и к некоторым данным, которые рассматриваются здесь.

ДЕВОН

В настоящее время данные по палеотемпературам додевонских периодов отсутствуют. Частично это объясняется тем, что сохранность материала по более древним окаменелостям обычно недостаточно хороша для определения изотопного состава кислорода. Другое препятствие состоит в том, что количество кальцитовых скелетов организмов, пригодных для анализов, меньше, чем в более поздние периоды.

Компстон [Compston, 1960] опубликовал результаты измерений C^{13} и O^{18}, проведенных по девонским брахиоподам из формации Гнеудна в Западной Австралии. Он использовал стандарт величиной $+4{,}9^0/_{00}$ для кислорода по отношению к изотопному эталонному образцу номер 20 NBS (см. стр. 84). Это — стандартный доломит (SD). Содержание кислорода в доломите изменяется от —3,6 до $-6{,}2^0/_{00}$, т. е. от 33,8° С до почти 50° С! Как утверждает Компстон, изотопная температура, определенная по девонской брахиоподе, находится у самого верхнего предела допустимого диапазона (фактически несколько выше его, но, по-моему, у допустимого уровня), но остальные температуры аномальны, что вызывает предположение о некотором изменении в изотопном составе после захоронения. В нескольких случаях аномалии вызваны наличием вторичного кальцита. Как объяснение в других случаях, Компстон предположил, что можно допустить более отрицательное значение $\delta\ O^{18}$ для девонской морской воды по отношению к современной среднеокеанической воде. Однако недавно он мне лично сообщил, что он изменил эту точку зрения, утверждая: «Я, разумеется, не думаю теперь, что она (т. е. среднеокеаническая вода в девоне) была иной (т. е. отличалась от среднеокеанической современной воды)». Очевидно, что более ранние данные по палеозою ненадежны. Следует добавить, что Компстон в 1960 г. вновь определил величину $\delta\ O^{18}$ для перекристаллизованного наутилуса, равную $-9{,}1^0/_{00}$ (возможна нерегулярная ошибка в пределах от 0,0 до $+2{,}0^0/_{00}$).

МИССИСИПСКАЯ СИСТЕМА (НИЖНИЙ КАРБОН)

В 1961 г. Лоуэнштам в работе об отношениях изотопов кислорода и содержания Sr и Mg в современных брахиоподах, на которую я ссылался в последней главе, привел показания температур для трех образцов из отложений миссисипской системы. Они соответственно равны 24,7; 28,7 и 30,0° С, и все находятся в пределах допустимого диапазона Лоуэнштама. Все образцы отобраны из одних и тех же отложений и из одного местонахождения. Он указывает, что эти различия можно было бы объяснить незначительными климатическими колебаниями, если бы совместно с измерениями изотопов кислорода не было бы выполнено исследование содержания Sr и Mg. Однако их также измерили, и результаты показывают, что в данном случае мы имеем дело с диагенетическими изменениями. Было замечено, что изменение содержания $MgCO_3$, обусловленное диагенезом, значительно заметнее, чем влияния этих изменений на содержание $SrCO_3$ и отношения O^{18}/O^{16}. Очевидно, что Mg — сравнительно менее устойчив, а O — сравнительно более стабилен из этих трех элементов в диагенезе без перекристаллизации. Ясно, что этот метод исследования ископаемых по всем трем компонентам — Mg, Sr и O — ценен особенно для более древних образцов, в которых Mg почти всегда в некоторой степени теряется.

ПЕРМЬ

Можно заметить, что допермские показания палеотемператур недостаточно удовлетворительны. Компстон [Compston, 1960] считает невероятным, чтобы наиболее отрицательная величина для изотопного состава вод девона превысила бы на 1‰ изотопный состав среднеокеанических вод девона. Даже допуская возможность увеличения в 2 раза, он получает (применяя его как А в палеотемпературном уравнении — см. стр. 80) показания температур, равные 24; 29,6; 31,7 и 33° С для своих образцов как наиболее низкие девонские изотопные температуры. Однако только первое значение совпадает с современными данными (температура воды 24° С, изотопный состав океанической воды — 1‰), и поэтому все же трудно избежать заключения, что девонские образцы претерпели последующий изотопный обмен. Во всяком случае, его поправка — 2‰ в качестве значения А неоправданна из-за возможного постоянства среднеизотопного состава океанов в течение прошедших 400 млн. лет.

Компстон утверждает, что изотопную сохранность девонских образцов можно доказать только путем определения циклического изменения δO^{18} внутри единичного образца. На миссисипском материале было показано существование диагенетических изменений, хотя они больше влияют на содержание Mg, чем на отношение Sr/Ca или O^{18}/O^{16}. Следовательно, этот метод анализа имеет большое значение для выявления в ископаемых первоначальных, более или менее измененных концентраций. Применение таких комплексных

анализов (для определения содержания Sr и Mg и отношений O^{18}/O^{16}) к девонскому материалу было бы полезно для разрешения некоторых проблем, связанных с анализом таких древних образцов. Пока это не сделано, полезность метода определения палеотемператур наиболее очевидна для образцов более молодого возраста.

В идеале необходимо было бы исследовать содержание Mg и Sr во всех ископаемых и современных организмах, но на этом пути немало трудностей. Как указал Компстон (Compston, личная беседа, 1964), «рентгеноскопическая спектрография теперь — простейший метод определения содержания Sr и, возможно, Mg», но аппаратура дорогая, и, кроме того, желательна дополнительная техническая помощь после ее установки, поэтому соответствующее финансирование — главное обстоятельство. К счастью, для исследования палеотемператур стабильность химизма океанов в течение последних нескольких сотен миллионов лет позволяет критически подходить к подобным анализам палеозойского материала, особенно допермского периода.

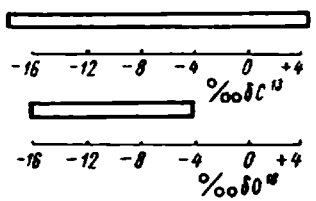


Рис. 19. Диапазон δ C^{13} и δ O^{18} в пермских криноидеях [по Компстону, 1960].

Компстон [Compston, 1960] исследовал пермские брахиоподы и позднее передал измельченные пробы Лоуэнштаму [Lowenstam, 1961], который объединил данные по стронцию и магнию со своими данными по кислороду. Рассмотрим сначала работу Компстона. Исследуемый им материал состоял как из криноидей, так и из брахиопод, и был собран из отложений этой системы, по-видимому, в бассейнах Карнарван и Фицрой Западной Австралии. Он представил результаты как по δ C^{13}, так и по δ O^{18}. Вначале остановимся на данных по криноидеям.

У двух экземпляров криноидей, по которым были определены отношения изотопов кислорода $\delta O^{18} = -8‰$ и $-9{,}8‰$, была обнаружена перекристаллизация и сильная пропитка вторичным кальцитом при исследовании их в тонкой фракции. Очевидно, что эти результаты не представляют интереса. Другие криноидеи показали очень широкий диапазон как δO^{18}, так и δC^{13}, что показано на рис. 19. Можно заметить, что амплитуда равна 11 единицам дельты; это соответствует более чем 40° С диапазону температур. Несомненно, что эти результаты имеют малую ценность; Компстон отмечает, что нерегулярная ошибка от 0 до $+2{,}0‰$ содержится в некоторых из них, например, в одном (его номер CW 84) — со значением кислородной дельты, равной $-15{,}5‰$.

Результаты, полученные Компстоном [Compston, 1960] по брахиоподам, намного интереснее. Он допустил, что значение А равно таковому современной среднеокеанической морской воды, и определил диапазон температур приблизительно в 6,5—28° С для своих экземпляров. Ученый отмечает, что эти данные хорошо согласуются

с величинами, определенными для различных стратиграфических единиц по другим материалам, но добавляет, что он не наблюдал цикличности δO^{18} среди этих образцов. Это могло иметь место ввиду того, что его материал был тонковолокнистым, с зональной структурой (внешне волокнистый, внутри призматический).

Лоуэнштам [Lowenstam, 1961; 1964] использовал экземпляры, переданные ему Компстоном, и по шести замковым брахиоподам из нижнепермских отложений путем многократного анализа коэффициента стронция, магния и кислорода смог определить, что в пяти случаях из шести отношение O^{18}/O^{16} к содержанию $SrCO_3$ (и в одном случае также к содержанию магния) сходно с этим отношением современных видов из засоленных или среднеокеанических вод. В четырех образцах из пяти содержание $MgCO_3$ и O^{18}/O^{16}, а в шестом образце содержание $SrCO_3$ и $MgCO_3$ указывает на диагенетические изменения. Таким образом, в пяти образцах из нижней перми сохранились первоначальные отношения изотопов кислорода. В трех из них, где отношение O^{18}/O^{16} к содержанию карбоната стронция и в одном случае к содержанию карбоната магния сходны с образцами современной среднеокеанической воды, поправка (на воду) для определения содержания O^{18} в пермских морях была бы очень мала — фактически в пределах точности измерения и метода сравнения. Исходя из этого, согласно Лоуэнштаму, можно признать температуры, рассчитанные путем определения отношений изотопов кислорода по раковинам, упомянутым выше, близкими к истинным средним температурам, которые зарегистрировали раковины. Теперь подробно рассмотрим эти данные.

БАССЕЙН КАРНАРВОН, ГРУППА ЛАЙОНС (САКМАРСКИЙ ЯРУС)

Эта группа представлена, главным образом, ледниковыми отложениями мощностью 4500 футов. Из этих отложений была взята единственная проба, и Лоуэнштам [Lowenstam, 1964] по ней определил 7,7° С. Он назвал ее самой низкой температурой, зарегистрированной до настоящего времени для ископаемых из отложений шельфа за пределами плейстоцена и современной эпохи. Однако следует отослать читателя к более ранней работе Компстона [Compston, 1960, стр. 124], который приводит температуру более чем на 1° ниже, определенную по спириферидам (примакушечная часть), также найденным в отложениях группы Лайонс (1500 футов ниже кровли). Эти данные подтверждают предположение о том, что тиллиты, перемежающиеся здесь с редкими морскими отложениями, действительно ледникового происхождения. Заслуживающие сравнения средние температуры поверхностных вод вокруг Австралии можно найти только около 50° ю. ш., т. е. приблизительно на середине пути между континентом и Антарктикой. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] отмечает, что зарегистрированные температуры поверхностных вод вблизи бассейна Карнарвон сегодня, т. е. на широте 23°, равны в среднем 24° С.

Четыре образца были получены из отложений этой формации. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] и Компстон [Compston, 1960] ссылаются на спирифеpидные брахиоподы из них. Бассейн Фицрой расположен в 750 милях к северо-востоку от бассейна Карнарвон, и Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] считает, что для двух образцов (с глубины 750 и 1200 футов) поправка на воду не нужна. Образцы Компстона [Compston, 1960] получены с глубин от 500 до 2300 футов. В результате анализов Лоуэнштам определил температуры 23 и 17,4° С для двух образцов, упомянутых выше.

Для двух других экземпляров с глубины 575 и 900 футов, обитавших в изолированных водоемах, Г. А. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] применил поправку на O^{18} для воды и получил в качестве окончательных температур 23,7 и 18,2° С. Он полагает, что если бы химизм вод бассейна Фицрой в пермский период был бы подобен химизму современных вод Бермуд и Барбадоса, то действительные температуры были бы равны 26 и 23° С.

Четыре образца Лоуэнштама демонстрируют изменение климата от тропического до субтропического. Это изменение, в зависимости от примененных поправок, могло быть внезапным или постепенным. В настоящее время средняя годовая температура поверхностных вод океана близ бассейна Фицрой 27° С. Таким образом, максимальная средняя температура, зарегистрированная в нижней перми, почти так же высока, что можно объяснить двояко.

Во-первых, это могло означать, что Австралия занимала тогда сходное с современным положение по отношению к полюсу, причем конец оледенения падает на позднеартинское время. Данные Компстона [Compston, 1960] частично подтверждают это предположение, потому что определяют температуры до 23,7° С, например, по образцу *Neospirifer* (его KNF 83, разрез средней части брюшной створки). С другой стороны, с глубины 1240 футов Компстон определил температуру 15,7° С (по другому *Neospirifer*, KNA 44, разрез средней части брюшной створки), которую можно сравнить с 17,4° С, полученной Лоуэнштамом [Lowenstam, 1964b] с глубины 1200 футов. Если оледенение ослабло в позднеартинское время, то эти показания кажутся логичными, т. е. стало холоднее. Однако трудно объяснить показание Лоуэнштама с глубины 750 футов, равное 23° С, ибо по той же причине условия должны были бы быть все же холоднее.

Во-вторых, следует попытаться установить соотношение высоких температур с данными палеомагнитных исследований, проведенных Ирвингом и Грином [Irving, Green, 1957]. По их данным, Австралия во время отложения формации Нунканба находилась на 38° ю. ш. и 174° з. д. Из этого следует, что палеомагнитный полюс находился примерно в 46° по широте от бассейна седиментации.

Очевидно, что необходим равномерный климат, распространенный по всей планете, свободной от льда, чтобы между полюсом и экватором средняя температура поверхностной воды была бы

24—26 С. Здесь можно отметить температуры, равные 19,4; 21,4 и 22° С, зарегистрированные по пермским моллюскам Тасмании Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959] из известняковых эратических валунов, вероятно, по мнению Эмери, перенесенных корнями деревьев (поскольку лед не мог существовать в этих субтропических условиях). Такое полное отсутствие оледенения должно быть также принято без доказательств для времени накопления формации Нунканба, и, как мы увидим далее, подобные условия можно сравнить с условиями, преобладавшими в поясе широт 40—45° в северном полушарии в период мелового климатического оптимума.

Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] указывает, что хотя в принципе можно объединить палеомагнитные и температурные данные для широт, следует помнить о том, что перед нами стоит еще несколько проблем. Так, стратиграфический контроль различных горизонтов тиллитов в пермо-карбоновое время, например, Южной Африки и Южной Америки явно недостаточен. Следовательно, нельзя быть уверенным, что оледенение не происходило во время накопления формации Нунканба. Далее, наши знания также недостаточны о длительности оледенения в сакмарское время. Особенно важно, что пока это не установлено, мы не можем быть уверены в степени охлаждения океана, вызванного льдом. Нам известно, что охлаждение океанов в условиях нормального геологического климата (см. стр. 10), преобладавшего с верхнего мела до нижнего плейстоцена, заняло 50 млн. лет (минимум), а для глубоких слоев океанов, возможно, 70 млн. лет. Это вызывается высокой тепловой емкостью океанов. По мнению Лоуэнштама, поскольку продолжительность всей перми всего 20 млн. лет, а интервал между сакмарской ледниковой фазой и отложениями формации Нунканба, вероятно, занимал менее 5 млн. лет, нельзя считать значительной кажущуюся совместимость наиболее высоких температур формации Нунканба и местоположения полюса, определенного с помощью австралийских палеомагнитных данных, отмеченных выше.

ЗНАЧЕНИЕ *EURYDESMA*

Этот род был отмечен Лоуэнштамом [Lowenstam, 1964b], который считает, что редкие палеотемпературные данные для ранней перми Северо-Западной Австралии демонстрируют сравнительно быструю смену изотерм 8 и 24—26° С в том же районе. Таким образом, необходимо провести биогеографические исследования через небольшие стратиграфические интервалы в такой последовательности, чтобы можно было получить важные палеоклиматические данные. Это особенно относится к периодам, подобным пермо-карбоновому, где, вероятно, имело место чередование ледниковых и неледниковых фаз.

Лоуэнштам приводит в качестве примера *Eurydesma* — тонкостенный род пелеципод, широко распространенный в перми Аргентины, Южной Африки, Соляного кряжа, Кашмира и, конечно, Австралии и на Тасмании. Его обычно находят в морских осадках,

перемежающихся или залегающих вблизи с так называемыми тиллитами. Так их назвал Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b]. Это означает, что этот род можно рассматривать в качестве индикатора холодного климата, но он не имеет стратиграфического значения. Лоуэнштам доказал это путем нанесения местонахождения этого рода на палеобиогеографические карты Стели для всей перми. Эти местонахождения в Новом Южном Уэльсе, на Тасмании, в Аргентине и Южной Африке расположены в умеренной зоне, тогда как находки в Гималаях попадают в тропическую зону, а в Северо-Западной Австралии они находились бы около изотермы 15° С для самого холодного месяца года.

Стели [Stehli, 1957] использовал брахиоподы из семейств Oldhaminidae и Richthofeniidae в качестве признака тропической зоны для перми. Самое южное местонахождение первого из них находится в Северо-Западной Австралии, возможно, в бассейне Фицрой, хотя Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] упоминает, что Колеман [Coleman, 1957] никаких брахиопод в пермских отложениях Западной Австралии не находил (по крайней мере до 1957 г.). Максимальные температуры во время накопления формации Нунканба достаточно теплы для Oldhaminidae по данным Лоуэнштама [Lowenstam, 1964b]. В настоящее время самые древние из пермских отложений тиллиты мощностью 8800 футов формации Грант (сакмарский ярус) бассейна Фицрой соответвуют тиллитам группы Лайонс бассейна Карнарвон и редко содержат ископаемые организмы. Однако осадочные породы и их климатическая приуроченность «благоприятствовали бы нахождению *Eurydesma*», отмечает Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b]. Если бы это было так, тогда и *Eurydesma* и Oldhaminidae могли бы существовать в различные временные интервалы в одном и том же районе. По мнению Лоуэнштама, пример этой пелециподы (*Eurydesma*) «опровергает тезис о том, что палеогеографические исследования следует ограничить небольшими стратиграфическими отрезками, чтобы они могли служить в качестве самостоятельного палеоклиматического критерия».

ЮРСКИЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

Впервые определение юрских палеотемператур было проведено Юри и его сотрудниками [Urey и др., 1951] в Чигако. Результаты их работы по измерению палеотемператур вообще и температур верхнемелового периода на территории Англии, Дании и юго-восточной части США опубликованы в фундаментальном труде, на который я ссылался неоднократно ранее.

Был использован ростр белемнита с о. Скай, подробное описание которого приведено на стр. 43. На изотопы C^{13} и O^{18} были проанализированы карбонатные пробы, взятые с каждой стороны диска, вырезанного из образца белемнита. Таким образом были зарегистрированы правые и левые значения для обоих изотопов (т. е. отношения C^{13}/C^{12} и O^{18}/O^{16}). Были взяты средние значения, за исключением случаев, когда материал был случайно потерян или объединен с обеих сторон для получения достаточного веса пробы $CaCO_3$. В то время, как правые и левые пробы внешнего кольца (наиболее удаленного от середины) не совпали ни по углероду, ни по кислороду, а сходность двух проб второго кольца несколько неудовлетворительна по O^{18}, во всех других случаях совпадение составов левых и правых проб лежит в пределах 0,2‰. Колебания изотопного состава по радиусу имели место как для изотопов углерода, так и изотопов кислорода. Колебания содержания углерода не коррелируются ни с какой переменной величиной (изменением, установленным в современных или ископаемых видах). Юри и его группа предположили, что изменение содержания кислорода, нанесенное на рис. 20, регистрирует сезонные колебания температур.

Ученые предположили, что в юрском белемните зарегистрированы после «его юности» три лета и четыре зимы (ранние стадии образования ростра характеризуются слишком малыми количествами карбоната для анализа применившимися тогда методами). Они предположили, что смерть имела место в возрасте около четырех лет, что обитание в юности проходило в более теплой воде и что максимальные сезонные изменения температуры были около 6° С. Я не воспроизвел их таблицу потому, что данные нанесены на диаграмму, на которой я не откорректировал их температурных значений. Эти первоначальные значения были установлены без использования последней палеотемпературной шкалы, так как опубликование этой работы произошло раньше появления шкалы. Если применить четвертую палеотемпературную шкалу (см. стр. 80), первоначальная средняя температура 17,6° С ($\delta O^{18} = 0{,}96$‰), полученная ими, превращается в 20,8° С. Как мы увидим позднее, этот результат после внесения поправки хорошо согласуется с образцами из оксфордских отложений Англии. Следует напомнить, что образец Юри [Urey

и др., 1951] с о. Скай был, по всей вероятности, того же возраста. Первоначальный результат оказался бы слишком низким.

Вся остальная работа по юрской системе была выполнена мною с помощью сотрудников Фрица в Лаборатории ядерной геологии в Пизе. В 1961 г. я опубликовал три статьи о юрских палеотемпературах [Bowen, 1961a, b, c]. Одна из них посвящена юрской системе всего мира. Это была честолюбивая затея и, хотя материал был получен из Европы, Северной и Южной Америки, Австралии, Новой Гвинеи и Индии, образцы были немногочисленны и в отдельных случаях, на которые обратили мое внимание Елецкий и Фогт, они не

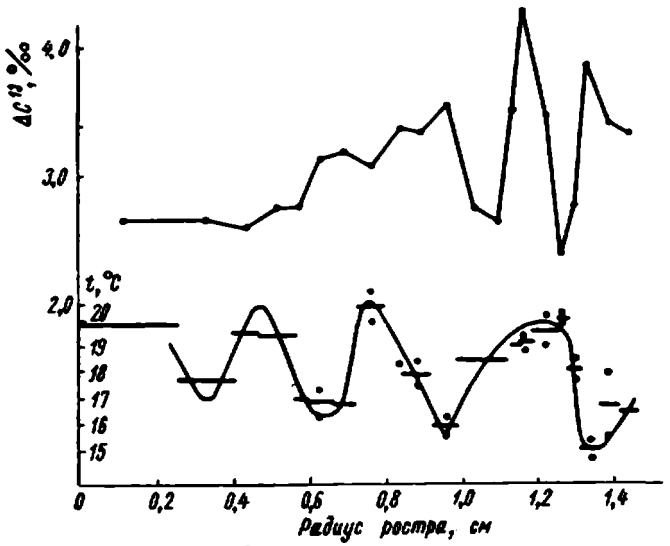


Рис. 20. Данные о δC^{13} и δO^{18} по юрскому белемниту, изображенному на рис. 2. Температуры являются первоначальными, полученными при помощи уравнения превращения, использованного ранее [по Юри и др., 1951].

были достаточно определенно привязаны стратиграфически, как мне этого хотелось. Однако было накоплено много интересных данных и заложена основа для последующего расширения исследований, частично выполненных в 1962 г. [Bowen, 1962, работа по Восточной Гренландии], 1963 г. [Bowen, 1963b, c — две работы по Аргентине и Европе; Bowen, Fritz, 1963 — работа по Европе] и 1964 г. [Bowen, 1964a, b].

Хочется разделить, по крайней мере вначале, выполненные исследования по географическому принципу и прежде всего сделать обзор исследований, проведенных по европейским образцам.

ЕВРОПА

Геология юрской системы Европы настолько хорошо известна, что нет необходимости повторять ее здесь. Хочу только напомнить читателю о существовании морского пути Тетиса в течение юрского и последующего мелового периодов, по которому тепловодные фауны продвинулись к северу в ранне- и среднеюрское время и отступили

к югу, когда северные фауны распространились в этом направлении в поздней юре (арктическая трансгрессия по Аркеллу) [Arkell, 1956].

Мы уже видели, что в оксфорде преобладали, вероятно, довольно высокие температуры, достигавшие 20,8° С. В районе Шотландии по образцу *Cylindroteuthis puzosiana* для оксфорда Англии была зарегистрирована температура 21,4° С ($\delta O^{18} = -1{,}10‰$). Несколько более высокое показание было зафиксировано по другому образцу белемнитид (практически все показания юрских температур зарегистрированы по представителям этого отряда), того же самого возраста, найденного в Калверт Пит к юго-западу от оксфорда. Это показание равно 23,9° С, оно хорошо согласуется с температурой 23,1° С, зафиксированной по образцу *Belemnites hastatus* из верхней части оксфорда в Арке (Ду, Франция). Как и следовало ожидать, при приближении к более теплому району Тетиса более высокие температуры для оксфорда определяются по образцам этого возраста из Швейцарии. По другому образцу *B. hastatus* зарегистрирована температура 26,7° С, он был отобран в Родош в кантоне Во. По ростру *Belemnites subhastatus* из Браунега в кантоне Аарго зарегистрирована температура 24,4° С. Была получена группа ростров из района Хунерюк около Штрайхена (Вюртемберг) в Германии из секвана (нижний кимеридж). Интересно отметить, что по всем образцам здесь зарегистрировали температуры, более низкие, чем в оксфорде Франции и Швейцарии. Диапазон температур был равен 20,4—21,8° С (диапазон δO^{18} —0,91 до —1,18‰). Относительно низкие сравнимые температуры в оксфорде Европы мы находим только в Англии и Шотландии.

Это чрезвычайно интересно, потому что коралловые рифы, обнаруженные в оксфорде на территории нынешней Англии, отступили к кимериджскому веку на юг, в Центральную Европу. Согласно Эгеру [Ager, 1963], рифостроящие кораллы могут наилучшим способом выполнить свою функцию в настоящее время при температурах между 25 и 29° С, т. е. температурах, зарегистрированных в полосе между 30° с. ш. и 30° ю. ш. Минимальная температура, которую они могут перенести в течение длительного времени, равна 22° С. Все зарегистрированные выше данные соответствуют данным Аркелла [Arkell, 1956] о бореальном распространении отложений средней части верхней юры, и охлаждение климата от оксфорда до кимериджа совершенно очевидно. Влияние широты на понижение температур в оксфордское время с продвижением к северу от Тетиса также несомненно. Все это приводит к выводу, что юрский экватор проходил через Южную Европу и средиземноморскую область. Чтобы еще раз показать влияние широты, я хочу забежать немного вперед и сослаться на оксфордскую температуру, равную 19,6° С, зафиксированную по образцу из Восточной Гренландии. Более подробно об этом будет сказано позднее.

Однако теперь хочется оставить верхний отдел юры и обратиться к среднему и нижнему отделам этой системы Европы. Сначала

рассмотрим нижнюю юру. При изучении лейаса Англии было получено четыре показания температуры. Три из них были из района Нортгемптона и равнялись соответственно 23,8; 25,7 и 29,6° С. Четвертое из Уайтби (Йоркшир) равнялось 31,7° С. Эта последняя температура сомнительна, потому что, согласно Жинью [Gignoux, 1955], лейас здесь частично литоральный, а это создавало возможность притока пресной воды, которая сделала бы значение δO^{18} местных вод более отрицательным и отсюда ошибочно дало бы более высокое показание температуры. Образцы из Нортгемптона были получены из более глубоководных осадков (из глин), и их температурные показания соответственно ближе к истинным данным.

Посмотрим, как французские данные сравниваются с данными по Англии. Два плинсбахских образца из сравнительно глубоководных фаций, отнесенных к виду *Hastites umbilicatus*, зарегистрировали температуры 24,3 и 24,6° С. Эти показатели, как мы увидим, выше полученных для того же века в самом Плинсбахе, хотя поскольку тоарский образец (*Belemnites virgatus*) показал температуру 24,9° С, возможно, что воздействие пресных вод не имело места и что в этом случае мы имеем достаточно обоснованные температуры. Ростры *Hastites* были получены из Сан Висенти Эрланге.

ТАБЛИЦА XVI

Данные анализов лейасовых белемнитов из Плинсбаха (Вюртемберг) по Боузну и Фрицу
[Bowen, Fritz, 1963]

№ образца	Название вида	Средняя δO^{18}, ‰	Температура, °С
	Нижний плинсбах (лейас γ)		
1		—0,54	
2		—0,77	18,8
3	(*Passaloteuthis* sp.)	—0,64	18,9
4	(*Hastites* sp.)	—0,65	19,3
5		—0,96	19,4
6	(*Passaloteuthis* sp.)	—1,12	20,6
7	(*Passaloteuthis* sp.)	—1,23	21,5
8	(*Passaloteuthis* sp.)	—1,26	22
9	(*Passaloteuthis* sp.)	—1,51	22,1
10	(*Nannobelus* sp.)	—1,57	23,3
			23,6
	Верхний плинсбах (лейас δ : домер)		
11	(*Passaloteuthis paxillosus*)	+0,01	
12	(*Passaloteuthis paxillosus*)	—0,10	16,5
13	(*Passaloteuthis paxillosus*)	—0,85	16,9
			20,2
	Верхний тоар (лейас ζ)		
14	(*Acrocoelites* sp.)	—2,28	27
15	(*Acrocoelites* sp.)	—3,25	32,9

В 1963 г. Фриц и я проанализировали коллекцию ростров из Плинсбаха [Bowen, Fritz, 1963]. Полученные данные приведены в табл. XVI. Из представленных данных можно вывести ряд интересных заключений.

Сначала я хочу напомнить читателю, что в лейасе и в средней юре Германский бассейн (этот рукав моря, простиравшийся с севера на юг от Балтики до Баварии) был очень глубоководен, а берега его были удалены настолько, что он, вероятно, не мог подвергаться опреснению. Думается, что данные табл. XVI представляют интересную картину колебаний температуры в поверхностных водах в течение изученных ярусов лейаса, и это показывает заметное повышение температуры в тоарском веке. Это особенно важно, потому что некоторые ученые, например, Шварцбах [Schwarzbach, 1961], исходя из незначительного распространения известняков и коралловых рифов, пришел к выводу о существовании более холодных условий в лейасе, чем в поздние отделы юры. Как видно из температурных данных, это заключение ошибочно. Образование известняка, само собой разумеется, зависит от температуры, но даже при оптимальных условиях он не может образоваться благодаря другим факторам, например, из-за чрезмерного привноса некарбонатных осадков. В этой связи интересен факт, что по крайней мере в одном случае, в колонке осадков из Карибского моря, содержание карбоната и температура, согласно Ялковскому [Yalkovsky, 1957] [1], не связаны между собой.

Дополнительно для опровержения взгляда о более прохладном лейасе я хочу сослаться на Аркелла [Arkell, 1956], который отмечал богатую флору умеренных фаций, найденную далеко на севере, в Восточной Гренландии. Несколько позднее я перейду к рассмотрению этого района подробнее. Дополнительные данные о тоарском климатическом температурном максимуме были получены автором, использовавшим три образца белемнитов, собранных Вельте в районе Тримейзел на р. Майн около Бамберга в Баварии. Образцы зафиксировали соответственно средние показания δO^{18} (‰): —1,70; —2,26 и —2,55, что соответствует температурам 24,2; 27 и 28,4°С. Эти показания хорошо согласуются с результатами Боуэна и Фрица [Bowen, Fritz, 1963], приведенными в табл. XVI. Заслуживает внимания образец *Belemnites tripartitus* из тоара Швейцарии, по которому была определена сходная температура 27,3° С [δO^{18} (‰) = —2,33].

---

[1] Однако анализ колонки осадков № 241 А на карбонатность и изотопы кислорода, выполненный Эмилиани и Майяда [Emiliani, Mayeda, 1961], показывает, что в этой колонке осадков из экваториальной Атлантики существует пропорциональная зависимость между процентными содержаниями $CaCO_3$ и палеотемпературами. Эти ученые предполагают существование причинной связи между температурой и отношением карбонатного к некарбонатному накоплению осадков без включения температурной зависимости для скорости образования карбоната. Интересно, что оказалось невозможным установить зависимость между температурами и незначительными изменениями карбонатности.

Выше мы видели, что некоторые образцы из лейаса Англии и Франции показывают несколько более высокие температуры, чем температуры, полученные в ФРГ. Например, в то время как все раннеплинсбахские образцы из ФРГ дали среднюю температуру 21° С, а позднеплинсбахские — 17,9° С, средняя температура, определенная для Франции (только по двум образцам), равна 24,4° С. Поскольку Сан Висенти Эрланге, откуда были получены французские образцы, находится около Вендейского массива, заманчиво объяснить это расхождение разбавлением пресной водой. Как я, однако, упомянул на стр. 112, более поздняя тоарская форма из Туара, также расположенного около Венде, зарегистрировала 24,9° С, которая близка к одному из двух плинсбахско-тоарских значений (табл. XVI).

По общему признанию, море в это время углубилось. Жинью [Gignoux, 1955] утверждал, что «в тоаре .... лейасовые моря, по-видимому, достигли своей максимальной глубины», но это не обязательно устранило бы возможность разбавления пресной водой. По моему мнению, французские и английские данные по лейасу надежны, а относительно более высокие температуры по Франции, на которые ссылались, обусловлены локальными теплыми течениями. Английские показания по району Нортгемптона (23,8; 25,7 и 29,6° С) хорошо согласуются с температурами для тоара, полученными, как отмечено ранее, в Плинсбахе (Вюртемберг). Из средней юры были частично проанализированы образцы из того же самого классического местонахождения, и полученные данные представлены в табл. XVII. Из таблицы можно видеть, что тоарский максимум (см. табл. XVI) продолжается в нижнебайосское время и затем довольно внезапно сменяется заметным понижением температуры. Эти данные представлены на рис. 21 и 22.

ТАБЛИЦА XVII

Данные анализов среднеюрских белемнитов из Плинсбаха (Вюртемберг)

№ образца	Название вида	Средняя δO^{18}, ‰	Температура, °С
	Нижний байос (доггер : аален)		
1	(*Acrocoelites* sp.)	—2,67	29
	Верхний байос (доггер)		
2	(*Belemnopsis canaliculatus*)	+0,54	14,2
3	(*Belemnopsis* sp.)	+0,72	16,2
4	(*Belemnopsis canaliculatus*)	—0,03	16,6
5	(*Megateuthis giganteus*)	—0,05	16,7
6	(*Belemnopsis canaliculatus*)	—0,17	17,2
7	(*Belemnopsis canaliculatus*)	—0,37	18,1

Как сопоставляются с ними данные по другим районам Европы? Довольно хорошо, например, в Нормандии, Франция; мною получены три показания температуры байосского яруса, соответственно равные 19,5; 20,6 и 21,4° С. Еще одно показание 21,4° [δO^{18} (‰) = = —1,09] получено по байосскому экземпляру из Кулонь-Сюр-Лотиз.

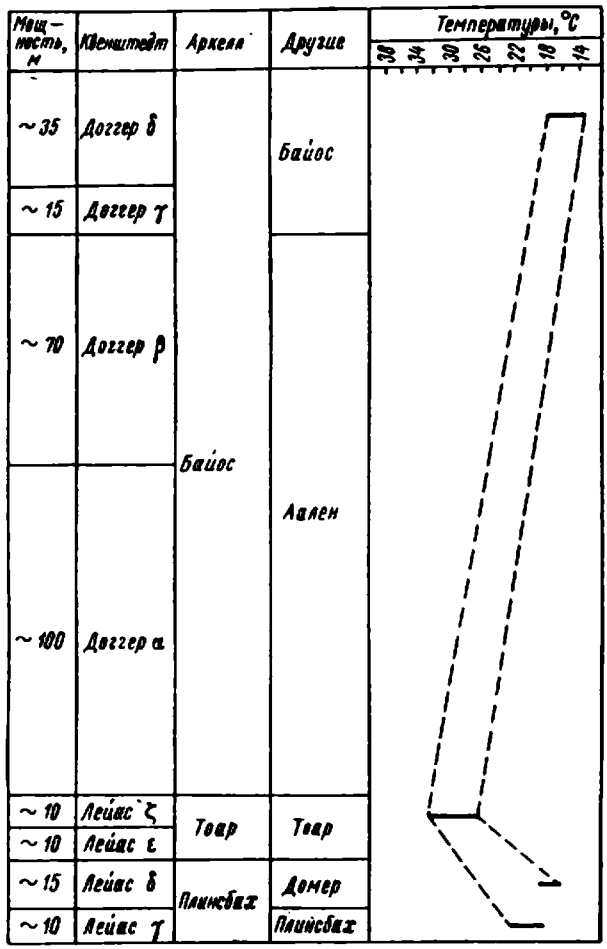


Рис. 21. Данные о температурах позднего лейаса и начала средней юры в районе Плинсбаха, ФРГ [по Боузну, Фрицу, 1963].

Литология

Доггер δ: в основании сланцы, перекрывающиеся глинами, мергелями, оолитовыми известняками и сланцами, в кровле с прослоями оолитового известняка; доггер γ: базальные известняки, в кровле которых сланцевые известняки; доггер β: сланцы и песчаные глины, в верхней части с оолитовыми песчаниками; доггер α: сланцы с редкими прослоями известняков; лейас ζ: переслаивание глин, известняков и мергелей; лейас ε: сланцы; лейас δ: переслаивание известняков и мергелей, перекрытых чередованием слоев глин и мергелей; лейас γ: чередование известняков и мергелей.

Эти значения — выше температур для верхнего байоса ФРГ и являются промежуточными между значениями, установленными для нижнего и верхнего байоса ФРГ (но, конечно, гораздо ближе к сравнительно низким температурам, характерным для поздней части этого века). Такие, как и для плинсбахского века, температуры, зарегистрированные на территории Франции, выше температур ФРГ на 3—6° С. Ранее я предположил, что некоторые факторы, так же как локальные теплые течения, могли бы объяснить

несоответствие температур в Плинсбахе. Возможно, что в байосский век действовал аналогичный фактор — он мог бы явиться продолжением ранее существовавшего. Могут возразить, что плинсбахские и байосские образцы были получены из районов Франции, находящихся на большом расстоянии; действительно, они находятся на расстоянии около 200 миль друг от друга. Однако оба местонахождения находятся в Парижском бассейне. Чтобы понять несущественность подобных возражений, нам следует вспомнить о таких,

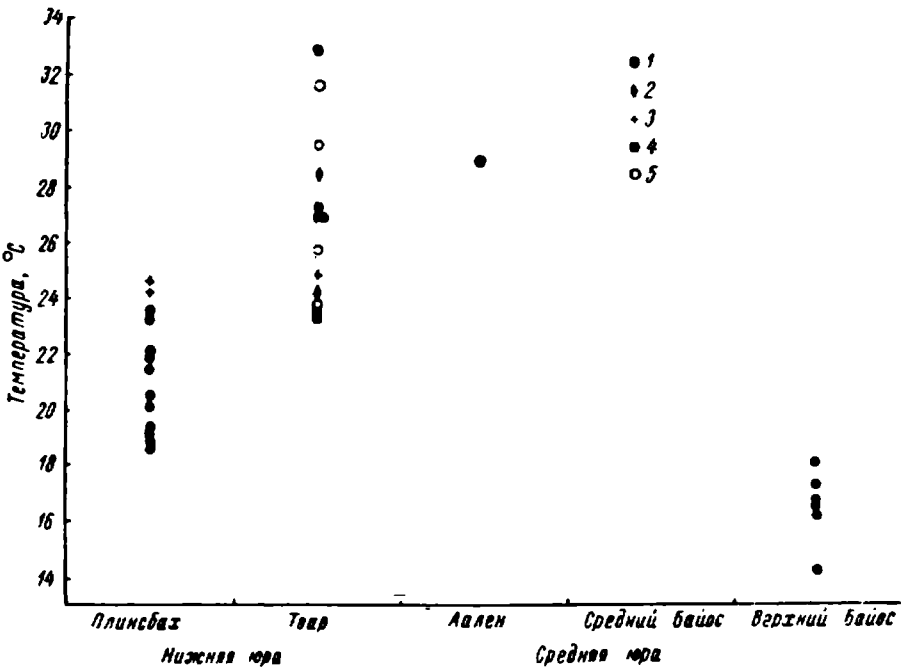


Рис. 22. Определение температур в районе Плинсбаха, ФРГ [по Боуэну, Фрицу, 1963].

1 — по Плинсбаху; 2 — по Брамбергу; 3 — по Франции; 4 — по Швейцарии; 5 — по Англии.

протянувшихся на многие мили течениях, как современный Гольфстрим. Было бы интересно выяснить, имело ли место подобное повышение в плинсбахский век на территории современной Англии.

Что касается батского яруса, то два образца этого возраста были получены из подошвы этого яруса в Бессантан Парк, к северу от Байе в Нормандии (Франция). По этим образцам зафиксированы температуры 19,6 и 21,8° С, близкие к температурам байоса Франции, которые мы уже рассматривали. Дополнительные данные по этому ярусу отсутствуют, и можно только сказать, что в водах океана, вероятно, не произошло заметного изменения температуры в течение этого времени.

По юрскому периоду в Европе получен ряд других данных. Имеется в виду серия измерений температур по рострам белемнитов, извлеченных на глубине 1152—1157,5 *м* из керна скважины, пробуренной в районе Любачува. Принадлежность этих отложений к верхней юре установлена по микропалеонтологическим данным, полученным Жиковским (личное сообщение, 1961). Показания температур равны 27,0; 27,4 и 28,4° С, и, хотя их значение невелико

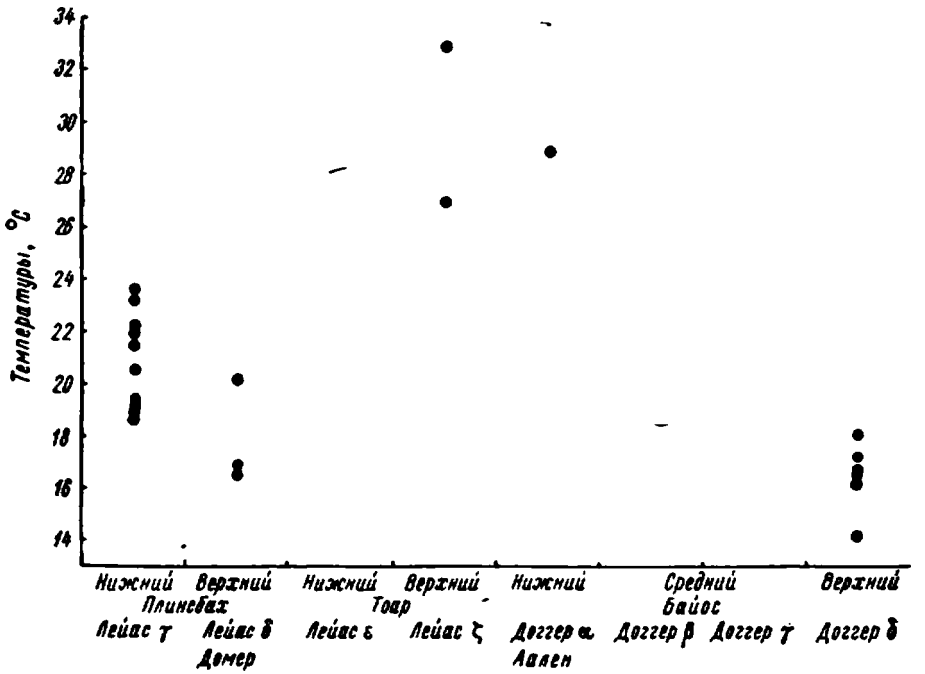


Рис. 23. Температуры верхнего лейаса и начала средней юры Западной Европы [по Боуэну, Фрицу, 1963].

из-за недостаточного контроля, интересно отметить, что они сходны с температурами для оксфорда, полученными по швейцарским образцам (см. стр. 111) и могут характеризовать тот же самый век.

На рис. 23 представлены все западно-европейские данные, рассмотренные выше; этот график является яркой иллюстрацией того, как приведенные ранее результаты образуют стройную систему климатических изменений.

СЕВЕРНАЯ АМЕРИКА

Переходим к рассмотрению областей планеты, находящихся вне Европы. Хочу начать с обзора Северной Америки, в которую я включаю Восточную Гренландию.

Все европейские образцы (за исключением образцов из Бамберга и исследованных совместно с Фрицом) проанализированы на приборе, созданном Юри в Чикаго, с использованием стандарта Скай. Результаты частичной контрольной проверки данных по Австралии (полученных в Лайолле), проведенной в Пизе с использованием стандарта Гонфиантини «мрамор Каррара» [Gonfiantini, 1960], оказались удовлетворительными. (Эти данные будут приведены позднее). Материал по Восточной Гренландии был проанализирован в Пизе на масс-спектрометре Atlas-Werke M-86. Анализировались исключительно ростры белемнитов, которые были получены (благодаря любезности Коха и Калломана) из различных пунктов Земли

ТАБЛИЦА XVIII

Результаты анализов ростров белемнитов из средней и верхней юры Восточной Гренландии

№ образца	Местонахождение	Стратиграфическое положение	O^{18}, %	Температура, °C
1	Земля Джеймсона. Слои Спэт Фьялд (верхняя часть формации нижний Вардеклефт)	Послетоарский век (почти определенно байос)	+0,54	14,1
2	Земля Джеймсона. Тимбярег, слой 9	Вероятно байос	—0,59	19,1
3	Земля Джеймсона. Разрез 17, слой 35	Вероятно верхний байос (зона *borealis*)	—0,87	20,3
4	Земля Джеймсона. Фоссил Маунтин, разрез 26, слой 26	Келловей (зона *callovi-ense*)	—0,67	19,4
5	Земля Милна. 10 *км* севернее Кеп Лесли (пектеновый песчаник)	Верхний оксфорд (зона *decipiens*)[1]	—0,71	19,6
6	Земля Милна. Разрез 7, севернее долины Пинна, слой 2	Средний кимеридж (зона *wheatleyensis*)	—1,6	23,7
7	Земля Милна. Гарцфельд, северо-западный хребет, разрез 19, слой 5	Верхний кимеридж (зона *pectinatus*)	—1,41	22,8
8	Земля Милна. Разрез 8, южный отрог долины Пинна, слой 10	Верхний кимеридж (горизонт *rotundapalla-sioides*)	—1,91	25,2
9	Земля Милна. Гарцфельд, северо-западный хребет, разрез 19, слои 15—19	Верхний кимеридж (зона *pallasioides*	—1,13	21,5
10	Земля Милна. Разрез 13, хребет Крэб (восточная сторона Гарцфельд), слой 27	Нижний портланд (зона *pseudoperta*—зона *albani* Англии, зона *scythicus* СССР)	—1,32	22,4

[1] Боуэн ошибочно относит пектеновые песчаники (*Pecten sandstone*) верхнего оксфорда к зоне *decipiens* верхнего кимериджа (нижнего, по английским авторам). (*Прим. перев.*)

Джеймсона и Милна. Полученные результаты приведены в табл. XVIII. Насколько мне известно, они являются единственными данными, полученными по юре Восточной Гренландии. Эти данные представляют интерес, потому что в то время, как в Гренландии климат верхнего байоса характеризовался низкими температурами, здесь мы наблюдаем ту же картину, что и во Франции — довольно высокие температуры (см. стр. 115).

Здесь отсутствуют образцы из районов, значительно отдаленных друг от друга, и, принимая во внимание, что юрские породы являются кластическими мелководными осадками, отложенными рядом трансгрессий так называемого Скандинавского океана на границе континента, мы не можем исключить вероятность того, что в данном случае более высокие температуры зарегистрировались из-за притока пресной воды и последовавшего за ним повышения отрицательного значения океанической дельты (δO^{18}).

Переменным влиянием разбавления пресной водой можно было бы также объяснить тот факт, что позднеюрский температурный максимум достигнут здесь в кимериджский, а не в оксфордский век, как это имело место в Европе. Однако эти данные доказывают существование теплого климата в этом районе, который хотя в юре и располагался в бореальной зоне, что подтверждается появлением в верхней части юрской системы мигрировавших с юга аммоноидей, давших начало кадоцератидам. Вероятно, теплый климат был обусловлен теплым течением, которое направлялось к этому району через Северное море [Termier, Termier, 1952]. Теплый климат сохранился в меловом периоде, во время которого произрастала богатая древесная флора, включая хлебное дерево *Atrocarpus*.

Палеотемпературы мелового периода этого района будут рассмотрены позднее.

АЛЯСКА

Один образец был отобран из формации Чинита, вблизи площади Катмай и бухты Чинита. Этот образец келловейского возраста и, следовательно, температура, определенная по нему, характеризует температуру келловея, оказавшуюся равной 16,9° С ($\delta O^{18} = -0{,}1‰$), т. е. слишком низкой для юрского периода.

Кох и Доуэлл [Cox, Doell, 1960] отмечали, что палеомагнитные данные, по которым можно было бы установить положение юрского полюса, к сожалению, являются неубедительными. Эти данные имеют такой разброс, что фактически на их основе нельзя сделать никакого заключения о дрейфе континентов или перемещении полюсов. Однако данные температур все же показывают, что полюс, возможно, находился в северной части Тихого океана или на северо-востоке Азии вблизи Аляски. Температуры на поверхности воды около полюса в то время были 14—15° С, что, естественно, несовместимо с существованием льда (который, как известно по данным стратиграфических исследований Аркелла [Arkell, 1956], полностью отсутствовал в арктических районах).

Поскольку поступления пресных вод в результате таяния льда летом не происходило, хотя существование сезонов и было подтверждено изотопным и другими методами, можно говорить о постоянстве изотопного состава юрских океанов.

КАНАДА

По Канаде имеются только три измерения температур, проведенных по стратиграфически привязанным образцам. Два из них для келловея, равные 31,7 и 24,3° С, получены по образцам, собранным соответственно в провинциях Британской Колумбии и Альберты. Так как первое показание высокое, я считаю, что здесь имел место некоторый обмен. Второй результат представляется надежным, он указывает на более высокие температуры в келловее по сравнению с низким значением, полученным для этого века на Аляске. Третий образец, относящийся либо к позднему оксфорду, либо к раннему кимериджу, дал температуру 25,7° С ($\delta O^{18} = -2‰$). Это значение сходно с оксфордскими температурами Швейцарии. Очевидно, здесь имеет место влияние широты на изменение температуры, которая уменьшается с продвижением к полюсу, т. е. к Аляске. Данные по США подтверждают это предположение и представляют дополнительный материал для построения климатического профиля.

США

Анализировался ряд образцов из штата Вайоминг, которые были отобраны в округе Хот Спрингс из формации Ловер Санданс, относящейся к келловейскому ярусу. Температура 22° С оказалась ниже температуры, определенной по образцу из Британской Колумбии (24,2° С). Лишь один образец дал показание 32,2° С, которое, вероятно, вызвано обменом. Однако разницу между этими данными и температурой по Британской Колумбии нельзя считать существенной, поскольку в настоящее время для проведения сравнения нет еще достаточного количества материалов по Канаде. Можно лишь отметить, что образцы из США и Канады указывают на существование там в келловейское время более теплых вод, чем в районе Аляски.

Кроме того, келловейские образцы, принадлежащие к виду *Pachyteuthis densus*, были отобраны из формации Рнердон (нижний келловей) штата Монтана. По рострам был определен температурный интервал 19,2—19,9° С, который и следовало ожидать по некоторым соображениям. Прежде всего, большая часть геологических данных, начиная с позднего палеозоя, свидетельствует о сходстве истории климата Европы и Северной Америки. Параллелизм отмечается даже в плейстоцене, но если бы, как отметил Ранкорн [Runcorn, 1956], эти два континента в мезозойской эре были на 24° (по долготе) ближе друг к другу, сходство историй их климатов в юрском периоде было бы еще более тесным. В верхнем байосе (средней юре) в Европе отмечен климатический минимум, сопровождавшийся, вероятно, после бата непрерывным потеплением сравнительно холодного климата,

продолжавшимся до верхнеюрского максимума. Следовательно, в раннем келловее температура должна была быть ниже, чем в позднем. Так обстоит дело с образцами из США, в результате анализа которых определен нижний (19,6° С) и верхний (22° С) пределы средних температур для келловея.

Североамериканские данные подтверждают предположение, что территория США, подобно Европе, характеризовалась в юрском периоде субтропическим климатом, т. е. оба района находились в пределах 15—20° от экватора. Это предположение согласуется не только с данными по изотопам кислорода, но также и с палеонтологическими данными. Для подтверждения этого предположения были бы очень ценными результаты палеомагнитных определений, однако, как было отмечено выше (см. стр. 120), палеомагнитные данные по мезозою неудовлетворительны. Но все же Нэйрн [Nairn, 1960] доказал полное соответствие между палеомагнитными широтами и климатическими данными для позднего палеозоя и триаса.

На стр. 9 я уже ссылался на палеоветры; рассмотрим их снова, чтобы показать, как данные по палеоветрам подтверждают указанное выше экваториальное положение Европы и территорий США (в юрское время), обуславливавшее их субтропический климат. Опдайк и Ранкорн [Opdyke, Runcorn, 1960] доказали, ссылаясь на существовавшие в позднем палеозое в США направления ветров, что эти ветры (как показывает сопоставление их с результатами палеомагнитных определений), согласуются по широте и направлению с поясом пассатов северного полушария. По данным Опдайка и Ранкорна, только в позднем мезозое Европа и Северная Америка переместились из пояса пассатов в пояс западных ветров. Это указание имеет очень важное значение. В настоящее время пассаты дуют между 20° с. ш. и 20° ю. ш. (за исключением пояса муссонов в Индии); направления их над сушей изменчивы и зависят от топографии местности, а над морем постоянны. Эти ветры образуются в результате подъема нагретых солнцем масс воздуха в экваториальном районе и отклонения замещающих их воздушных масс под действием силы Кориолиса. Хотя тепловые потоки и разности температур изменялись в течение геологического времени, тем не менее пояс пассатов существовал и существует. Поскольку дрейф континентов почти определенно имел место, соотношения между ними и поясом пассатов были различными в разные геологические эпохи. Согласно приведенным данным, Европа и Северная Америка в каменноугольном, пермском и триасовом периодах находились вблизи экватора и переместились от пояса пассатов только в позднем мезозое. Следовательно, в юрском периоде они все еще занимали экваториальное положение, что согласуется с данными автора, полученными методом изотопной палеотермометрии. Сближение этих двух континентов на 24° (см. стр. 180) не оказало бы значительного влияния на полученные выводы.

Данные были получены по позднелейасовым и среднебайосским образцам. Для первой группы образцов получен чрезвычайно большой разброс температур (16,6—38,3° С), хотя все образцы были получены из одного и того же места (района Серро-Чакай, провинция Неукен, Аргентина). Отдельные определения дали следующие результаты: 16,6; 18,6; 19,8; 23,1; 24,5; 27,2; 29,6 и 38,3° С.

Если исключить последний результат (как обусловленный обменом), разброс все еще останется большим, однако не превышающим полученный в Европе, где, например, по виду *Passaloteuthis parillosus* из верхнего плинсбаха получена температура 16,5° С, а по ростру *Acrocoelites* из того же местонахождения 32,9° С для верхнего тоара. Очевидно, мы располагаем недостаточно полной информацией о стратиграфии района Серро-Чакай. Выше много говорилось о низкой величине температуры (16,9° С), полученной по образцу с Аляски; величина температуры, определенная для плинсбахского века, еще ниже (16,5° С). Однако она не так важна для определения положения полюса, как температура на Аляске, так как регистрирует климатический минимум, имевший место если не на всей планете, то на значительной ее части, тогда как низкое значение, зарегистрированное по аляскинскому образцу, относится к периоду климатического максимума на большей части Земли. Ясно, что первый показатель обусловлен изменением климата с течением времени, а последний — изменением его в зависимости от широты. Каждый из этих показателей представляет интерес: аляскинский — с точки зрения перемещения полюса, плинсбахский же в связи с вопросом о развитии общих тенденций изменения температур поверхностных вод палеоокеанов с течением геологического времени.

По двум байосским образцам из Серро-Лотена (провинция Неукен) получены температуры 19,7 и 28,6° С; оба эти значения находятся в соответствии с европейскими данными, если предположить, что возраст первого образца поздне-, а второго — раннебайосский (см. табл. XVII). В этом случае вновь встречаемся с проблемой эндемиков при отборе образцов наряду с недостаточно точной стратиграфической привязкой. Поэтому приходится ограничиться лишь самыми общими заключениями: эти данные указывают на изменчивость температуры воды в юрском море и не противоречат основным тенденциям изменения палеотемператур, отмеченным для Европы. Могут возразить, что если бы смещение экватора происходило так, как мы предположили (см. стр. 120 и последующие), то температуры на территории Аргентины были бы значительно ниже; однако следует помнить, что в юрском периоде климатические профили были менее резко выраженными, чем в настоящее время (когда, по данным Блэкета [Blackett, 1961], амплитуда температурных изменений между полюсом и экватором достигает, по меньшей мере, 45° С).

По данным изотопного состава кислорода районы отбора (европейских и североамериканских) образцов находились в юрском

периоде на расстоянии не более 15—20° от экватора, и, следовательно, понижение температуры по мере удаления от экватора должно было быть менее заметным, чем в настоящее время. Дополнительные данные по титонским образцам, полученные в районе оз. Сан-Мартин, в провинции Санта-Крус (Аргентина), подтверждают это предположение. Определено четыре значения температур (23,7; 25,7; 25,7 и 25,7° С), обнаруживающих полное соответствие с близкими им значениями, полученными по образцам из приэкваториальных районов. Титонские отложения, естественно, моложе среднекимериджских, они могут относиться даже к валанжину, но возраст указанных образцов определенно юрский.

АВСТРАЛИЯ И НОВАЯ ГВИНЕЯ

Результаты анализа 36 образцов из известняков Ньюмарракарра (байос) из округа Бринго (в 19 милях к востоку от Джералдтона, Западная Австралия) дали возможность установить среднее значение δO^{18}, равное — 1,73‰, т. е. 24,4° С. Почти две трети образцов из этой группы дали значения температур, отличающиеся от приведенного здесь среднего не более чем на 3° С, т. е. диапазон температур приблизительно 21—27° С. Большой разброс полученных значений температуры заставляет предполагать, что и в этом случае анализировались как формы раннего байоса, показывающие высокие значения температур, так и виды позднего байоса, характеризующегося низкими температурами. Максимальная температура, зафиксированная в Джералдтоне (29,2° С), хорошо согласуется с температурой раннего байоса (29° С), определенной по плинсбахскому образцу; минимальная же (18,5° С) очень близка к наиболее высокому значению (18,1° С), полученному для позднего байоса Плинсбаха.

Можно возразить, что совпадение результатов могло быть обусловлено физическим разделением этих двух районов и палеогеографическими различиями между ними, однако следует помнить, что в юрском периоде химический состав морей был очень стабильным. Лед отсутствовал, отсюда единственным фактором, который мог вызвать изменение величины океанической «δ», была пресная вода рек. Их воздействие было бы по существу незначительным по масштабу, и его довольно легко проэкстраполировать на основе наших знаний палеогеографии этого периода времени. Образцы округа Бринго обитали в Западноавстралийской геосинклинали (Westralian) в то время, когда происходила морская трансгрессия из Индийского океана. Известняки Ньюмарракарра являются только частью морского разреза байосских отложений, который включает также сланцы и песчаники. Полагают, что этот известняк, содержащий обилие окаменелостей и достигающий мощности 38 футов, относится к среднему байосу.

В таком случае полученные нами высокие и низкие температуры можно использовать, чтобы сделать вывод о том, что слой среднего

байоса здесь очень маломощен и что фактически этот слой известняка включает часть нижнего байоса, весь средний байос и часть верхнего. Это объяснило бы разброс данных. Западноавстралийская геосинклиналь возникла в силурийский период и позднее соединилась с Папуасской геосинклиналью. По-видимому, район Джералдтона был довольно удален от берега, а единственные данные о реке в данном районе относятся к Минилье, которая в верхнеюрское время протекала на несколько сот миль севернее.

Доказательством единообразия климата служат оксфордские и титонские ископаемые — аммоноидеи, белемноидеи и пелециподы, которые согласно Аркеллу [Arkell, 1956], в округах Брум и Дерби (севернее Джералдтона) проявляют близкое родовое сходство с фаунами Индонезии и Гималаев. Хотя он ссылается на байосский век, в котором наблюдаются некоторые признаки изоляции, это опровергается таким родом аммонитов как *Pseudotoites*, встречающимся в отложениях байоса Канады, Аляски и Аргентины. Балмэ (личное сообщение, 1960) высказал мнение о том, что растения проявляют большое сходство везде, обусловленное равномерностью климата в течение юрского периода.

Все это подтверждает мнение, что температурные изменения, отмеченные для юрского периода в Европе, обладают планетарной протяженностью и, вероятно, отражают не простое увеличение солнечной радиации, как предполагали Дюбуа [Dubois, 1895] и Аркелл [Arkell, 1956], а постоянные изменения солнечной активности, которая, как мы увидим, вероятно, продолжалась в меловой период. Белемниты, очевидно, являлись эвритермальными в течение большей части своей эволюционной истории, хотя в позднем мезозое они, возможно, были стенотермными. С возражениями против этой точки зрения, которые будут подробно рассмотрены в следующей главе, выступил Стивенс [Stevens, 1963]. Теперь я хочу лишь отметить единственную температуру, определенную по верхнеюрскому ростру, вероятно, *Belemnites geraldi*, отобранного в верховьях р. Флай в Новой Гвинее. Откорректированная средняя величина δO^{18} равна $+0{,}13‰$, что соответствует температуре 15,9° С для этого образца белемнита, обитавшего в Папуасской геосинклинали, о которой я уже упоминал. О возрасте этого образца можно сказать лишь, что он определенно относится к послекелловейскому ярусу, а юрские слои, из которых он происходит, представлены мощной толщей глинистых сланцев с прослоями песчаников. В верховьях р. Флай мощность сланцев превышает 6000 футов. Такие низкие температуры могут быть обусловлены местными холодными течениями и, конечно, необычны для юрского периода.

ИНДИЯ

По образцам, полученным из нижнего кимериджа Индии (формация нижнего Катрола Джуры на п-ове Кач), зарегистрированы следующие температуры: 18,2; 18,2; 18,4 и 19,1° С. Полученные температуры несколько ниже температур, определенных в других районах.

Приведенные выше данные по юрской системе мира включают показатели, определенные по цельным образцам. Эти средние значения температур, определенные по рострам, были получены путем вырезания из них целого поперечного сечения, представляющего аккумулятивное нарастание (используя зубную фрезу). Затем проводилось очищение образцов их примесей и размалывание их в порошок, из которого и бралась необходимая для исследований проба. Обычно из каждого ростра бралось от 4 до 6 растертых в порошок образцов. Приведенные данные, конечно, являются средними величинами температур, так что каждый ростр представлен только одной цифрой. В этом исследовании было использовано около 150 образцов. Некоторые из них были также изучены с целью определения изменения δO^{18} с ростом, следуя первоначальному исследованию Юри и др. [Urey и др., 1951].

По-моему, наиболее приемлемым из предложенных объяснений этих изменений является то, что они регистрируют сезонные колебания температуры. Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1954] выполнили некоторые предварительные исследования по этому вопросу, используя современные организмы. Они изучали раковину *Sepia*, так как было установлено, что это единственный современный внутреннераковинный моллюск, проявляющий изотопное равновесие с окружающей водой.

Учитывая, что по современным (мезодермально выделяющим скелет) иглокожим были зарегистрированы неправильные температуры (этот вывод, однако, все еще сомнителен, несмотря на работу Лонгинелли и Тольятти [Longinelli, Togliatti, 1962], на которую я ссылался выше на стр. 45), они решили использовать потомка белемнитов с внутренними твердыми частями скелета.

По 24 последовательным приращениям роста были установлены и изображены графически температурные условия нарастания раковины сепий (от 11,7 до 17,5° С) со средней температурой, равной 15,9° С. Сепион был отобран на побережье около Ичиномия (Япония), а имеющиеся данные по температурам в зал. Татеяма (о. Хонсю), расположенном вблизи места, где он был выброшен на берег, показывают годовой диапазон приблизительно 12° С, фактически от 12,1 до 24,2° С. Ясно, что интервал температур, зафиксированный по раковинам сепии, находится в нижней части указанного диапазона. Из этого следует, что либо образование раковины происходило при температурах, соответствующих нижней и средней частям этого интервала, либо что температуры среды обитания сепий значительно изменялись как в вертикальном, так и горизонтальном направлениях. По-видимому, этот показатель подтверждает, что внутрираковинные Coleoidea надежно регистрировали температуры окружающей среды в период образования раковины.

Юри и его сотрудники [Urey и др., 1951] получили подобные данные еще раньше (см. стр. 109); мной лишь была проанализирована

серия образцов из различных районов мира из разных ярусов юрской системы. По двенадцати проанализированным образцам получены некоторые очень интересные результаты, приведенные в табл. XIX.

ТАБЛИЦА XIX

Результаты изучения сезонных изменений температур в различных районах земного шара

Стратиграфическая привязка	Местонахождение	Сезонный диапазон, °С
Байосский	Австралия	2,8; 4,2; 4,8
	Франция	1,7; 7,4
Батский	Франция	5,4
Келловейский	Аляска	2,6
	США	13,3
Оксфордский	Англия	2,8
	Швейцария	4,7
Нижнекимериджский	Индия	3,5
Титонский	Аргентина	3,9; 5,4; 9,6

В табл. XIX представлены разности между максимальными и минимальными температурами, полученными при изучении в онтогенезе четырнадцати образцов. После исключения двух сомнительных результатов, где, возможно, происходил обмен (по одному из них имеется экспериментальное доказательство обмена — у образца, давшего температуру 13,3° С, см. приложение 5), остается 12 образцов самого различного возраста, отобранных на значительно удаленных друг от друга территориях. Несмотря на большой разброс местонахождений образцов, температуры, зарегистрированные по ним, отличаются от среднего значения (4,1° С) только на ±3,3° С. Устранение необычно высокого показателя температуры для байоса Франции (7,4° С) сократило бы отклонение от среднего значения в 3,8° С приблизительно на ±2° С. Это является удивительным подтверждением исключительно ровного климатического режима в юрский период, если допустить, что белемниты наращивали свои ростры в течение всего года. Диапазон температур, полученных по сепиям, на который ранее приводилась ссылка, достигает почти 6° С, т. е. он в основном превышает 9 из 12 значений, приведенных выше.

Фактические данные, на которых основаны приведенные мною результаты, приведены в приложении 5. Если нарастание ростра происходило непрерывно, то наши максимальные показатели соответствуют высоким температурам лета, а минимальные — низким зимним температурам. Возможно, за исключением непродолжительной начальной стадии онтогенеза можно, как это сделали Юри и его сотрудники [Urey и др., 1951], определить вероятную продолжительность жизни данного вида. Конечно, эти изменения δO^{18} могли бы быть объяснены по-другому. Вероятно, они были обусловлены

миграцией. Миграционная способность могла бы быть сезонной, что приводило бы либо к проникновению на глубину в новые температурные условия, либо к распространению через микроклиматы в мелководные эпиконтинентальные воды шельфа. Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1954] считали, что нельзя полностью исключить возможность миграции на небольшие расстояния. Они отмечают, что для верхнемелового времени зарегистрирован параллелизм в направлении изменения температур по белемнитам и бентонным формам, таким как брахиоподы. Они пришли к заключению, что у белемнитов период наращивания скелета, должно быть, захватил достаточно продолжительное время, на которое падают сезонные климатические изменения. Эти изменения они сохраняют в себе в погребенном состоянии. Лоуэнштам и Эпштейн указывают, что это совпадает со взглядами Нэфа [Naef, 1922]. Он рассматривал белемниты с точки зрения сравнительной функциональной морфологии и считал, что они являются главным образом нектонными формами, обитающими в прибрежных поверхностных водах, поскольку в открытые и более глубокие могут проникать только высоко специализированные виды. По мнению Дорсея [Dorsey, 1917], они имеют совершенно определенные места обитания. В своей работе Дорсей ограничился рассмотрением белемнитов, относящихся к позднему мелу, т. е. времени, когда эта группа стала стенотермальной. Значительная часть приведенных в этой работе климатических данных свидетельствует об эвритермальности юрских форм. Однако к этому мы вернемся в следующей главе.

Касаясь вопроса о бентонной фауне, отметим, что, по мнению Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], в меловом периоде бентонная фауна, по-видимому, фиксировала более высокие температуры, тогда как белемниты — более низкие. Возможно, что белемниты образовывали свои ростры в холодные сезоны, и в этом случае определенные по белемнитам колебания температур могут представлять, например, зимне-весенние или осенне-зимние сезоны, причем летние сезоны частью не фиксированы. Однако я считаю это предположение маловероятным — в действительности должна была сохраниться полная температурная запись (за исключением эмбриональной, непионической и неанической стадий роста). [1] Более высокие температуры, установленные по меловым бентонным формам, прослеживаются и по юрским.

В работе по юре ФРГ [Bowen, Fritz, 1963] даны анализы нескольких пелеципод и одного морского ежа, отобранных Фрицем из верхнего байоса (доггера δ) в Плинсбахе, близ Штутгарта. Анализы белемнитов из тех же отложений дали температуры от 14,2 до 18,1° С (см. табл. XVII), а анализ *Trigonia navis* дал для δO^{18} значение $-3{,}24‰$ относительно стандарта PDB-1, что соответствует темпера-

---

[1] Различается несколько стадий индивидуального развития белемнитов: 1) эмбриональная, или зародышевая; 2) непионическая, или младенческая; 3) неаническая, или юношеская. (*Прим. перев.*)

туре 31,9° С, на 13° С превышающей наиболее высокую температуру, определенную по находящемуся в ассоциации с *T. navis* белемниту.

Для сравнения Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1954] провели анализы ряда верхнемеловых белемнитов, отобранных из зеленого песчаника Гервиан (верхний кампан) в угольной шахте «Виллем София» у р. Ваал, Голландия. Определения температуры по трем образцам дали в среднем 20,5° С. Находящиеся в ассоциации с ними пелециподы показали температуру на 8,6° С большую (интервал температур 27,9—31,8° С; среднее 29,1° С). Естественно, что и в других случаях (по разным группам) были получены разные значения температур. Однако температуры, определенные по белемнитам, всегда ниже температур, определенных по пелециподам, брахиоподам и другим организмам.

Для образца *Gervillea pernoides* из тех же отложений получена температура 33,1° С [Bowen, Fritz, 1963]. Морской еж *Rhabdocidaris*, вид которого определить не удалось, был представлен только иглами; анализы последних дали среднюю температуру 43,2° С ($\delta O^{18} = -6{,}91‰$).

Так как температуры, определенные по пелециподам и другим организмам, отличаются от аналогичных определений по белемнитам и в некоторых случаях значительно превышают последние (на 7—12° С или, если эти разности выражены в δO^{18}, на (—1,5)—(—2,5), трудно поверить, что белемниты фиксировали «зимние» интервалы температуры, тогда как другие указанные организмы — «летние». Возможно, что этот эффект — всего лишь следствие обмена.

Ранее (см. стр. 44) упоминалось, что некоторые пелециподы имеют скелеты с неплотными пористыми слоями. Эти скелеты часто содержат вторичный кальцит, и ясно, что, поскольку последний встречается в переменных количествах, переменным будет и обусловленное им уменьшение значения δO^{18}.

В другом примере, приведенном Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954], говорится о *Belemnitella mucronata* верхнекампанского возраста из местонахождения Д, отобранном на 30 *см* ниже пласта мелкозернистого песчаника в карьере, расположенном на расстоянии полумили к север-северо-западу от Гарфордского моста (в двух милях к юго-юго-западу от Норвича, Англия). Но этому образцу получено значение температуры 20,1° С. Экземпляр *Ostrea*, найденный на 60 *см* выше этого пласта мелкозернистого песчаника, дал значение температуры 20,5° С. Поскольку ошибка определений в этих анализах оценивается, как правило, в $\pm 0{,}1‰$, ясно, что определения по этим двум образцам дали сходные результаты. Это позволяет считать надежными температурные шкалы, основанные на определениях белемнитов, так как их ростры, вероятно, не подвергались воздействию механизма обмена во время захоронения.

МЕЛОВЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

Первые данные по меловым палеотемпературам представлены в работе Юри и др. [Urey и др., 1951], на которую я уже неоднократно ссылался. В ней опубликованы результаты отбора Belemnoidea, Brachiopoda и устриц, переданных сотрудником Британского музея С. Дж. Стабблфилдом. В работе также анализируются данные по трем белемнитам из маастрихтских отложений Дании, полученным от Дж. Тральзена. Образцы Стабблфилда были отобраны из меловых отложений Англии и так же, как датские образцы, тщательно очищены от мела. Во всех случаях, когда было возможно, авторами использовались полные поперечные срезы ростров с помощью классических методов, описанных выше. Всюду, где было возможно, авторами также анализировался вмещающий ростры мел.

Впоследствии по мелу было накоплено так много материала, что в рамках этой работы я не нахожу возможным приводить результаты его изучения. Однако хочу отметить, что содержание изотопа O^{18} в устрицах и брахиоподах и во вмещающих их отложениях мела согласуются весьма слабо. Содержание изотопа O^{18} в белемнитах не совпадает с содержанием его ни во вмещающем их меле, ни в устрицах, ни в брахиоподах.

ДИАПАЗОНЫ ТЕМПЕРАТУР

Как уже отмечалось выше (стр. 113 и далее), результаты, получаемые по белемнитам, менее отрицательны относительно стандарта PDB-1. Для верхнемеловых отложений Англии они дают диапазон температур (исправленный) 18,3—25,8° С. Сравнивая, например, самые высокие показания по шести английским белемнитам с температурами по совместно встречающимся с ними устрицам и брахиоподам, видим, что температура по устрицам равна 27,9° С, по брахиоподам 26,1° С. Датский материал дал интервал от 17,3 до 18,4° С. Поскольку в нашем распоряжении были лишь белемниты, никакое сравнение с данными по другим ископаемым было невозможно.

В работе Юри и др. [Urey и др., 1951] проанализировано содержание δC^{13} в материале из Англии, однако окончательных результатов не получено. Они отмечают, что «.... концентрации C^{13} не согласуются в границах наших измерений». В этой связи можно провести сравнение с данными Компстона [Compston, 1960] по δC^{13} в пермских отложениях (см. стр. 104). В работе Юри и др. делается вывод о том, что только белемниты способны сохранять запись температур, так как мелкокристаллическая и менее плотная структура других раковин не могла препятствовать разрушению при диффузии.

Группой Юри были также получены образцы из зоны *Exogyra costata* в ряде обнажений Мексиканского залива и по восточному

побережью США, между западной частью штата Теннесси и северо-восточной частью штата Миссисипи, к северо-западу от штата Нью-Джерси. В соответствующих слоях в Теннесси (формация Рипли, маастрихт) белемниты не встречаются, тогда как в других районах они были найдены. В целом ряде маастрихтских формаций на юго-востоке США температуры были получены по *Belemnitella americana*. Полученный диапазон температур составлял 16,5—21° С. Данные по температурам маастрихтских отложений Дании попадают в эти же пределы (см. выше). В работе Юри и др. [Urey и др., 1951] отмечается этот факт, хотя авторы достаточно осторожны, чтобы рассматривать температуру по белемнитам как средние температуры периодов роста скелетов, а не обязательно как среднегодовые температуры окружающих вод.

В предыдущей главе я представил доводы в защиту своего мнения о том, что белемниты отражают среднегодовые температуры, т. е. что они наращивают свои ростры в течение года. Однако на примере раковины *Chama macerophylla* с Бермудских островов Юри и др. [Urey и др., 1951] показали, что это не относится к другим организмам. Этот вид мог строить свою раковину только после того, как температура поверхностного слоя воды достигала 24° С. Рост продолжался в течение теплого сезона, когда температура достигала максимума 29° С. Годовой диапазон температур прибрежных вод составлял 18—29° С, т. е. 11° С. Таким образом, средняя температура, определенная по раковине *Chama macerophylla*, 26,5° С, на несколько градусов выше средней температуры воды.

Поскольку в верхнемеловой период представители *Belemnitella* являлись бореальным родом, Юри и др. [Urey и др., 1951] считают, что белемниты предпочтительно обитали в холодных водах. В качестве примера они приводили увеличение максимальных размеров белемнитов по мере их продвижения к северо-востоку от Миссисипи по направлению к Нью-Джерси. Однако это явление не коррелируется с температурными данными, так как для Нью-Джерси отмечаются более высокие температуры, чем для Южной Каролины. Характер осадков и ассоциация ископаемых форм свидетельствует о том, что все образцы Юри обитали в хорошо освещенной зоне моря.

Имлэй [Imlay, 1957] отмечал большее развитие белемнитов в оксфордских отложениях запада, чем в более древних ярусах юры. Он отмечал также и более широкое развитие глауконита, что позволяет предположить низкотемпературные условия. Темная окраска глинистых сланцев и наличие большого количества перенесенной древесины указывают на обилие органического материала в оксфордском море.

Мы видели (стр. 121), что в интервале между нижним и верхним келловеем температура в морях повышалась в среднем на 2° С. На основании данных, полученных в Европе, можно предположить, что это продолжалось и в оксфордский век (мы уже упоминали о совпадении климатической истории обоих континентов в мезозое). Однако различие между температурными условиями в оксфорде

и келловее слишком невелико, чтобы судить о причине большей распространенности белемнитов в последнем. Безусловно, наличие питательных веществ имело большое значение, и этот фактор может служить объяснением увеличения размера белемнитов, отмеченного Юри и др. [Urey и др., 1951]. На основании данных, полученных в Дании и США, группа Юри предполагает, что в маастрихтское время на территории большей части так называемой бореальной зоны, существовали довольно однородные климатические условия, предполагая, что температура, необходимая для роста скелетов европейских и американских видов была разной. Они установили общее понижение температур в мелу Англии, что противоречило мнению Каулза [Cowles, 1945] о том, что вымирание динозавров можно объяснить повышением температур к концу мелового времени.

Имеющиеся данные по меловым палеотемпературам значительно пополнились за счет работы Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], в которой опубликованы результаты более детальных исследований, связанных с послеаптскими ярусами мела. Материал был получен авторами из следующих ярусов меловой системы в различных районах земного шара:

Швеция: датский, маастрихтский, нижняя часть; кампанский, коньяк-сантонский;

Дания: датский; маастрихтский, сантонский, верхнетуронский подъярус, сеноманский, альбский;

Англия: нижнемаастрихтский подъярус, кампанский, сантонский, туронский, сеноманский;

Нидерланды: маастрихтский, кампанский;

Бельгия: кампанский, сеноманский;

Франция: нижнекампанский подъярус, сантонский, верхнетуронский подъярус, альбский;

Алжир: альбский;

Индия: альбский;

Япония: альбский;

Австралия: альбский;

США: маастрихтский, турон-сантонский.

Прежде чем приступить к рассмотрению значений палеотемператур, полученных в результате исследования образцов, мне хотелось бы обратить внимание на некоторые ошибки, имеющиеся в табл. 4 работы Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], на которые мне лично указал сотрудник Гамбургского геологического института Фогт (1964). Четыре из них просто орфографические. Так, в работе Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954, стр. 213] следует читать, что карьер Эттоу расположен в $^3/_4$ мили к югу от Кэттон Черч (а не Кэлтон), Англия; на Борнхольме, Дания (там же, стр. 215) мы имеем коньяк-сантонский зеленый песчаник Бавнодде (а не Барнодде); в карьере Клэгсхэм (а не Клэгхэм) Швеция развиты верхнедатские отложения; кампанская формация Гулпен (там же, стр. 218) прослеживается в карьере Мешерхайде (вместо Мешехайде).

Такие ошибки неизбежны, например, на стр. 1080 в работе Боуэна [Bowen, 1961d] я упомянул Ванкль и Бивуль (два местонахождения аптских отложений во Франции). Эти ошибки в написании вызваны ошибками в маркировке присланных мне образцов. Мой коллега Дж. С. Фонте позднее исправил их на Вакль и Бедуль. Более серьезное значение имеют стратиграфические ошибки. Снова возвращаясь к работе Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], я должен указать, что в карьере Сиббе и Санкт-Петербург вблизи Маастрихта (Нидерланды) имеется лишь верхний маастрихт (но не нижний, как указывают авторы). На той же стр. 218 в табл. 4 они относят карьер Шанк к верхнему кампану. По мнению Фогта (личное сообщение, 1964), это верхний маастрихт, содержащий *Belemnitella junior*. Приведенный авторами на стр. 219 вид под названием *Actianocamax quadratus*?, каким бы он в действительности ни оказался, может быть именно этим видом, поскольку он не может встречаться в туроне. Фогт считает, что упоминаемый на той же странице вид *Belemnitella mucronata* s. 1. из сеноманских отложений Буа де Потери, Бельгия, не может находиться в них и является каким-то другим видом. Фогт отмечает также, что неточные определения возраста отложений могут быть обусловлены неопределенным стратиграфическим положением зоны *Actinocamax plenus* (на границе сеномана и турона). Многие авторы относят ее к самым нижним горизонтам турона. На стр. 221 в работе Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954] упоминаются формации Навесинк и Рипли. Они отнесены к маастрихту, но, по данным Елецкого [Jeletzky, 1951], эти формации должны быть кампанскими. О значении этих определений стратиграфического положения будет сказано ниже. Указанные выше данные о палеотемпературах раннемеловой эпохи получены по образцам, отобранным на площади, охватывающей территорию от Сканик, на юго-западе Швеции, до Парижского бассейна и Юго-Восточной Англии. Полученные результаты, подтвержденные позднее моими исследованиями [Bowen, 1961a, b, d и др.], ясно установили альбский максимум температур, который понизился в сеномане. Другой оптимум температур был достигнут в коньяк-сантоне, однако маастрихт вновь характеризовался более пониженными температурами. При определении температурных изменений в целях получения более точного диапазона температур окружающей среды необходимо использование разных видов фауны из одного и того же захоронения. На необходимость подобного подхода указывали Эпштейн и Лоуэнштам [Epstein, Lowenstam, 1953] в своей более ранней работе, посвященной зависимости нарастания раковины от температуры окружающей среды на примере мелководных современных и плейстоценовых биоценозов с Бермудских островов. Авторы обнаружили, что несмотря на то, что температура поверхности воды на Бермудах варьирует от 16 до 30°С, изотопный состав кислорода в карбонате раковин указывает на то, что рост скелета обычно происходит периодически в течение года, а не постоянно, как, например, у *Chama macerophylla* (см. стр. 130).

Другие виды, например, *Strombus gigas*, наращивают свои раковины при самых различных температурах. Именно для этого вида пелециипод, по данным Кейта (Keith) (сообщено во время его визита в Пенсильванский университет, 1964), характерно очень быстрое нарастание раковины. Было установлено, что некоторые другие виды, например, *Pinctata radiata*, наращивают раковину при низких температурах.

Чтобы получить представление о температурных условиях соответствующего района, необходимо при исследовании ископаемых сообществ организмов изучить как можно больше видов в пределах

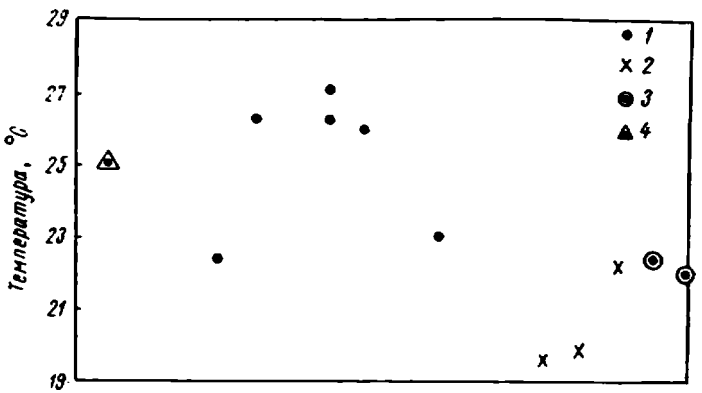


Рис. 24. Среднегодовые температуры роста некоторых представителей разных групп верхнемеловой фауны из формации Рипли (маастрихт) в районе Кун-Крик, на западе Теннесси [по Лоуэнштаму и Эпштейну, 1954].

1 — пелециподы; 2 — гастроподы; 3 — скафоподы; 4 — черви.

одного и того же сообщества. Как уже указывалось выше, в работе Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], посвященной меловому периоду, авторы поступили именно таким образом, изучив 16 видов моллюсков и один вид аннелид из верхнемеловой формации Рипли на западе Теннесси. Полученный этими авторами широкий диапазон средних температур (20—28° С) (как на Бермудских островах) имеет даже большее сходство с современными температурами на Бермудах. Результаты исследований, отображенные на рис. 24, позволяют предположить субтропический климат в этом районе.

В работе приводятся и другие полученные ими данные, которые, в основном, поддерживают точку зрения о том, что вслед за альбским оптимумом температур наступило их понижение в сеномане, сменившееся их максимальным повышением в коньяк-сантоне. Затем, к концу периода, т. е. в позднем маастрихте, вновь произошло понижение температур.

На рис. 25 показана общая направленность изменения температур в Западной Европе в интервале между альбским и датским веком. Ошибки, на которые указывал Фогт, здесь не исправлены, поскольку

они не влияют на общую направленность изменения температур, оказывая воздействие лишь на локальные изменения. Таким образом, изъятие данных по кампану из работы Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954, рис. 12] и замена их новыми данными по маастрихту, полученными по образцам из карьера Шанк (см. стр. 132), дадут новые распределения температур.

О более теплых климатических условиях свидетельствуют также туронские образцы. Если считать «сеноманский» материал более

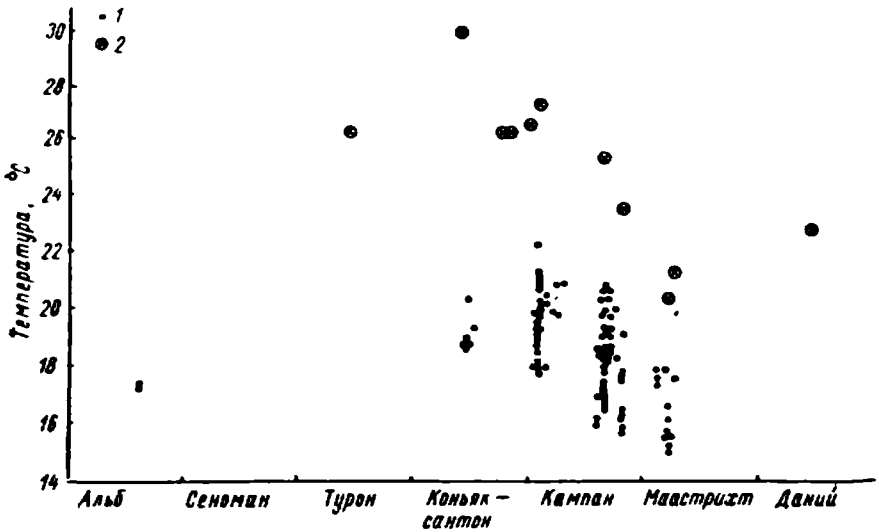


Рис. 25. Распределение среднегодовых температур (в альбско-датском веках), определенных по белемнитам и брахиоподам Западной Европы [по Лоуэнштаму, Эпштейну, 1954].

1 — белемниты; 2 — брахиоподы.

молодым, то станет очевидным, что низкотемпературные условия истинного сеномана, установленные точными определениями (например, в районе Отраж, Бельгия, где зарегистрирована температура 16,1° С), сохранились и в раннем туроне. Слово «точные» я отношу к определению стратиграфического положения образца. О сохранении этих сравнительно низкотемпературных условий в нижнем туроне можно судить по приводимым авторами верхнетуронским температурам 19,2 и 19,7° С, установленным по образцам *Actinocamax bornholmensis* из известняка Арнагар на Борнхольме, Дания.

Мы можем сравнить теперь нижнетуронские температуры 15,4° С (определенную по виду *Actinocamax plenus* с Борнхольма, относимому этими авторами, а также многими другими исследователями, например, Жинью [Gignoux, 1955], к сеноману и относимому мною, по совету Фогта, к нижнему турону) и 16,9° С (полученную по другому образцу *A. plenus* из Хемпшира, Англия, отобранному из зоны

plenus, не имеющей до сих пор определенного стратиграфического положения и относимой, как видим, одними авторами к сеноману, а другими, в том числе и мною, к турону). Истинно сеноманские температуры могут быть и ниже — например, значение 13,5° С, полученное мною по образцу из Англии, сейчас относят к сеноману.

Независимо от того, относим ли мы эти образцы к сеноманскому или туронскому времени, мы неизбежно приходим к выводу о том, что как в сеномане, так и в нижнем туроне преобладали низкотемпературные условия; причем в верхнем туроне, вплоть до коньяк-сантонского максимума регистрируется повышение температур. Позднее Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1959] была опубликована новая работа по палеотемпературам мелового периода. Данные, представленные в ней, подтверждают результаты, уже описанные ранее, и хорошо согласуются с установленной направленностью изменения температур. Данные, полученные в СССР, показывают, что максимальное увеличение температур, начавшееся в сантоне, продолжалось и в раннем кампане.

ОБЩАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

Сходство направленности климатических изменений в удаленных друг от друга областях северного полушария в послеаптское время указывает, по мнению Лоуэнштама [Lowenstam, 1964b], на то, что «зарегистрированное распределение температур... является отражением глобальных климатических условий в течение мелового времени».

Дополнительный материал был накоплен Найдиным и др. [Naidin и др., 1956], Тейс и др. [Teis и др., 1957], Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959], Боуэном [Bowen, 1961d; 1963a, b], а также Боуэном и Фонте [Bowen, Fontes, 1963]. Данные, полученные Боуэном и Фонте по доаптским и более молодым отложениям, будут рассмотрены позднее. Остальные значения палеотемператур получены мною в основном по аптским и послеаптским отложениям.

Проведенные мною палеотемпературные определения по образцам из Англии, Франции, ФРГ, ГДР и Польши, по мнению Лоуэнштама [Lowenstam, 1964b], можно «легко объединить в климатический эталон для этого интервала времени. Они хорошо соответствуют прежним выводам относительно направленности климатических изменений в послеаптское — датское время». Особенно хорошо они согласуются с результатами определений палеотемператур по району Виссант. Здесь Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954] были получены температуры 21,8; 21,8; 23,5 и 24,5° С по четырем образцам *Neohibolites minimus*. Эти и мой образец, тоже аптского возраста, дали температуру 23,7° С. Лоуэнштам и Эпштейн предположили влияние в апте какого-то теплого течения (возможно, смещенного Гольфстрима). Независимо от того, откуда это течение шло, интересно было бы проследить, продолжало ли оно существовать в альбе.

Единственным районом, данные по которому не совпадают с результатами, полученными для Западной Европы, является СССР, где для сантона зарегистрированы более низкие температуры. Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1959], изучавшие белемниты из сантонских и кампанских отложений Советского Союза, получили температуры 18,6° С для сантона и 18,8° С для нижних горизонтов кампана. Тейс и др. [1957] получили данные по всей меловой системе Крыма. Они определили устойчивые низкотемпературные условия для интервала валанжин — апт, которые сменились альбским максимумом температур, продолжавшимся до раннего сеномана. За ним вновь отмечаются постоянные температуры, довольно низкие, но более высокие, чем в раннемеловое время, которые сохраняются от сантона до раннего кампана и сменяются климатическим минимумом в позднем кампане. Для маастрихта характерно некоторое повышение температуры. Следует отметить, что для сантона ими получена температура 17,6° С (по *Actinocamax verus*), а для кампана интервал температур 11,1—17,6° С (по рострам *Belemnitella mucronata*). Однако необходимо иметь в виду, что эти данные нельзя непосредственно сопоставлять с результатами исследований других авторов, поскольку, как указано на стр. 75, уравнение преобразования палеотемператур получено на основании химического осаждения $CaCO_3$. Таким образом, они используют неорганическую шкалу для органического материала. Это означает, что полученные результаты, будучи полезными лишь как отражения относительных изменений температур в определенном районе, не могут быть достаточно надежно объединены с данными западных исследователей. Полученный этими исследователями минимум температур для раннемелового времени совпадает с данными, приведенными в работе Боуэна и Фонте [Bowen, Fontes, 1963], которые основаны на изучении как аптихов, так и белемнитов, отобранных из района Деволюй в Высоких Альпах на юго-востоке Франции и проанализированных в лаборатории ядерной геологии в Пизе, Италия.

Эта работа (см. стр. 45 и далее) более детальная, чем русская, о которой говорилось выше, показала, что повышенные температуры белемнитов (20—22,8° С) в берриасе сменились более низкими в валанжине (21° С) и готериве (18,7—21,8° С) и снизились до минимума в барреме (17—20,5° С). Температуры, полученные по аптихам (по всем видам *Lamellaptychus*), впервые попадают в те же пределы, что и температуры, определенные по белемнитам. Важно отметить, что впервые температуры, полученные по более распространенной группе моллюсков, не относящихся к белемнитам, совпадают с палеотемпературами, установленными по белемнитам, и, таким образом, как я уже указывал, это дает нам дополнительную возможность для изучения палеотемператур.

Неокомские отложения в этом районе Франции являются довольно мощными (1500 футов) и сложены глинистыми сланцами и мергелями. Несомненно, в этом районе должно было происходить и обмеление

и углубление моря и даже появление островов, следствием чего является весьма слабое развитие или полное отсутствие аптских отложений. Все это создавало возможность притока пресной воды, влиявшего на изменение δO^{18} в морской воде. Однако, несмотря на то, что этим можно объяснять направленность изменения температур, о которой говорилось выше, все же ясно, что в неокоме этого района, как и в Крыму, для мела были характерны низкотемпературные условия. В таком случае следовало бы ожидать еще большего влияния опреснения, если оно вообще имело место. Максимальное различие в значениях δO^{18} на всем протяжении неокомского века составляет лишь 1,3‰ (=5,8° С), что наряду с подобным явлением, наблюдающимся в других районах Европы, указывает на то, что мы имеем здесь правильную регистрацию направленности изменений температур.

Имеет место постепенное повышение температур от минимальных в барреме до более высоких в альбе. В моей работе, написанной совместно с Фонте [Bowen, Fontes, 1963], нет данных по аптским отложениям района Деволюя (см. приложение 6), поскольку белемниты, дающие высокую температуру (27,7 и 28,1° С), найденные в послебарремских отложениях, указывают на истинно альбский, а не аптский возраст последнего, как это предполагалось Лори [Lorry, 1898]. Позднее я подробнее остановлюсь на этом районе Франции.

Однако сейчас я хочу обратиться к данным, полученным за пределами Европы и СССР. Большая часть материала накоплена Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954]; часть его уже рассматривалась (стр. 132). Остальные данные хорошо согласуются с уже описанной палеоклиматической картиной мела, а также с моими собственными данными (за исключением палеотемператур, установленных по австрийским образцам, о чем подробнее будет говориться ниже).

Таким образом, в Индии (Карай, Трихинопали) мною [Bowen, 1961d] зарегистрированы три значения температур для верхних горизонтов этого яруса (слои Уттатур — глинистые сланцы и глины с обильной фауной, включающей как кораллы и аммониты, так и пелециподы и гастроподы; в базальных известняках встречаются белемниты, включая виды *Belemnites stitus* и *B. fibula*). Полученные температуры 21,4, 22,1 и 22,4° С можно сравнить с температурой 21,5° С, приводимой Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954] для слоев Каури (группа Оолатун), относимых к альбу. Хотя эти авторы поместили после альба предположительный сеноман, имеющиеся данные позволяют предположить, что это на самом деле альб. Данные, полученные этими авторами по Австралии (Квинсленд), содержат два значения позднеальбских температур — 15,2 и 16,6° С, определенных по раковине моллюска, видовая принадлежность которого не установлена. Эти значения можно сравнить с температурами в диапазоне 12,2—16,5° С, установленными по шести аптским образцам Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959],

несмотря на то, что в результате сезонного анализа одного образца *Peratobelus australis* с озера Эри получена температура 21° С.

В районе, удаленном приблизительно на 1000 миль от области, исследованной Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954], а также в альбских отложениях, мною получено шесть образцов белемнитов, давших температуры от 20,3 до 27,9° С. Этот материал был отобран в Фоссил Крик близ Ооднадатта, Южная Австралия. Если, как принято считать, европейская направленность изменений температур отражает глобальные колебания климата [Lowenstam, 1964b], то можно ожидать, что в Австралии нижнеаптские температуры сменялись более высокими температурами альба. Представляет интерес то обстоятельство, что для альбских отложений Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954] получены более низкие температуры, что можно объяснить тем, что море Тамбо не было открытым океаном. Весьма вероятно, что более высокие значения δO^{18} являются результатом воздействия пресной воды. Факт превращения моря в пресноводное озеро (Уаллун) в позднемеловое время безусловно должен был вызвать к концу этого периода значительные экологические и климатические изменения. Поэтому не стоит придавать большого значения разнице между двумя группами результатов. Однако эти изменения коснулись лишь позднего мела, а не ранней его части. Это очевидно из высказывания Балма (личное сообщение, 1960), который считает, что «к концу альба климатические условия в Австралии были сходны с юрскими», являясь очень теплыми (в среднем 24,4° С для байосского яруса в районе Джеральдтон). Значения температур по образцам из Фоссил Крик подтверждают эту точку зрения, тогда как альбские образцы из Квинсленда свидетельствуют о значительном понижении температур, начиная с юрского времени. Я считаю, что, несмотря на возможность постоянного влияния пресной воды, мы имеем здесь истинные температуры для нижней части интервала, полученного мною для Фоссил Крик, тогда как палеотемпературы, установленные Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1954], отображают необычно низкотемпературные условия (возможно, под влиянием холодного течения). Это хорошо согласуется с развитием в верхнем мелу Австралии аммонитов и богатой флоры, а также с тем, что Балм называет «отсутствием свидетельства холодного климата» на протяжении этого интервала времени.

Для окончательного решения этой проблемы необходимо еще большее количество анализов по образцам из большего числа районов. Имеются некоторые данные по Южной Африке, которые интересно сравнить с данными Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954] по Алжиру. Они получили температуру 23,7° С по одному неопределенному образцу из альбских отложений, тогда как мной по верхнеаптским образцам из Мозамбика [Bowen, 1963a] установлены температуры 14,3, 16,1 и 17,4° С. Эти температуры совпадают со значениями, полученными Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959] по образцам из аптских отложений (см. стр. 137),

но они значительно ниже температуры 23,7° С, определенной мною для аптских отложений Франции [Bowen, 1961d].

Я уже напоминал ранее о глобальной направленности климатических изменений в меловое время. Судя по ней, для аптского века были характерны более прохладные условия, чем для альба, но температура в течение всего этого времени повышалась. Мы располагаем недостаточными материалами для окончательных выводов, но в пользу подобной точки зрения говорят и старые и новейшие данные. Рассмотрение австралийских и африканских данных позволило сделать вывод о том, что здесь сказывается большее влияние широты, чем в юрское время. Необходимо отметить, что в более древнее время разница между температурами полюса и экватора составляла всего 15—20° С (стр. 123), тогда как в данном случае разница приблизительно в 10° С установлена между двумя областями, одна из которых является субэкваториальной (Франция), а другая расположена примерно на 45° южнее экватора, т. е. приблизительно на середине расстояния между полюсом и экватором. Поскольку воды в районе Франции были холоднее экваториальных, совершенно очевидно, что градиент полюс/экватор в меловое время был порядка 30° С, т. е. значительно превышал юрский. Другими словами, в меловое время климат не был столь равномерным, как в раннем мезозое.

Данные по Южной Америке неубедительны, поскольку имеются лишь два значения температур, установленных по стратиграфически неточно привязанным образцам. Эти палеотемпературы (30,7 и 32,7° С) получены по образцам из Эрройо де ла Мина, район Лаго Сан Мартин, провинция Санта-Крус, возраст которых определяется лишь как верхнемеловой [Bowen, 1963b].

Более поздние данные Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1959] по Северной Америке согласуются с результатами, полученными ими и мною ранее, которые фиксируют температуры для альбского и коньяк-сантонского максимумов (19,4° С для альбских отложений в Шаета Каунти, Калифорния, и 22,6° С в среднем по двум образцам сантон-коньякского яруса для Монтаны) и более низкие температуры для маастрихта (например, 14,8° С для Делавера, 17,5° С для Пунта Сан Хозе, Байа, Калифорния). Температурные данные по СССР, представленные ими в той же работе, охватывают интервал времени от сантона до маастрихта и составляют климатический эталон для Западной Европы.

Я указывал ранее (стр. 136), что результаты, полученные Тейс и др. [1957] в СССР, нельзя просто сопоставлять с данными по другим районам Северного полушария, поскольку температуры, зарегистрированные ими для сантонского века, являются заниженными. Хотя направленность климатических изменений, установленная этими авторами, частично соответствует климатическим изменениям, характерным для Западной Европы и других районов мира, полученные ими значения нельзя непосредственно сопоставлять с результатами других авторов. Однако они все же дают нам картину относи-

тельных изменений температур, и поэтому было бы целесообразным выяснить, чем вызваны столь низкие значения температур для сантонского века по сравнению с данными по сантону, установленными другими исследователями. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] предлагает четыре возможных объяснения этого явления.

1. Отношение O^{18}/O^{16} у стандарта, использованного Тейс, отличается от других стандартов.

2. Отложения, относимые к сантону в СССР, не соответствуют сантонским отложениям за его пределами.

3. Сантонские воды на территории СССР имели более высокую соленость; отсюда средняя температура воды, определенная по изотопному составу кальцита в рострах белемнитов, ниже истинной.

4. Найдин и др. [1956] выразили предположение, что исследованные ими сантонские белемниты большую часть жизни обитали в более глубоких водах, т. е. в более низкотемпературных условиях, чем на шельфе, где они умирали.

Лоуэнштам отвергает предположения 2 и 4. Последнее потому, что в таком случае можно было бы наблюдать подобное явление среди родственных видов белемнитов и в других районах за пределами СССР.

Остается еще рассмотреть вопрос о повышенной солености. В данном случае следовало бы ожидать увеличения солености вод на территории СССР с севера на юг. Исследованные в СССР образцы охватывают диапазон широт от 45 до 65° с. ш.

Лоуэнштам [Lowenstam, 1964] указывает, что уменьшение солености вод с юга на север должно было бы приводить к уменьшению водной поправки на севере. В результате этого кривая, построенная по образцам из СССР, должна пройти наклонно по отношению к верхней кривой, расхождение между ними должно было возрастать к югу, а на севере кривые должны были бы пересечься. Если внести указанную выше поправку в температурные данные, полученные в СССР, то они преимущественно окажутся в пределах ошибок измерений, соответствующих точкам верхней кривой. Три точки из пяти, отвечающие более низким широтам, должны расположиться приблизительно на одинаковых расстояниях от верхней кривой. Очевидно, это результат низкой степени солености более южных вод.

ШИРОТНЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ГРАДИЕНТЫ

Нанеся средние температуры, определенные в основном по белемнитам (за исключением лишь двух образцов с 40° с. ш.) коньякского, сантонского и в двух случаях, возможно, раннекампанского возраста, в соответствии с широтами и использовав материал, собранный в северном полушарии между 40 и 73° с. ш., Лоуэнштам получил то, что он называет слабо определенной направленностью изменения температур. Эта кривая очень напоминает кривую Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], построенную ранее для сантона, но исправленную с учетом моих данных, полученных по

французским и польским образцам, собранным между 49 и 53° с. ш. и данных по одному русскому образцу. Этот график приводится ниже (рис. 26). Определить температурный градиент для низких широт в альбе невозможно; климатический профиль, показывающий четкий градиент, получен лишь для сеномана. В данной работе всюду используются современные широты. Приемлемый градиент получен также по маастрихтскому материалу. Я получил прекрасный климатический профиль для альба по материалам из Дании, Англии и Франции.

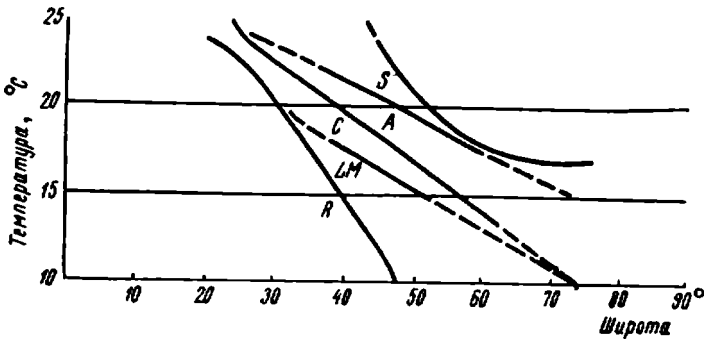


Рис. 26. Широтный климатический профиль мелового периода и современное распределение температур.

R — современный момент; *LM* — нижний маастрихт; *C* — сеноман; *A* — альб; *S* — сантон [по Лоуэнштаму, 1964b] (Температура определялась по соотношению O^{18}/O^{16}).

Такие климатические профили крайне полезны, поскольку они дают нам возможность определить широтные пределы существования климатических поясов в меловое время. Ограниченный широтный диапазон распределения сантонских и раннемаастрихтских температурных данных по сравнению с широким широтным диапазоном температурных данных в альбе свидетельствует о понижении выносливости живших в то время белемнитов к изменению температур. В этой связи следует отметить, что для сантонских температур характерно максимальное приближение к полюсу (почти 80° с. ш. по сравнению с почти 60° с. ш. для альбских температур). Это обусловлено смещением к северу изотерм минимальных температур, при которых могли существовать сантонские белемниты.

Безусловно, в позднемеловую эпоху способность белемнитов приспосабливаться к различным климатическим условиям изменилась. Как указывалось мною ранее, в это время белемниты стали стенотермальными. Стивенс [Stevens, 1963] оспаривал эту точку зрения, и мне хотелось бы рассмотреть его взгляды по этому вопросу. Он исследовал пути миграции белемнитов в келловее и в позднем мезозое и выделил три области распространения фауны: индо-тихоокеанскую, средиземноморскую и бореальную. К сожалению, несмотря

на то, что Стивенс говорит об этих областях как о «точно установленных», он не показывает на приводимых рисунках их границ, которые по тексту невозможно установить. Во всяком случае, поскольку на страницах своей работы автор противоречит сам себе, называя границу между бореальной областью и Тетисом «удивительно стабильной на протяжении всех эпох, за исключением верхнемеловой», и в то же время заявляет, что «отчетливость этой границы меняется в течение верхнеюрского и нижнемелового времени», мы не можем точно установить границы этих предполагаемых областей. Затем он пишет, что «с аптского времени и позднее Индо-Тихоокеанская область включала только Австралию, Индонезию и южную Индию и совершенно отделилась от Тетиса». Что же касается *Neohibolites* и *Parahibolites*, Стивенс предполагает, что эти роды «имели более широкое распространение в апт-альбе, но, судя по малочисленности температурных данных, полученных за пределами Европы, представители этих родов не были широко распространены и, возможно, имели ограниченный доступ в Индо-Тихоокеанскую область». О каком доступе вообще может идти речь, если области были полностью разобщены?

Стивенс [Stevens, 1963] утверждает, что бореальная область и тетис характеризовались фауной с различной способностью к приспособлению к определенным температурам и «разделение этих областей объясняется климатической зональностью». Однако на других страницах своей работы он говорит, что палеотемпературы, полученные для юры, не подтверждают гипотезу о том, что эти области и явились главным образом результатом дифференциации климата. Что же соответствует истине? Снова нам сообщают, что лейас «возможно, был почти однородным по климату», поскольку до средней юры Стивенс не мог отличить бореальные белемниты от средиземноморских. Ранее (см. табл. XVI) приводилось свидетельство того, что для лейаса характерен разнотемпературный режим, по крайней мере, в Средней Европе. Кроме того, Стивенс пишет, что ему не удалось найти эквивалент своей бореальной фауны в юре южного полушария, что он объясняет редкой встречаемостью или отсутствием белемнитов в таких районах как Южная Америка.

Моя работа по мезозойским белемнитам Аргентины, содержащая данные по десяти юрским белемнитам, написана раньше работы Стивенса [Stevens, 1963] (в мае 1963 г., тогда как работа Стивенса написана в ноябре — декабре 1963), и я не испытывал трудности в получении материала. Интересно в этой связи заявление Стивенса, что при исследовании альбского и коньяк-сантонского температурных максимумов ему не на что было опереться.

В своей работе, посвященной кривой температур верхнего мела Европы, Фогт [Voigt, 1964] также ставит под сомнение эти температурные максимумы. Он утверждает, что судя по распределению элементов средиземноморской фауны в этом районе, она вовсе не отражает максимальных температур. Он отмечает, что такие теплолюбивые формы, как крупные фораминиферы, рифовые кораллы

и рудисты, были наиболее широко распространены за пределами средиземноморской области в сеноманское и верхнемаастрихтское время, т. е. в периоды времени, которые, по моему мнению [Bowen, 1961d] и по мнению Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein,

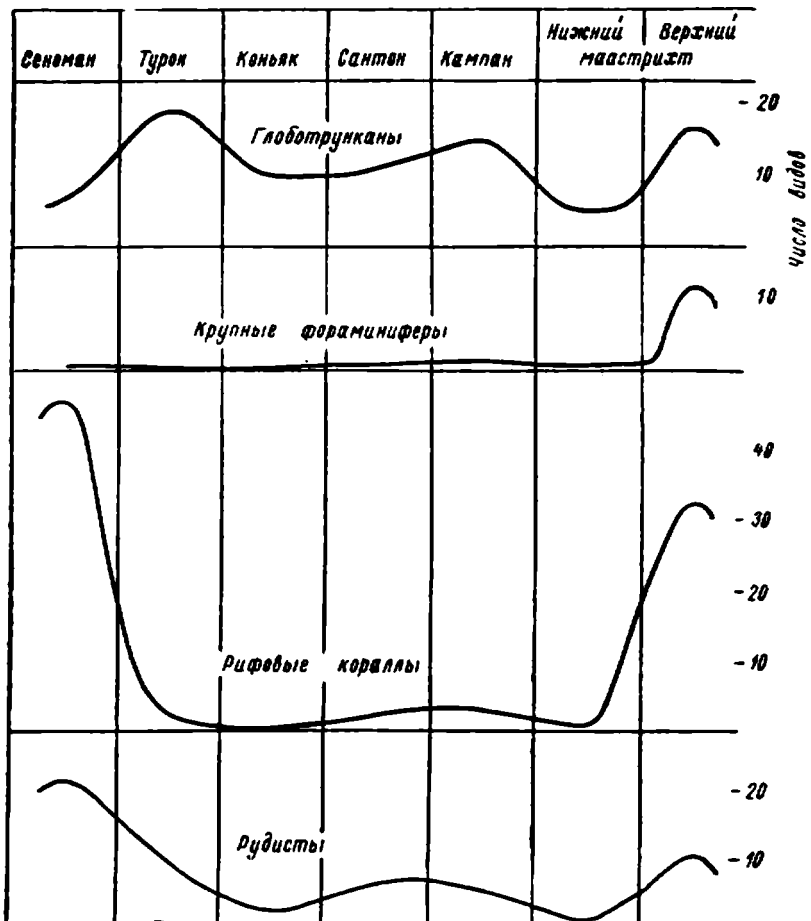


Рис. 27. Данные Фогта [1964] о частоте встречаемости глоботрункан, крупных фораминифер, рифовых кораллов и рудистов в верхнемеловых отложениях севернее Тетиса.

1954], являются сравнительно низкотемпературными. Я включил в настоящую работу диаграмму, отражающую данные Фогта, полученные по этим организмам и по видам *Globotruncana* (рис. 27). Как видно из диаграммы, по этим двум видам трудно делать какие-либо выводы, хотя сам Фогт [Voigt, 1964] отмечает, что следует пересмотреть прежние представления об их постепенном отступлении

к югу, начиная с коньяк-сантонского до позднемаастрихтского времени.

Данные Вичера [Wicher, 1953] и Елецкого [Jeletzky, 1948, 1950, 1951], по мнению Лоуэнштама и Эпштейна [Lowenstam, Epstein, 1954], согласуются с представлениями последних о палеоклимате позднемеловой эпохи. Исключение составляет поздний маастрихт, изучая который, Елецкий (на основании повторного появления белемнителл, покинувших ранее северные районы и их последующего замещения белемнеллами) пришел к выводу о потеплении климата, сменившегося к концу маастрихта похолоданием. Существует расхождение между данными об отношении O^{18}/O^{16} и взглядами Вичера [Wicher, 1953], но опять же, как и у Елецкого [Jeletzky, 1948, 1950, 1951], только в отношении позднего маастрихта. Основываясь на стратиграфическом и площадном распределении тепловодных фораминифер вида *Pseudotextularia elegans*, Вичер пришел к выводу, о том, что высокая температура воды, характерная для ранней части позднего маастрихта, установленная Елецким, сохранялась и в более позднем маастрихте. Он связывает распространение этого средиземноморского вида со смещением теплых течений, возможно, также и Гольфстрима.

По диаграмме распределения, составленной Фогтом [Voigt, 1964], можно предположить существование холодного климата в раннем и теплого — в позднем маастрихте, что полностью противоречит интерпретации Елецкого и лишь частично согласуется с концепцией Вичера. Количество интерпретаций данных по климату позднемеловой эпохи столь же велико, сколь велико число палеонтологов, занимающихся этой проблемой. Однако следует отметить, что при интерпретации данных по O^{18} точки зрения Вичера и Елецкого совпали. Они считают, что в послекампанское время произошло значительное ухудшение климата. Данные Фогта не отражают этого и слишком малочисленны, чтобы на их основе делать такие выводы. Безусловно, данные, полученные по крупным фораминиферам (а также по глоботрунканам, которые, по признанию самого Фогта, «... не дают единообразной картины»), также весьма неубедительны.

Наиболее поразительны данные Фогта [Voigt, 1964] по рифовым кораллам и в меньшей степени по рудистам. Из этих двух групп ископаемых рифовые кораллы очень различаются по распространенности, будучи гораздо более многочисленными (в соответствии с диаграммой Фогта) в сеномане, чем в любой другой части верхнего мела. Почти максимальное развитие этих организмов наблюдается и в верхнем маастрихте, но здесь их все же меньше, чем в сеномане. Несомненно, для для подтверждения полученных результатов требуется более детальное изучение имеющихся данных. Однако нельзя забывать, что распространенность животных организмов не может зависеть только от одного фактора (в данном случае, температуры), а связана с комплексом взаимодействующих факторов, например, солености, наличия питательных веществ, pH воды и т. д. Не исключено, что в случае дальнейшего подтверждения

предположений Фогта о распределении организмов нам придется заняться детальным изучением всех других факторов. Непосредственное сопоставление данных, полученных по кислороду, с данными по распределению фауны представляется слишком примитивным.

СМЕЩЕНИЕ ИЗОТЕРМ

Я уже писал (стр. 140) о климатических градиентах для мелового периода и упоминал о том, что, по мнению Лоуэнштама [Lowenstam, 1964b], невозможно построить климатический профиль для низких широт в альбском веке. Эта точка зрения вызвана очень низкими значениями температур, определенных по образцам из Индии и Австралии, в соответствии с широтами их отбора. Он объясняет это влиянием солености окружающих вод, наиболее интенсивной во время климатического максимума (например, в альбе). К сожалению, мы располагаем недостаточным количеством данных для критической оценки этой гипотезы. Лоуэнштам [Lowenstam, 1946b] составил диаграмму (приведенную здесь на рис. 26), показывающую кривые зависимости распределения температур от широт в интервале 10 и 24° С для альба, сеномана, сантона и нижнего маастрихта (меловой период) и кривую для современных океанических областей. На графике участки кривых, проведенные сплошной линией, построены по известным данным, а пунктирные участки кривых представляют собой экстраполяцию таких данных. Очевидно, что для всего мелового периода средние температуры в интервале 10—18° С располагались на более высоких широтах, чем в настоящее время. Смещение их по направлению к полюсу было большим в более теплые периоды мелового времени, чем в более холодные.

Наиболее теплым периодом оказался сантонский век, когда примерно на расстоянии 20° от северного полюса средние температуры составляли примерно 16° С, а возможно, даже 17° С (в зависимости от того, насколько правильны введенные Лоуэнштамом поправки к значению температуры, полученной по образцу из СССР с 65° с. ш.). Интересно отметить, что по образцам из юрских отложений Аляски примерно на таком же удалении от полюса была получена температура для келловея, равная почти 17° С; в отличие от сантонского келловейский век не характеризовался климатическим максимумом. Это свидетельствует о более высоких температурах, характерных для этого более древнего периода.

Сравнение данных по сантонскому веку с современными показывает, что изотерма 18° была смещена до широты 60° с. ш. против современного ее положения на 32° с. ш., изотерма 20° проходила на широте 55° (сейчас на широте 30°), а изотерма 24° — на широте 48° (сейчас 20° с. ш.). Смещение к северу изотермы 24°С было примерно одинаковым в альбе и сеномане, составляя, приблизительно, 12° по сравнению с современным ее положением. По данным Лоуэнштама, смещение в северном направлении изотерм 15, 18 и 20° на протяжении более теплого альбского века было значительнее, чем

в более прохладном сеномане, причем эльбские температуры смещались на север почти так же, как сантонские.

В раннем маастрихте максимальное смещение к северу претерпевает изотерма 15° С (на 12° по широте по сравнению с современным ее положением). Изотерма 18° смещена лишь на 5° по широте, а экстраполяция кривой в направлении значения температуры 20° приводит к пересечению с современной кривой на 31° с. ш.

Поскольку по юре мы имеем еще меньше данных, чем по мелу, затруднительно построение подобной диаграммы для более древнего периода. Поэтому не была даже предпринята попытка построить ее. Другой причиной этого явилось то, что в юрское время полюс был безусловно смещен дальше против своего современного положения, чем в меловом периоде. На самом деле, Лоуэнштам и Эпштейн [Lowenstam, Epstein, 1959] ссылались на мнение Ранкорна [Runcorn, 1956] о том, что в меловое время полюс не был далеко смещен от своего современного положения, и выражали согласие с этой точкой зрения. Я тоже считаю, что в меловой период полюс находился ближе к своему современному положению (подробнее об этом я скажу немного позднее), но еще большее его смещение в юрское время совместно со значительным дрейфом континентов (24° между Европой и Северной Америкой, по данным Ранкорна) крайне затрудняет получение правильно построенных климатических профилей для юрского периода. Данные изотопной палеотермометрии (стр. 101) достаточно ясно указывают на температурные градиенты, но недостаточны для того, чтобы удовлетворить наши требования при построении такой же диаграммы широтных распределений температур, которую составил Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] для мелового периода.

Выше в главе, посвященной юрским палеотемпературам, мы видели, что полярные воды были в это время безусловно очень теплыми, достигая, возможно, 14—15° С у поверхностных слоев (см. стр. 119). Несомненно, что полярные воды в юрский период находились на расстоянии в 40 или 50° от современных полярных вод. В меловое время на близких к полюсу широтах (т. е. возможно на расстоянии 20° от современного полюса), мы имеем максимальную температуру для альба, равную 15° С, а для сеноманского века и других более прохладных периодов, равную 10° С. Поскольку полученные нами для юрского периода температуры являются промежуточными, можно предполагать, что в юрское время в полярных районах температуры достигли максимальных значений вплоть до 20° С.

Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] считает, что разность средних температур экваториальных и полярных вод колебалась от 13 или 14° С в сантонское время до 18° С в сеноманское. Это согласуется с интервалом 15—20° С, определенным для юры (см. стр. 122). Несмотря на то, что наклоны кривых на юрских климатических профилях можно сопоставить с наклонами температурных кривых на меловых профилях (хотя в некоторых случаях может иметь место

понижение), они располагаются в более высоких температурных уровнях.

В общем, меловой период в климатическом отношении был более разнообразным (с более низкой минимальной температурой), чем юрский. Температуры в начале мелового периода были значительно ниже температур верхней юры. Это можно видеть на примере Деволюя, где мы [Bowen, Fontes, 1963] по аптихам установили последовательную смену температур для оксфорда (23,4° С), берриаса (21,8; 22,1° С), готерива (21,8° С) и баррема (19,6; 17,4° С, климатический минимум). Такое же явление прослежено в Восточной Гренландии, где температуры, определенные по белемнитам для верхнего кимериджа (21,5; 22,8 и 25,2° С) и раннего портланда (22,4° С), могут быть сопоставлены с температурами 16,8; 17,3 и 17,7° С, установленными Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1959] для раннего кампана (сантона или позднего коньяка). Белемниты, по которым определялись верхнемеловые температуры, доставлены из северной части Траердаля, на о. Географического общества (Восточная Гренландия), примерно в 100 милях от Земель Джеймсона и Милна, где были собраны юрские ростры.

Мы не можем знать ни максимальных температур тропических вод в меловое время, ни температур приполярных вод в альбе и сеномане ввиду недостаточного материала по этим районам. Лоуэнштамом и Эпштейном [Lowenstam, Epstein, 1959] установлены температуры глубинной части морей в меловое время. Метод их исследования основывался на том, что придонные воды происходят из самых плотных приповерхностных слоев воды, которые опускаются и двигаются в направлении глубоководных течений, причем температуры придонных вод никогда не бывают ниже приповерхностных, из которых они образовались. Адиабатический нагрев может повысить температуру придонных вод, но это не влияет на наш аргумент. Согласно предположению этих двух авторов, в сантонское время приполярные воды были наиболее плотными (как и сейчас), а если это так, то температуры глубинных слоев моря должны были быть, по крайней мере, равными 16—17° С. На этом же основании можно придти к предположению о том, что минимальные температуры глубоководных морей альба были 15° С, сеномана 10 и келловея 15° С. Другими словами, распределение температур в мезозойских палеоокеанах было более однородным, чем в настоящее время. Это еще один аргумент в пользу нетипичности нашего современного климата, о чем я говорил в первой главе. Современные глубоководные температуры порядка 1,5° С, следовательно, от мелового до настоящего времени, т. е. за период в 50 млн. лет, температуры снизились приблизительно на 15° С.

В следующей главе мне хотелось бы рассмотреть данные, полученные по третичному и четвертичному периодам. Однако сейчас вкратце рассмотрим значение меловых палеотемператур в связи с проблемой перемещения полюсов и дрейфа континентов. Совершенно ясно, что если бы мы действительно располагали глобальными

данными (включая и данные кернов) по меловому периоду, то было бы возможно определить положение географических полюсов в то время, а также относительные положения континентов. Естественно, это в равной мере относится и к юре. К сожалению, в обоих случаях у нас не вполне достаточное количество данных, хотя безусловно материалы по мелу более многочисленны. Тем не менее имеющиеся данные достаточны для того, чтобы показать общую направленность климатических изменений в мезозое, а также продемонстрировать с помощью диаграмм климатических градиентов, что температуры понижались от низких широт к высоким.

Мы располагаем очень малым количеством материала по южному полушарию, однако вполне достаточным, чтобы судить о том, что в послеаптское время полюс занимал положение, очень близкое к современному. Лоуэнштам [Lowenstam, 1964b] пишет, что если в данные по сантону, полученные в СССР, внести поправку и объединить эти данные с имеющимися для Европы и Гренландии, то можно полагать, что Северный полюс в сантоне находился на расстоянии в 10° от современного его положения. Однако совершенно очевидно, что нам необходимо гораздо больше источников информации. Более пологий наклон сеноманских и раннемаастрихтских кривых и больший наклон кривых для альба и сантона соответствуют общему характеру климатических условий в послеаптское время мелового периода и, таким образом, не имеют отношения к каким-либо перемещениям полюса.

Данные Лоуэнштама, полученные по Австралии, Индии, Мадагаскару и Северной Африке, по его мнению, не указывают на какое-либо существенное отличие в положениях этих областей относительно Европы и Северной Америки по сравнению с современным их расположением. Последние палеомагнитные измерения, обобщенные в интересной работе Коха и Доелла [Cox, Doell, 1960], подтверждают точку зрения о том, что в меловое время магнитный полюс находился приблизительно на расстоянии 10° от современного географического полюса.

Многие исследователи палеомагнетизма считают, что в это время происходили крупные перемещения участков суши, о которых упоминалось выше [например, Irving, 1956; Clegg, 1958 и т. д.]. С другой стороны, Хибберт [Hibbert, 1962] указывал, что объяснение результатов палеомагнитных исследований не требует привлечения дрейфа континентов, хотя относительно небольшие перемещения могли происходить. Представляется, что еще большее количество данных по палеотемпературам и палеомагнетизму позволит удовлетворительно разрешить эту проблему.

ТРЕТИЧНЫЕ И ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

Хотя третичный период значительно продолжительней, намного больше данных накопилось о плейстоцене. Это не удивительно, так как именно в это время существовали грандиозные ледниковые эпохи, что стимулировало всевозможные исследования палеоклиматологии плейстоцена.

ТРЕТИЧНЫЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ

К. Эмилиани опубликовал несколько статей о третичном периоде. Его исследования были начаты на основе изучения проб глубоководных морских осадков, собранных Шведской экспедицией в 1947—1948 гг. в экваториальных водах восточной части Тихого океана. Эмилиани и Эдвард [Emiliani, Edwards, 1953] определили по этим осадкам среднюю температуру 10,4 ± 0,5° С для бентонных фораминифер среднеолигоценового возраста. В последующих анализах других бентонных фораминифер из двух других разрезов нижне-среднемиоценового и верхов верхнеплиоценового возраста были получены температуры 7 ± 0,5 и 2,2 ± 0,5° С. Возраст осадков был определен по фораминиферам *Cassidulina spinifera* для среднего олигоцена, *Gyroidina zealandica* и *Laticarinina bullbrooki* для нижнего — среднего миоцена. Вывод о плиоценовом возрасте был сделан на основе того, что образец был извлечен из нижней части колонки, находящейся на 110 *см* ниже самых низов плейстоцена.

Очевидно, в течение третичного времени происходило прогрессирующее понижение температуры почти на 8° С. В предыдущей главе мы видели, что температуры поверхностных вод на высоких широтах в верхнемеловое время (а следовательно, температура донных вод в открытых океанических бассейнах) были равны 16—17° С. Предельное понижение температуры в течение прошедших 75 млн. лет равно 15° С, хотя оно не обязательно должно быть в прямой зависимости от времени. Эмилиани [Emiliani, 1956a] указал, что в настоящее время соленость поверхностных вод на высоких широтах низкая и это препятствует образованию донных вод, которое происходит в том случае, когда определенная комбинация температуры и солености создает условия для возникновения масс воды необычно высокой плотности. Однако в третичный период соленость поверхностных полярных вод была ближе к средней солености, чем в настоящее время, и, следовательно, природные слои воды образовывались легче, несмотря на преобладание тогда более высоких температур. Отсюда следует, что температуры поверхностных полярных и глубинных вод открытых океанических бассейнов сохранялись близкими по величине тем же механизмом, который действует и в насто-

ящее время. Таким образом, приведенные выше температуры третичного периода также служат надежными показателями для поверхностных температур полярных районов в то время. Очевидно, что при отсутствии полярного льда характеры океанической и атмосферной циркуляции были иными, т. е. подобно другим признакам нашего климата и они в настоящее время нетипичны. При отсутствии льда теплые течения северного полушария могли продвигаться дальше на север, возможно, даже в Арктический бассейн. Температурные градиенты вдоль меридианов на средних и высоких широтах были намного меньше, чем в настоящее время.

Должно быть, это предположение справедливо в отношении солености, а также, как я указывал ранее, и для изотопного состава. Отсутствие в атмосфере антициклонов у полюсов и продвижение теплых масс воздуха к северу способствовали уменьшению климатической дифференциации между низкими и высокими широтами. Вероятно также, как предположили Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953], изотопный состав донной воды, образованной на высоких широтах при отсутствии льда, был или близок к SMOW, или тождествен ему.

Постепенное понижение температуры в третичное время, которое я отмечал ранее, могло явиться результатом увеличения континентальности и горообразования. Вероятно, оно привело к ледниковым эпохам плейстоцена, когда изменение инсоляции на высоких северных широтах, возможно, вызвали ледниковые и межледниковые эпизоды. Очевидно, если допустить, что эти предположения верны, то колебание температуры с периодичностью того типа, которое, как мы увидим, было получено в плейстоцене, не могло быть обнаружено до плейстоцена.

Для проверки этой гипотезы Эмилиани [Emiliani, 1956a] исследовал пелагические фораминиферы *Globigerinoides sacculifera* из трех глубоководных образцов третичных пород экваториального и субтропического района Атлантического океана. Ученому пришлось добавить к некоторым пробам образцы *Globigerinoides rubra* для получения необходимого для каждого анализа минимума в 5 *мг*. По данным Эмилиани, эти два вида встречаются совместно у поверхности и, следовательно, полученные по ним данные должны отражать поверхностные температуры. К определениям изотопов были применены две поправки. Одна, равная — 0,27‰, относится к меньшему содержанию O^{18} в морской воде в неледниковые фазы (я вернусь к этому вопросу при рассмотрении плейстоцена), вторая поправка, равная +0,95‰ для двух проб и +0,48‰ для третьей, объясняет региональные различия в величине изотопного состава морской воды и основана на данных Эпштейна и Майяды [Epstein, Mayeda, 1953].

Исследователями определено, что температуры олигоцена были весьма постоянны, но в миоцене происходили некоторые колебания. Однако эти колебания были нерегулярны и в графиках Эмилиани [Emiliani, 1956a] не обнаружено никакой периодичности. Он

объяснял это тем, что изменения инсоляции на высоких северных широтах, которые, по его предположению, обусловили характер климата плейстоцена, не оказывали влияния в третичное время при отсутствии благоприятных условий на континенте. По материалу, относящемуся к олигоцену, Эмилиани [Emiliani, 1956a] определил температуры, идентичные температурам августа наших дней, для места расположения этой пробы, но температуры, полученные им для миоцена, оказались ниже на 4° С. Ученый отклоняет предположение о том, что изменение изотопного состава воды океана послужило причиной этого понижения температуры. Он считает, что необходимое изменение должно было бы быть слишком значительным, включая воду, более тяжелую, чем та, которая известна в настоящее время в открытых океанических районах. Ученый исключает также возможность того, что фораминиферы могли изменить свои глубинные места обитания, ибо в этом случае должно было бы произойти два резких изменения: возрастание температуры от олигоцена к миоцену и ее понижение с этого времени. Эмилиани приписывает это явление перемещению полюса от современного местоположения к 70—80° с. ш. и 150° в. д. В этих условиях рассматриваемая колонка миоцена (ее номер 234) находилась бы значительно южнее, чем в настоящее время (т. е. вместо 5°45′ с. ш. она была бы между 10 и 20° ю. ш., где температура была, вероятно, ниже. Ученый добавляет, что подобное смещение полюса не затронуло бы его другие разрезы из-за «локальных географических условий», по его выражению.

Таким образом, хотя эти предположения чрезвычайно интересны, а из данных, относящихся к меловому и плейстоценовому времени, очевидно, что понижение температуры, должно быть, происходило от мезозоя до настоящего времени, некоторые результаты Эмилиани можно подвергнуть сомнению. Так, Бэнди [Bandy, 1960], ссылаясь на некоторые работы Эмилиани по изотопным анализам бентонных фораминифер экваториальных вод восточных районов Тихого океана, писал, что его (т. е. Эмилиани) данные по ископаемым указывают на сообщества, «смешанные как по возрасту, так и по экологии». Он добавляет, что «весьма сомнительно, чтобы исследуемые Эмилиани сообщества жили в абиссальных водах и чтобы все они были местными». Так, в качестве примера для среднего миоцена Эмилиани указывает *Pulleniatina obliquiloculata*, которая распространена от плиоцена доныне. Следовательно, желательно произвести дополнительные исследования имеющегося материала по колонкам грунтов для проверки некоторых результатов и получения дополнительных данных о климатических тенденциях в третичное время.

Самостоятельные результаты получены Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959], которые измерили палеотемпературы по некоторым третичным моллюскам из мелководных отложений различных районов Юго-Восточной Австралии (провинция Виктория). Конечно, поскольку эти моллюски не из глубоководных океанических мест, то определенные по ним температуры сильно колеблются. На рис. 28

представлены результаты, полученные от различных родов. Можно заметить, что температурный максимум приходился на среднетретичное время. К сожалению, оказалось невозможным завершить исследование всей серии образцов третичного периода.

Эпштейн и Лоуэнштам [Epstein, Lowenstam, 1953] отмечали, что в водах у Бермудских островов некоторые виды наращивают свои раковины «в течение большого диапазона температур», в то время как другие образуют раковину почти или исключительно в определенном интервале температур. Согласно Дорману и Гиллу [Dorman, Gill, 1959], это явление могло иметь место в материале, полученном ими из верхнего плиоцена, в котором по образцам *Ostrea*

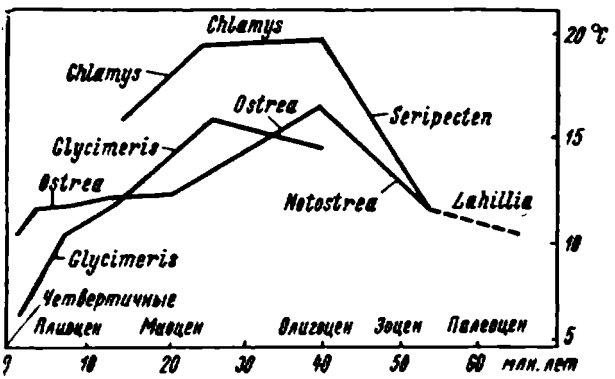


Рис. 28. Распределение температур в третичном периоде Австралии [по Дорману, Гиллу, 1959].

sinuata были определены последовательно более высокие температуры (13, 13 и 13,1° С), чем по *Aloides* (*Notocorbula*) cf. *coxi* (11,8; 11,8° С). Эти раковины были собраны в слоях Маретимо формации Блафф, перекрытой отложениями Верико, подошву которых Дорман и Гилл выбрали в качестве основания плейстоцена. Были собраны дополнительные образцы *Ostrea sinuata* из Верико, по которым определили среднюю температуру 11,4° С. Этот результат интересен для доказательства того, что Дорман и Гилл относят подошву отложений к плейстоцену. Очевидно, понижение средней температуры в конце третичного периода достигло уровня, подобного нашему времени, до первого плейстоценового оледенения.

Дорман и Гилл [Dorman, Gill, 1959] замечают, что, хотя они включили в свои результаты палеотемпературные данные по цидариду (*Phyllacanhus*) нижнего миоцена, их не следует принимать во внимание, так как, по мнению Эпштейна и др. [Epstein и др., 1951], а также других ученых, эти и другие эхиноидеи непригодны для изотопных анализов. Я уже отмечал, что этот взгляд, возможно, не всегда справедлив (см. стр. 44), и данные, приведенные Дорманом и Гиллом, это подтверждают. По объединенным пробам *Chlamys murrayanus* определена температура 21,1° С, по образцу *Linthia* 20,6: 20,8 и 21,3° С, а по экземпляру *Phyllacanthus duncani* 13,5 и 14° С. Если бы произошел обмен, то можно было бы ожидать, что

анализы дадут более низкие значения δO^{18}, а отсюда более высокие температуры, чем по объединенным пробам, но более низкие, чем на самом деле. Лонгинелли и Тольятти [Longinelli, Togliatti, 1962] получили среднюю величину δO^{18} для своих объединенных проб моллюсков, равную $+2{,}39‰$, и среднюю величину для экземпляров *Echinarachnius parma*, равную $+2{,}13‰$ [см. стр. 45]. Если принять во внимание оговоренную ими экспериментальную ошибку, равную $\pm 0{,}2‰$, то станет очевидным, что нет существенного различия между этими двумя средними величинами.

Что касается австралийских результатов, то цидариды могут действительно отражать подлинные температуры. Этот вывод противоречит температурам, определенным Боуэном и Фрицем [Bowen, Fritz, 1963] по цидаридам из германского верхнего байоса, оказавшимися «абсурдными» (см. стр. 127). Возможно, что некоторые эхиноидеи отлагают кальцит в изотопном равновесии с окружающей их водой, в то время как с другими этого не происходит. В целом вопрос о пригодности скелетов эхиноидей для определения палеотемператур следует рассматривать как еще не решенный. Однако, по-видимому, некоторые из них дают верные результаты, и я склонен верить, что это справедливо и в отношении образца, исследованного Дорманом и Гиллом [Dorman, Gill, 1959].

ПЛЕЙСТОЦЕН

ПОПРАВКИ К ДАННЫМ ПО ИЗОТОПАМ КИСЛОРОДА

Я уже отмечал, что изотопный состав палеоокеанов мезозойской эпохи был, вероятно, очень устойчив при отсутствии явлений разбавления пресной водой, которые должны происходить при наличии больших количеств льда, как, например, в ледниковые этапы пермокарбона или плейстоцена. Далее, поскольку давление пара H_2O^{16} выше, чем у H_2O^{18}, то молекула H_2O^{16} испаряется предпочтительней из океанов и, следовательно, лед значительно истощен O^{18} по отношению к среднеокеанической воде. По Крэйгу и Бото [Craig, Boato, 1955], так как изотопное равновесие, по-видимому, существует в атмосферных процессах, то остаточный водяной пар, образованный первоначально из водяного пара в экваториальных районах, при продвижении к полюсу после выпадения дождей и снега становится постепенно легче, т. е. он все более освобождается от тяжелого изотопа O^{18}.

Фридман [Friedman, 1953], а также Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] показали, что между водяным паром и океанической водой существует изотопное равновесие. Эмилиани [Emiliani, 1955] определил изотопный состав кислорода пара, равный $-7‰$, для единой стадии процесса дистилляции. При первичной конденсации такого пара образуется вода с изотопным составом, подобным изотопному составу первоначальной океанической воды. Однако если конденсация продолжается, то должно произойти постепенное

обеднение O^{18}, потому что сам процесс создаст остаточный пар, значительно обедненный этим изотопом.

Как указал Эмилиани [Emiliani, 1966a], если принять, что масса водяного пара, образованного из океанов в тропическом районе, направляется к полюсу, то можно увидеть, что выпадение осадков из этой массы произойдет со значительно более низким отношением O^{18}/O^{16}. Очевидно, что ситуация усложнится, если принять без доказательств, что надо продвигаться над континентальной областью, так как в этом случае он будет смешиваться с испаряющейся почвенной водой. В конце концов это может привести к исчезновению первичного состава океанического пара. Результатом будет дальнейшее понижение отношения O^{18}/O^{16}. Очевидно, что изотопный состав дождей и снега будет изменяться в зависимости от характера массы пара, из которой произошло выпадение осадков. Поэтому в одной и той же местности могут выпадать дожди с разными значениями δO^{18}.

Данные из ранних работ Эпштейна и Майяды [Epstein, Mayeda, 1953] и Дансгаард [Dansgaard, 1961] показывают, что содержание O^{18} уменьшается с возрастанием широты. Этот вывод доказывают их результаты, полученные из различных мест земного шара и обобщенные Эмилиани [Emiliani, 1966a] (его таблица включает некоторые результаты, переданные ему лично Крэгом).

Таким образом, имеются следующие значения δO^{18} (в ‰) для дождей: Малайя (3° с. ш.) — 4,5; Бомбей (19° с. ш.) — 2; Чикаго (41° с. ш.) — 7; Копенгаген (55° с. ш.) — 9.

Дополнительные данные, приведенные Гонфиантини и Лонгинелли [Gonfiantini, Longinelli, 1962], служат дальнейшим подтверждением этого вывода. Ученые измеряли изотопный состав кислорода туманов и дождей в Северной Атлантике, особенно вокруг рыбных отмелей Ньюфаундленда и Лабрадора в течение мая и июня 1961 г. Исследованные ими пробы дождя были разделены на 2 группы в зависимости от широты сбора осадков. Первая группа проб, собранных между 36°43′ и 40°25′ с. ш., дала следующий ряд значений δO^{18}: —0,1; —1,7; —2,5; —3,3; —4,1; —5,9 и —6,3‰. Вторая группа проб, собранных в поясе более северных широт — от 48°04′ до 54°03′ дала следующие значения δO^{18}; —3,6; —4,5; —4,6; —5,2; —5,4; —6,7; —6,8; —8,4; —10,6; —11,3 и —12,7‰. Результаты показывают, что у более южных проб, т. е. в первой группе, большее среднее содержание O^{18}, чем у проб второй группы. Таким образом, содержание O^{18} уменьшается с возрастанием широты. Эти итальянские ученые также обнаружили, что содержание O^{18} дождевой воды уменьшается со временем (как это ранее наблюдал Эпштейн).

В неледниковые этапы истории Земли, такие как мезозой, подобные эффекты могли оказывать очень небольшое влияние на изотопный состав палеоокеанов, но в ледниковые периоды лед, покров которого был очень мощный [Фэйрбридж [Fairbridge, 1964] предполагает, что ранее существовали $80 \cdot 10^6$ *км*³ льда), оказывал сильное влияние, так как он тает каждое лето и его изотопный состав

очень отличается от SMOW; фактически он равен примерно —25‰ (δO^{18}).

Конечно, ледниковые периоды довольно редки — возможно, что в течение последнего времени их было четыре, и это объяснимо, поскольку для возникновения ледникового периода должны сложиться определенные условия, т. е. гористые континентальные области должны совпадать с полярными широтами и т. д. Именно по этой причине химический состав океанов характеризуется большими изменениями только в течение подобных периодов. Как я отмечал в главе 7, изучение Лоуэнштамом стронция и магния, проведенное вместе с анализами O^{18}/O^{16}, позволило установить химическую стабильность океанов. Это хорошо согласуется с выводами Фейрбриджа [Fairbridge, 1964] и других ученых. Так он писал: «Соленость и общее равновесие океанической химии, вероятно, вполне установились в первой пятой геологического времени; с тех пор они в высшей степени хорошо сохраняют равновесие».

Однако, если можно исключить заметную изотопную неустойчивость мезозойских палеоокеанов, иначе обстоит дело с эпохой плейстоцена. Принимая во внимание, что величина δO^{18} льда столь отличина от SMOW, что в то время (даже в ледниковые этапы) было очень много льда и что поскольку около половины максимального количества плейстоценового льда ныне все еще существует (мы, вероятно, находимся в данный момент в межледниковой эпохе), очевидно, необходимо изучить возможные влияния талой воды из этого льда до того, как мы сможем получить какие-нибудь значительные результаты из палеотемператур, определенных по ископаемым этого периода. Почти весь лед, существующий ныне, сконцентрирован в двух областях планеты: в Антарктике и Гренландии. Эмилиани [Emiliani, 1955a] оценил весь объем гидросферы примерно в $1377 \cdot 10^6$ *км*^{3}. Этот результат получен с учетом объема воды, необходимой для существующего в настоящее время льда, равного 19 млн. *км*^{3}.

Мы уже видели (см. стр. 9), что некоторые расчеты значительно превышают эту величину, но это не имеет значения для приведенного здесь аргумента. Сущность его состоит в том, что, так как громадная часть гидросферы представлена акваториями океана с изотопным составом SMOW, то средняя величина изотопного состава кислорода всей гидросферы, включая пресную воду, водяной пар и лед, будет отличаться от SMOW только на очень малую величину, определенную Эмилиани [Emiliani, 1955a] в —3‰. Он ввел эту поправку в качестве коэффициента *A* в палеотемпературную шкалу для анализа материала из неледниковых периодов (им также применены поправки на местные условия и географическое местонахождение проб).

Эмилиани [Emiliani, 1955a] показал, что так как лед в плейстоцене распространялся значительно южнее, чем в настоящее время, то водяной пар проходил намного меньше расстояния для снабжения ледяных районов влагой. Следовательно, например, осадки, питав-

шие Скандинавский ледяной покров, имели бы изотопный состав, близкий к среднему составу снега, выпадающему в этих районах ныне. Если это предположение верно, то средняя величина изотопного состава льда плейстоцена была равна, примерно, —15‰. Используя приводимую Эмилиани довольно низкую цифру для величины существующего в настоящее время льда и прибавляя величину в $40{,}2 \cdot 10^6$ *км*³, обозначающую избыток льда в плейстоцене, можно отметить, что объем океанов мог бы быть как раз на 4% больше в такие неледниковые эпохи, как мезозой. Даже при использовании более высокой цифры, приводимой Фейрбриджем [Fairbridge, 1964] для характеристики величины льда в плейстоцене, мы получим увеличение объема воды океана только на 5% в эти свободные от льда периоды. Однако из экспериментальных данных следует, что изменение объема вызывает значительное колебание изотопного состава. Это также приводит к изменению уровня моря, хотя едва ли эвстатическое понижение могло достигнуть 2000 *м*, как это принял без доказательств Шепард [Shepard, 1948].

Подобное катастрофическое явление в плейстоцене, по мнению Фейрбриджа [Fairbridge, 1964], увеличило соленость остаточных океанов до такой величины, что привело бы к гибели в значительной степени стеногалинных сообществ. Это отразилось бы в ископаемых в гораздо большей степени, чем явление такой массовой смертности, как «поля битв» белемнитов, возможно, накопившихся в течение многих лет в хольцмаденских сланцах (лейаса), о котором упоминает Бронгерсма-Сандерс [Brongersma-Sanders, 1957]. Понижение уровня моря в пределах 100 *м* или около этого, конечно, вполне возможно. Следует добавить, что Шепард [Shepard, 1952] позднее признал свою ошибку.

Эмилиани [Emiliani, 1955a] ввел поправку на лед, равную 0,4‰. Она основана на предполагаемом им превышении объема льда в плейстоцене, равном 40 млн. *км*³, образование которого путем выделения из океана (принимая во внимание величину его δO^{18}, равную —15‰, как мы видели ранее), подняло бы соотношение O^{18}/O^{16} в остаточном океане на 0,4‰. Следовательно, эти 0,4‰ следует прибавлять к коэффициенту *A* в палеотемпературной шкале, если температуры определены по ископаемым, обитавшим в ледниковые этапы плейстоцена. Конечно, следует помнить, что эти поправки являются в действительности только предположениями, потому что они основаны частично на неизвестном. Так, объем плейстоценового льда точно неизвестен, ибо хотя довольно хорошо известно его пространственное распространение, его толщина предположительна, так же как в настоящее время, например, толщина антарктического ледяного пояса. Очевидно, что некоторые поправки необходимы, но насколько близки они к реальным значениям, которые следует применять, в настоящее время неясно. Эмилиани и другие ученые пользовались этими поправками довольно широко, что необходимо помнить при рассмотрении полученных ими данных.

Первоначальные исследования Эмилиани [Emiliani, 1954a] были проведены на пробах из глубоководных районов Атлантики, Карибского моря и Тихого океана с использованием фораминифер. Его метод заключался в том, что он брал в колонках из Атлантического океана и Карибского моря половинные пробы, толщиной в 2 *см*, с интервалами в 10 *см*. Образцы высушивались при комнатной температуре, взвешивались и промывались дистиллированной водой через решето с 230 меш. (размер ячейки 62 *мк*). Остаток высушивался при 90° С, взвешивался и делился на 2 части.

Тихоокеанские колонки были проанализированы на карбонатность Г. и О. Арениусами по методу первого. Толщина одного образца 3 *см*, двух других 6—8 *см*. Всего было использовано 12 образцов; 4 образца приготовил Эриксон с помощью сита 200 меш. (размер ячейки 74 *мк*). Одна из двух фракций позже была снова разделена на три фракции ($\triangleright$500, 500—250 и $\triangleleft$250 *мк*). Эмилиани определил, что ему потребуется около 100—400 фораминифер, чтобы собрать необходимые 5 *мг* $CaCO_3$ для изотопного анализа. Образцы фораминифер были раздроблены, промыты дистиллированной водой в мешалке в течение четверти часа (для освобождения их от всякого внутреннего инородного материала), высушены при 90° С, превращены в порошок в агатовый ступке, затем подвергнуты обычному нагреванию и методу извлечения, ранее описанному в книге. К результатам полученных температур были применены поправки на воду, основанные на данных Эпштейна и Майяды [Epstein, Mayeda, 1953] для проб океанической воды, находящихся в районе или вблизи местоположения взятых проб. Применение современных величин к этому ископаемому материалу оправдывалось очевидным постоянством океанического круговорота во времени, принятом без доказательств Скоттом еще в 1935 г. Гляциальные и негляциальные поправки не были применены к температурным максимумам и минимумам, хотя подобное применение фактически понизило бы температурный максимум, по крайней мере, на 1,3° С и повысило бы минимальную температуру примерно на 1,7° С.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

Для различных уровней в определенных колонках Рубин и Зюсс [Rubin, Suess, 1955] определили возраст по радиоуглероду, хотя первоначальные определения возраста отличались от более поздних, полученных только по фораминиферам. По мнению Эмилиани [Emiliani, 1955a], последние более надежны. Эмилиани приводит скорости отложения осадков для исследованных им колонок. Ранее Пиггот и Урри [Piggot, Urry, 1942] применили ионный метод для определения возраста других колонок Северной Атлантики.

Если бы, как часто допускают, скорости осаждения были бы постоянны и последующие изменения были бы обусловлены только радиоактивным распадом, тогда концентрация радиоактивных элементов уменьшалась бы экспонентно с глубиной. К сожалению, это не

всегда так. Например, Алмодовар [Almodovar, 1964] наблюдал случаи, когда отношение Th^{230}/Th^{232} зависит от мощности только на больших глубинах. Это же явление отметили Голдберг и Койд [Goldberg, Koide, 1962]. Они объясняют это смешением отложений под действием воды или подводных организмов или, возможно, комбинацией обоих факторов. Алмодовар [Almodovar, 1964] назвал это явление «псевдодиффузией». Очевидно, что она может иметь серьезные последствия для измерений C^{14}. Действительно, можно увидеть, что подобные измерения нельзя использовать для определения возраста и скорости осадконакопления, если в верхних слоях произошло какое-нибудь смешение. Там, где скорости осадконакопления высокие, смешение верхних слоев, к счастью, не приводит к заметным ошибкам в определении возраста, потому что псевдодиффузия происходит только в самых верхних слоях.

Что касается ионного метода, то большая часть Th^{230} в отложениях образовалась в результате распада U^{234} в океанических водах. По-видимому, концентрация урана в океанах не изменилась заметно в течение прошедшего миллиона лет. Отсюда избыток Th^{230} можно использовать в качестве показателя возраста при условии отсутствия псевдодиффузии. В действительности, даже при наличии псевдодиффузии, ее последствия менее серьезны, чем с любым другим быстро распадающимся элементом. Th^{230} фактически более полезен для определения возраста, чем C^{14}, ввиду его сравнительно более долгого периода полураспада. При оптимальных условиях, т. е. при очень низких скоростях отложения, менее $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ *см/год*, можно применять этот метод для определения возраста осадков вплоть до 700 000 лет.

Сарма [Sarma, 1964] высказал мысль о возможности использования J^{129} при определении возраста моских отложений. Принимая во внимание важность получения точного возраста для сопоставления с температурами при исследовании плейстоцена (и для этой цели при изучении также более древнего материала), этот метод следовало бы использовать. J^{129} встречается как долго существующий продукт распада урана; полагают, что период полураспада J^{129} равен $1{,}64 \cdot 10^7$ лет и его можно определить активацией. Это было проделано для сухих листьев Штудиром и др. [Studier и др., 1962], которые определили верхний предел в $6 \cdot 10^{-11}$ *г* J^{129} на 1 *г* сухих листьев; в этом же образце они обнаружили $1{,}43 \cdot 10^{-11}$ *г* обычного йода. Хотя действительный выход J^{129} при спонтанном делении U^{238} неизвестен, вероятно, он будет порядка 0,1‰. Поскольку находящийся в океанах йод не накапливается в осадках, то они при отложении лишены J^{129} (если нет органогенного материала). Отсюда концентрация J^{129} в отложениях представляет функцию возраста, и теоретически можно определить возраст пород вплоть до 50 млн. лет. Очевидно, что применимость этого метода основана на фиксации J^{129} в кристаллической решетке после образования путем спонтанного деления урана. До сих пор ничего не было сделано для определения возраста отложений с помощью этого метода, но поскольку он значи-

тельно расширил бы хронологические рамки исследований, по-видимому, применение его было бы полезно.

Для полноты изложения и для отражения разнообразия методов, существующих ныне для определения возраста морских отложений плейстоцена, следует кратко упомянуть методы, основанные на космогенических радиоэлементах. В дополнение к методу C^{14} можно для определения возраста использовать Be^{10} и Al^{26}.

Бериллий-10. Период полураспада бериллия составляет $2{,}6 \times 10^6$ лет; он образуется в атмосфере при взаимодействии космических лучей с материей. Бериллий существует краткий промежуток времени (несколько недель) и поэтому перемещается в океаны очень быстро по отношению к длительности его полураспада. Время его пребывания в океанах, возможно, равно 500 лет, и, очевидно, он может войти в донные осадки.

Арнольд [Arnold, 1956] первый описал образование этого элемента в атмосфере, а Гоел и др. [Goel и др., 1957] дали объяснение его концентрации в глубоководных осадках. К сожалению, эти ученые обнаружили некоторые нерегулярные отклонения специфической активности Be^{10} с изменением глубины. Конечно, специфическая активность Be^{10} в отложениях должна бы уменьшаться экспотенциально с увеличением глубины, если скорость осадконакопления постоянная и миграция бериллия в этих осадках отсутствует. Необходимо провести дополнительные исследования, прежде чем этот метод можно будет применять с уверенностью, но, когда трудности будут преодолены, его можно будет использовать для определения возраста морских отложений, возможно, вплоть до $2 \cdot 10^7$ лет.

Алюминий-26. Считают, что период полураспада Al^{26} равен $7{,}38 \pm 0{,}29 \cdot 10^5$ лет. Он образуется в атмосфере при взаимодействии космических лучей с аргоном. Затем дождевая вода переносит его в океан, где время его пребывания равно 100 лет. Специфическая активность в отложениях будет небольшой из-за высокого содержания в них алюминия. Очевидно, потребовалась бы очень тщательная химическая очистка при применении этого метода, и, хотя этот процесс крайне сложен, ряд ученых занимаются им.

Алюминий-26/бериллий-10. Лал [Lal, 1963] предложил применять это отношение для определения возраста глубоководных отложений. Возможно, если бы этот метод был использован, мы смогли бы определять возраст отложений вплоть до 3 млн. лет. В дополнение к изложенным выше методам можно использовать более известные методы, например, определение Pa^{231}, измерение избытка распада U^{234} и т. д. Эти методы не будут рассмотрены здесь, но читатель может найти подробное описание первого метода в статье Сакетта и Потрача [Sackett, Potratz, 1958] о содержании тория в океанической воде, в статье Сакетта [Sackett, 1960] о содержании протактиния-231 в океанической воде и осадках и в статье Моора и Сакетта. [Moore and Sackett, 1964] о периодах существования протактиния и тория в морской воде. Описание второго метода дается в таких статьях, как статья Чердынцева и др. [Чердынцев и др., 1961] об

изотопах урана в природных условиях, Турбера [Thurber, 1962] об аномальном отношении U^{234}/U^{238} в природе и статья того же автора [Thurber, 1963] о природных колебаниях в соотношении U^{234}/U^{238}.

ЛЕДНИКОВЫЕ ЭПОХИ

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЛЕДНИКОВЫХ ЭПОХ

Как и следовало ожидать, применение различных методов при изучении плейстоцена дало огромное количество материала о ледниковых эпохах и межледниковых, чередовавшихся с ними.

В статье о температурах плейстоцена, на которую я ссылался ранее в этой главе, Эмилиани [Emiliani, 1955a] пытался установить соотношение стадий в своих разрезах с континентальной стратиграфией Европы и Северной Америки. Он утверждает, что более холодные и более теплые периоды существовали одновременно во всем мире, что влажные и сухие фазы в экваториальных и тропических районах соответствуют ледниковым и межледниковым периодам и что донные температуры в ледниковые периоды были такими же, как в настоящее время в экваториальных водах Тихого океана, но ниже примерно на 2,1° С в восточных экваториальных и северных водах Атлантики при межледниковых донных температурах, которые были не более чем на 0,8° С выше современных в экваториальных водах Тихого океана. Данные по водам Атлантики выглядят при этом неубедительными.

Эмилиани рассматривает вопрос об инсоляции и указывает, что если допустить постоянство солнечной радиации (но ср. стр. 124 для различных обстановок в юрское и частично меловое время), то в настоящее время существуют три периодических фактора, способных производить изменение инсоляции в различных частях Земли. К ним относятся прецессия равноденствий (период равен 21 000 лет), эксцентриситет планетарной орбиты (период равен 92 000 лет) и наклонение эклиптики (период равен 40 000 лет). Считают, что изменения на 65° с. ш. наиболее важны, потому что они, вероятно, регулировали образование и исчезновение покровов льда.

Зайнер [Zeuner, 1959] полагает, что летняя инсоляция важнее зимней. Миланкович [Milankovitch, 1920; 1930; 1938] построил подробные графики, показывающие эти изменения инсоляции на 65° с. ш. и на других широтах в течение прошедших 600 000 лет. Эмилиани [Emiliani, 1955a] полагает, что можно отметить максимум в —10 000 лет и минимум в —23 000 лет. Он отмечает, что если установить соответствие их в отдельности с так называемым «климатическим оптимумом» и временем максимального распространения висканснйского льда в Северной Америке, то обнаружим явление замедления, равное примерно 5000 лет. Там, где минимумы инсоляции не согласуются с рассчитанными периодами, объяснением может служить отсутствие осадков. В то время, как существует временное соответствие между температурой и инсоляцией, точного совпадения

амплитуд нет. К наиболее важным причинам оледенения Эмилиани относит сочетание инсоляции и рельефа. Это соответствует солнечно-топографической гипотезе Флинта [Flint, 1947], с той разницей, что изменение инсоляции заменяется изменениями солнечной радиации.

Увеличение континентальности и горообразование в третичный период затрудняли перемещение тепла из более низких широт в более высокие и вызвали общее понижение температуры планеты. В доплейстоценовое время, когда температура в Антарктике и Гренландии стала достаточно низкой, произошла аккумуляция льда и последующее оледенение. В свою очередь оледенение привело к дальнейшему понижению температуры, и на этой стадии колебания инсоляции на высоких широтах стали критическими, вызывая аккумуляцию льда в Скандинавии и Лаврентиде, которые были на 200—250 *м* выше, чем теперь.

К. Эмилиани [Emiliani, 1955a] считает, что временное несоответствие в 5000 лет между температурой и инсоляцией не повлияло на это явление, и на температуре, вероятно, сразу отразилось количество льда. Он определяет временное запаздывание изостатических движений северных, покрытых льдами земель по отношению к температуре и льду в 10 000—15 000 лет на основании того, что Лаврентида и Скандинавия восстановили ныне две трети своей прежней территории после исчезновения там льда 8000 лет назад. По его мнению, восстановление в прежних границах может быть завершено через 4000 лет. Эмилиани предсказывает, что если построить кривую инсоляции на будущее, то можно определить следующий минимум инсоляции, допуская, что тенденция прошедших 10 000 лет продолжается. По его предсказанию, этот минимум произойдет примерно через 10 000 лет, когда северные территории, конечно, уже завершат свое изостатическое восстановление. Тогда условия окажутся благоприятными для наступления нового ледникового периода.

Позднее, изучая причины оледенения, Эмилиани и Гейс [Emiliani, Geiss, 1959] рассматривали это явление в истории Земли не только в его наиболее современном проявлении. Они придают большое значение орогенезу, как фактору, создающему условия, необходимые для возникновения оледенений, если принять солнечно-топографическую или инсоляционно-топографическую теорию. В то время, как астрономические факторы, упомянутые выше (стр. 160), могут оказывать влияние на возникновение оледенения, они не имеют значения как причинные факторы. Авторы отмечают, что, например, третичные глубоководные разрезы не показывают периодических колебаний температуры и что глубоководные колонки плейстоцена из экваториальной Атлантики не отражают локальных изменений инсоляции.

Очевидно, поскольку климатических колебаний, сходных по амплитуде с колебаниями в плейстоцене, не было в третичном периоде, то лед, должно быть, явился очень важным фактором в их образовании в более позднее время. Вероятно, это объясняет, почему

в плейстоцене колебания поверхностной температуры тропических вод Тихого океана только в два раза меньше колебаний в Атлантическом океане и Карибском море на тех же широтах. Это отличительное термическое поведение основано на земных (не астрономических) факторах.

Во время последнего оледенения ледниковые шапки северного полушария достигли максимального распространения 18 000 лет назад, и это представляет интерес, когда мы вспоминаем, что глубоководные разрезы показывают повышение поверхностных температур океанических вод только на 10—20% в промежутке от 18 000 до 11 000 лет тому назад. К этому времени ледниковый покров Скандинавии уменьшился до одной трети своей максимальной площади, и ледниковый покров Лаврентиды примерно на 10%, в то время как уровень моря поднялся, по крайней мере, на 70%, примерно на 30 *м* ниже, чем в настоящее время (таким образом, 70% континентального льда растаяло и поступило вновь в океан без какого-нибудь значительного повышения температуры.).

Эмилиани и Гейс [Emiliani, Geiss, 1959] полагают, что астрономический фактор перестал оказывать влияние на земные явления, которые, следовательно, определялись, главным образом, внутренним механизмом, свойственным льду. Очевидно, альбедо огромных ледниковых поясов, подобных плейстоценовым, должно быть, имело значительное влияние на альбедо планеты, хотя следует подчеркнуть, что действительное влияние на земной радиационный баланс неизвестно. Можно отметить, что альбедо облаков почти равно альбедо льда. Таким образом, уменьшение облачности над ледниковыми районами практически не оказало бы влияния на радиационный баланс. Однако у нас нет методов, с помощью которых можно было бы определить облачность плейстоцена, которая в то время, вероятно, была больше.

ПЛЕЙСТОЦЕНОВАЯ КОЛОНКА И РАБОТА С ФАУНОЙ

Эмилиани и другие ученые [Emiliani, Mayeda, 1961; 1964; Emiliani и др., 1961a, b] опубликовали ряд работ как о разрезах, так и о макроископаемых. Представляет интерес статья Эмилиани [Emiliani, 1964] о палеотемпературах, определенных по двум карибским колонкам (номера A 254-BR-C и CP-28), потому что в ней он вступает в спор с Эриксоном и др. [Ericson и др., 1961] о методах, примененных им при анализе и определении стратиграфического положения глубоководных морских осадков. На стр. 23 данной работы уже приводились результаты, полученные этими учеными по границе плиоцена — плейстоцена. Возражение Эмилиани относится, главным образом, к их методу количественного определения фораминифер, где нельзя провести различие при количестве экземпляров более 100.

Эмилиани [Emiliani, 1964] утверждает, что, используя более точную микропалеонтологическую технику, можно получить совершенно иную климатическую зональность для средней и нижней частей разрезов по сравнению с предложенной Эриксоном и др.

[Ericson и др., 1961]. Однако, так как большая часть исследований Эриксона и его коллег относительно границы плиоцена — плейстоцена, ранее приведенная в данной книге, не зависит исключительно или даже главным образом от количественного содержания фораминифер, то нам следует без колебаний принять их границу.

Остальная часть статьи Эмилиани содержит наряду с данными по изотопам кислорода и другие измерения (включая измерения C^{14} и Pa^{231}/Th^{230}), благодаря чему он смог заполнить основные пробелы. В статью включена обобщенная температурная кривая, которая показывает колебания в течение последних 375 000 лет. Еще в 1952 г. Аррениус обнаружил эти климатические колебания путем определения процентного содержания карбоната в двух глубоководных кернах из экваториальных вод восточного района Тихого океана.

Подобные резкие колебания не обнаружены при изучении пород третичного и мезозойского возраста, так как в эти периоды отсутствовал лед и поэтому не мог происходить подобный быстрый обмен тепла между океаническими водами и ледяными шапками, как в плейстоцене (и также в настоящее время), когда изменения массы континентального льда привели к синхронным колебаниям температуры океанической воды. Заметные колебания температур в плиоцене были обнаружены Эмилиани и др. [Emiliani и др., 1961] с помощью изотопного анализа кислорода морских отложений плиоцена — плейстоцена у Кастелла (Калабрия, Южная Италия). Эти колебания повышаются по амплитуде в нижнем плейстоцене, но не достигают, однако, амплитуды верхнего плейстоцена. Интересно отметить, что внезапного понижения температуры через точно определенную палеонтологическую границу обнаружено не было.

Можно отметить несколько других интересных работ по плейстоцену. Ранее (см. стр. 22) мы уже видели, что Эриксон и др. [Ericson и др., 1961] определили границу плиоцена — плейстоцена в некоторых глубоководных разрезах частично путем наблюдения за изменением направления закручивания комплекса *Globorotalia menardi* от 95% закрученных вправо до 95% закрученных влево. Лонгинелли и Тонджиорджи [Longinelli, Tongiorgi, 1964] изучали это явление, используя материал из отложений голоцена равнины Пизы (№ 1, 2, 3, в табл. XX, которая взята из их статьи) из наносов на глубине 6 *м* в зал. Ла Специя (№ 4), из верхнеплиоценовых литоральных песчаных отложений Вольтерры (№ 5), из двух частей глубоководного морского разреза, взятого с глубины 2000 *м* у Картагены (Испания), четвертичного возраста (№ 6, 7) и из донного образца, подобранного землечерпалкой на Большой ньюфаундлендской банке (№ 8, 9, 10). Данные, полученные путем анализа изотопов кислорода, приведены в табл. XX. Они все приведены к чикагскому стандарту PDB-1.

Очевидно, что поскольку качество масс-спектрометра Атлас-Верке М-86 оставляют желать лучшего в точности, то эти данные являются нереальными, так как дают только второй знак после запятой, но

ТАБЛИЦА XX

Анализы O^{18}, иллюстрирующие отложение $CaCO_3$ фораминиферами, закрученными вправо и влево, в различное время года, по Лонгинелли и Тонджиорджи [Longinelli, Tongiorgi, 1964]

№ п/п	Роды и виды фораминифер	δO^{18}, ‰		Δ (r — l)
		Правые	Левые	
1	*Rotalia beccarii*	—5,07	—3,80	—1,27
2	То же	—2,46	—2,05	—0,41
3	»	—2,34	—1,86	—0,48
4	»	—1,65	—1,12	—0,53
5	*R. beccarii papillosa*	—2,00	—1,54	—0,46
6	*Globigerina bulloides*	+0,42	+1,10	—0,68
7	*G. inflata*	+0,56	+0,75	—0,19
8	*Cibicides lobatulus*	+2,02	+2,11	—0,09
9	*Cassidulina crassa*	+3,05	+2,58	+0,47
10	*Discorbis isabelleana*	+2,52	+2,69	—0,17

тем не менее они показывают, что обычно отложение карбоната кальция закрученными вправо и влево фораминиферами происходит в течение различных периодов года или с различными скоростями в течение того же самого периода. Нет возможности интерпретировать эти результаты в отношении температуры, так как еще мало данных о возможном изменении изотопного состава воды для ископаемых и современных видов.

Лонгинелли и Тонджиорджи [Longinelli, Tongiorgi, 1961] объясняют результаты по *Cassidulina crassa* (где более положительные значения δO^{18} были получены для правозакрученных, чем для левозакрученных видов) влиянием притока талой воды из северного льда в район Большой банки летом, вследствие чего донные температуры, возможно, понизились, а также уменьшились значения δ. Они указывают, что два наиболее высоких значения Δ (*r*—*l*) были получены по лагунному и пелагическому образцам и добавляют, что в отношении измерений палеотемператур, произведенных на перемешанных право- и левозакрученных фораминиферах из отложений открытых морей, наблюдаемые различия и сравнительные процентные отношения показывают, что «палеоклиматические выводы должны бы поддержать в основном их обоснованность с фактором неопределенности». Этот фактор был бы выше стандартной ошибки и обусловлен возможностью того, что «процентные отношения право- и левозакрученных видов и сезонное различие в отложении карбоната кальция каждым видом изменяется у различных видов той же самой фауны».

Лонгинелли и др. [Longinelli и др., 1961] исследовали также изотопный состав кислорода некоторых пелеципод из Калабрии и получили интересные результаты. Они отмечают, что при сравнении сходных фаун из различных слоев четвертичного периода можно

получить данные о действительных климатических изменениях, происшедших в результате ледниковых и межледниковых циклов, а также о поведении образцов различных видов в переходные периоды (от более холодных к более теплым условиям и наоборот).

Возникающие трудности зависят от того, что мы не знаем изменений, возможно, имевших место в Средиземноморье в четвертичный период. Область, которую они охватывали, где обмен между Атлантическим океаном и Средиземным морем через пролив Гибралтар не поддается учету и климатические изменения осуществляют отбор, который вызывает экологическую дифференциацию, по мнению этих ученых, главным образом в тех видах, которые отлагали свой $CaCO_3$ только в течение одного периода года и тем самым были более чувствительны к изменению климата. Группа ученых из Пизы сосредоточила свои исследования на втором вопросе и использовала большое число видов пелеципод из калибрийских глинисто-песчаных отложений в Валлебийя (Ливорно) и меньшее число из Луцианы (Ливорно). Ископаемые из этих калибрийских отложений особенно интересны потому, что можно проследить поведение многих видов, которые перешли из плиоцена и даже миоцена в четвертичный период. Ученые разделили фауну Калабрии на 4 группы.

1. Фауны, сходные с фаунами плиоцена, но с наличием некоторых видов, обитавших в более глубоких водах в предшествующее время (здесь произошла вертикальная миграция).

2. Фауны с наличием глубоководных холоднолюбивых видов, мигрировавших ранее из Атлантики; некоторые из них все же пережили плиоцен и исчезли после этого.

3. Фауны, подобные предыдущим, но без видов, переживших плиоцен.

4. Фауны, не имеющие большого значения, в которых глубоководные и мигрировавшие из Атлантики холоднолюбивые виды редки и в конце концов исчезают.

Данные этих ученых показывают, что в отложениях Валлебийя колебания изотопного состава у пелеципод соответствуют температуре 10° С в море, а минимальные и максимальные значения δO^{18}, полученные для измеренных образцов, представляют, по мнению этих авторов, «средние значения всего периода отложения карбоната кальция». Они считают, что эти колебания температуры приемлемы, потому что в настоящее время годовое колебание в Средиземном море на широте Валлебийя составляет 12° С на поверхности. Исходя из этого результата, они заключают, что Валлебийское море было мелким.

Три группы видов существуют в этой фауне: группа, которая откладывала $CaCO_3$ летом; группа, которая откладывала карбонат зимой, и, наконец, группа, отложение в которой происходило или в течение всего года или в сезоны, промежуточные вышеназванным. Кривая образцов, имеющих 0,25 δ, приведенная этими авторами, показывает совершенно очевидно, что модальное значение смещается в отрицательную сторону, т. е. к теплым температурам. Это доказы-

вает, что теплолюбивые виды стремятся сохранить свой температурный интервал отложения $CaCO_3$ даже при похолодании климата.

В отношении люцианской фауны было обнаружено, что температурный диапазон равен 15° С. Из этого результата, принимая во внимание малое количество видов и экземпляров, сделали вывод, что Люцианское море было даже мельче Валлебийанского. Семь видов являются общими для обеих фаун, и существует постоянное различие в 1‰ между ними, которое могло быть обусловлено изменением изотопного состава моря или колебанием температуры или комбинацией обоих факторов.

Рассмотрение этих данных побудило группу ученых из Пизы предположить, что, когда виды испытывают резкие перемены климата, то они пытаются сохранить или тот интервал температуры, который был благоприятен для этого, или тот период времени, в который они прежде откладывали $CaCO_3$. В первом случае они должны отлагать $CaCO_3$ в иной сезон, а во втором — приспособиться к другим температурным условиям. Очевидно, что в некоторых случаях может произойти отклонение в обоих направлениях. Однако, если необходимо значительное временное изменение, тогда должен развиться новый подтип или эти виды не смогут выжить. Поскольку этот новый подтип может оказаться неспособным пережить еще одно климатическое изменение, то здесь можно найти объяснение того, почему вид, переживший (скажем) ледниковый максимум, вымер бы в последующий межледниковый период.

Среди других новейших работ следует отметить исследование Валентина и Мида [Valentine, Meade, 1960; 1961], опубликовавших данные о палеотемпературах плейстоцена Калифорнии. В одной из своих статей [Valentine, Meade, 1960] об изотопных и зоогеографических палеотемпературах, установленных по плейстоценовым моллюскам из 13 пунктов Калифорнии, они показали, что среди 22 образцов температуры по изотопам кислорода находятся обычно между уровнями современных крайних температур, определенных по этим моллюскам. Так, например, по *Olivella biplicata* из Сан-Педро, Калифорния, определены изотопные температуры в 12,3 и 12,6° С, а современный диапазон температур составляет 8—23° С. Далее, другая гастропода *Tegula montereyi* из Пинта Байя, Байя, Калифорния, дала показание в 11,8° С, а ее современный диапазон равен 10—14° С. Пелиципода *Cyclocardia occidentalis* из Тиммс Пойнт, Сан-Педро, показала по изотопам кислорода 7,6° С, а диапазон колебаний температур этого вида в настоящее время находится в промежутке 5—11° С.

Другая работа этих же авторов [Valentine, Meade, 1961] объединяет палеоэкологические данные и данные по изотопам кислорода для палеотемператур плейстоцена прибрежных вод у берегов Калифорнии и Северо-Западной Байи, Калифорния, и включает значительную часть материала предыдущей статьи. Их заключение сводится к тому, что верхнеплейстоценовые отложения террас и нижнеплейстоценовая формация Ломита Марл отражают периоды с более

высокими пределами температур, чем в настоящее время. Следует добавить, что Эмилиани и Эпштейн [Emiliani, Epstein, 1953] также изучали формацию Ломита и Марл, однако их работа не упоминается указанными выше авторами, несмотря на то, что она была опубликована на 8 лет раньше.

Ранее ученые использовали для своих исследований фораминиферы и получили значительные температурные колебания для нижнеплейстоценового времени. Три группы фораминифер, использованных ими, — Miliolidae, *Elphidium* и *Cassidulina* — показали параллельные температурные кривые. При рассмотрении значения этих колебаний ученые отклоняют мысль о том, что после захоронения на эти пробы оказал влияние обмен. Они также исключают возможность смешения с пресной водой и влияние биологических факторов и делают вывод, что эти кривые действительно представляют температурные колебания. Расположение этих трех кривых одна над другой на температурной шкале показывает, что одновозрастные раковины, принадлежащие к этим трем видам, росли при различных температурах. Авторы отмечают, что в настоящее время условия вблизи Калифорнии ближе к их более холодным температурам, чем к более теплым. Холодное калифорнийское течение, направляющееся к югу, несет с севера холодную воду, а кроме того, существует сезонный круговорот. По мнению Эмилиани и Эпштейна [Emiliani, Epstein, 1953], без влияния этих факторов средняя летняя температура была бы на 10° С выше.

АБСОЛЮТНАЯ ХРОНОЛОГИЯ ЭВОЛЮЦИИ ЧЕЛОВЕКА

Очень важным явилось применение данных о колебаниях плейстоценовых температур, зарегистрированных по карибским колонкам, для корреляции их с континентальными стадиями, при определении возраста которых использовались материалы, полученные для глубоководных осадков с помощью радиоуглерода. Сочетание этих последних определений с датировкой по ионному методу и сравнение с кривой инсоляции для 65° с. ш., вновь рассчитанной Бровером и Ван Веркомом [Brouwer, Van Woerkom, 1950], позволил Эмилиани [Emiliani, 1956] составить таблицу, приведенную на рис. 29. На основе этих данных ученый пришел к заключению, что возраст *Homo sapiens sapiens* более 50 000 лет и менее 100 000 лет, если фонтешевадские останки являются родовыми. Но, если отнести их к подроду *sapiens*, тогда этот возраст станет равным по крайней мере 100 000 лет и, возможно, более (если включить также сванскомбские останки). Очевидно, что эта проблема частично таксономическая. По мнению Эмилиани, *Homo sapiens neanderthalensis*, возможно, возник между 125 000 и 100 000 лет тому назад и просуществовал только около 50 000 лет, возможно, 2000 поколений. Ученый предполагает, что, если бы не произошли оледенения, современный человек, возможно, не развился бы. Таким образом, он придает огромное значение этим плейстоценовым явлениям для развития человеческого общества.

Эмилиани считает, что датировка многих ископаемых останков человека станет возможной в том случае, если проанализировать дополнительно колонки Карибского моря или экваториальных вод Атлантики большей стратиграфической продолжительности с помощью метода изотопов кислорода и сравнить эти данные со сход-

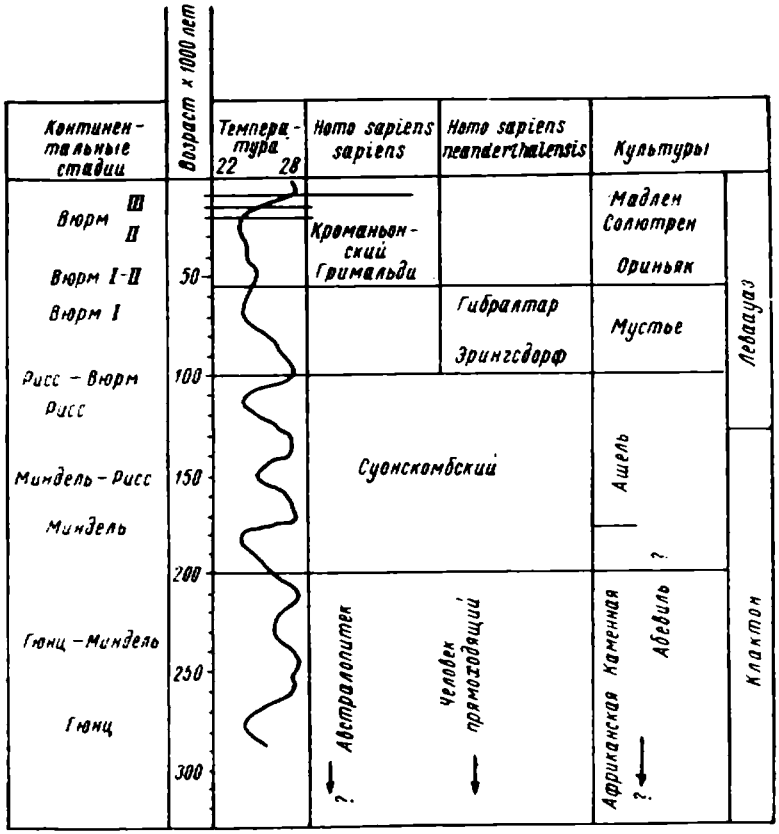


Рис. 29. Температуры ледниковых и межледниковых эпох в сопоставлении с эволюцией человека и культуры [по Эмилиани, 1956b].

ными аналогами колонок Средиземного моря для получения общих стратиграфических показателей для глубоководных отложений, охватывающих весь плейстоцен. Ученый отстаивает идею построения пыльцевых профилей в разрезах Средиземного моря и их корреляцию с палеотемпературными кривыми, анализ континентальных отложений и их корреляцию со средиземноморскими разрезами, а также с общими стратиграфическими показателями для глубоководных отложений.

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ O^{18}/O^{16} У СОВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЗМОВ

Как мы уже видели ранее, было произведено много определений состава современной морской воды, а также пресной воды, льда и воды в атмосфере. В этой главе будут рассмотрены данные, полученные в результате анализа современных организмов с помощью изотопного кислородного метода, позволяющего теоретически получить абсолютные температуры, если известен изотопный состав окружающих вод. Я говорю теоретически потому, что часто трудно определить, как изменяется изотопный состав какого-либо участка моря в течение месяцев или года. Трудно также регулярно в течение нескольких недель или в разные сезоны производить сбор проб.

Таким образом, хотя произведено много определений состава морских вод планеты, часто невозможно использовать их в данном определенном случае. Это объясняется тем, что наблюдения редко производят регулярно в течение продолжительных периодов времени, а образцы иногда поступают из районов, где измерения состава морской воды не были выполнены и где их трудно осуществить из-за очень суровых зим, когда сбор проб воды практически невозможен.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ НА БЕРМУДСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

Одной из первых работ в этом направлении было изучение Эпштейном и Лоуэнштамом [Epstein, Lowenstam, 1953] зависимости между ростом раковин современных мелководных организмов и температурой вод, окружающих Бермудские острова. На стр. 132 была кратко изложена та часть этих исследований, которая рассматривает материал межледникового плейстоцена. Полученные данные привели этих ученых к выводу, что температурные условия с тех пор сохраняются почти постоянными до настоящего времени.

Изучение Бермудских вод в настоящее время показывает, что это прибрежные воды открытой Атлантики, в которых субтропические условия существуют даже зимой из-за влияния Гольфстрима. Согласно Бодэну [Boden, 1952], летом температуры на поверхности колеблются от 28 до 30° С и всегда несколько выше, чем в открытых океанических водах. В холодный сезон минимальные температуры поверхностной воды равны 16—18° С, они несколько ниже температур за пределами Бермудской платформы. Суточные и узколокальные колебания температуры в 1—2° С происходят, по-видимому, летом в результате приливно-отливных движений вод, подземного охлаждения в системе пустот и изменяющейся глубины воды. Здесь имеет место несколько повышенная соленость, обусловленная отсутствием

дренажной системы пресной воды. Уровень солености равен 35,4—36,8‰. Изотопный состав вод изменяется от +0,83 до +1,13‰ по отношению к среднеокеанической воде, согласно терминологии Эпштейна и Майяды [Epstein, Mayeda, 1953].

Современная фауна Бермудских вод полностью аналогична фауне Карибского моря, хотя является более обедненной, если сравнить ее непосредственно с фауной открытой части этого моря. Это объясняется скорее изоляцией, чем более низкими зимними температурами. Авторами приведены таблицы температур, определенных по нескольким обломкам современных организмов с включением поправок на воду. Так, например, по образцу *Lima lima* из бухты Грейт-Саунд получено значение δO^{18} воды, равное —0,83, поправка δO^{18} при пересчете на среднюю океаническую воду равна 0.08‰. Откорректированная величина становится равной —0,75‰, что соответствует температуре 19,7° С, которая является не относительной, а абсолютной величиной.

ГЛУБИНЫ ОБИТАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕЛАГИЧЕСКИХ ФОРАМИНИФЕР

Эмилиани [Emiliani, 1954a] опубликовал интересную статью о глубинах обитания некоторых видов пелагических фораминифер из экваториальных вод Атлантического и Тихого океанов и Мексиканского залива. Для получения температурных данных он использовал данные Эпштейна и Майяды [Epstein, Mayeda, 1953] по составу океанической воды и показал, что большая часть видов развивается во всех трех районах, по существу, при одной и той же температуре.

Отдельный вид может изменять, и очень резко, свои глубины обитания, чтобы приспособиться к соответствующим его образу жизни температуре и плотности воды. По-видимому, давление имеет гораздо менее важное значение, чем температура, например, *Globorotalia tumida* обитает на глубине 140 *м* в Мексиканском заливе (приближенные значения температуры и солености равны, соответственно, 18,5° С и 36‰) и на глубине 55 *м* — в экваториальных водах Атлантического океана, где температура около 18° С, а соленость около 35,5‰. Разность давлений в этих двух районах составляет около 8,5 *ат*. Плотность морской воды практически одна и та же на этих глубинах: в Мексиканском заливе 1,027, а в Атлантическом океане — 1,026). Отсюда можно сделать вывод, что, по-видимому, одни и те же виды, обитающие в различных районах, приспосабливаются к водам одинаковой плотности даже в случае значительных разностей давлений.

Ясно, что эта способность фораминифер обитать в воде определенной плотности связана с их удельным весом, а он, в свою очередь, зависит от удельного веса протоплазмы и включений, а также раковины, и от отношения масс протоплазмы с включениями к массе раковины. Согласно Эмилиани, если предположить, что первые два фактора приблизительно постоянны для всех видов, приобретает важное значение третий фактор — отношение массы протоплазмы с включе-

ниями к массе раковины. Виды, характеризующиеся значительной величиной этого отношения, предпочитают мелководные места обитания и наоборот. Если это предположение верно, то *Globigerinoides conglobata*, *G. rumba* и *G. sacculifera* — наиболее легкие из изученных им видов, а *Globorotalia tumida* и *G. truncatulinoides* — наболее тяжелые.

Очень важным фактором эволюции пелагических фораминифер, вероятно, является неспособность фораминифер к обитанию на умеренном расстоянии от поверхности в том случае, если их удельный вес превышает какой-то критический предел, зависящий от плотности воды. Однако обитание в глубокой зоне, возможно, не обеспечивает ей достаточного питания. Поскольку большая часть популяций воздерживается от вертикальных перемещений, то можно предположить, что фораминиферы редко пользуются имеющейся у них способностью изменять отношение массы протоплазмы и включений к массе раковины, позволяющее им менять свою среду обитания на другую, с иной плотностью воды.

Однако у некоторых видов это отношение как будто меняется в процессе роста, и Эмилиани [Emiliani, 1954a] продемонстрировал это на *Orbulina universa*, воспользовавшись керном из плейстоцена. Он разделил образцы на две группы — в одну вошли экземпляры размером 0,25—0,5 *мм*, а другую — размером 0,5—1 *мм*. Группа из более крупных образцов показала температуры, превышающие значения, полученные для другой группы, на 1,5—3° С, и поэтому можно сделать вывод, что места обитания более молодых и более старых особей находятся на различных глубинах. Так как толщина стенки раковины остается постоянной в течение онтогенеза, а масса протоплазмы увеличивается пропорционально кубу диаметра раковины, тогда как масса раковины — пропорционально квадрату диаметра (удельный вес животного в целом уменьшается в процессе роста) и, следовательно, с увеличением возраста она подходит все ближе и ближе к поверхности воды. У других исследованных видов этот эффект не наблюдался, и поэтому возможно, что у них указанное отношение остается постоянным все время, за исключением ранних стадий роста, для которых исследования не могут быть проведены.

Эмилиани изучал также вопрос о характере возможных изменений с течением времени расстояний между зонами максимальной плотности популяций двух (различных) видов и обнаружил, что это расстояние изменилось у упомянутого им ранее вида *Globorotalia tumida* и *Pulleniatina obliquiloculata*. Разности температур между *G. tumida* и последним видом, обозначенные им d_t и представляющие расстояния между зонами максимальной плотности популяций этих двух видов, выражены в градусах температурной шкалы. График, построенный по данным для современных форм этих двух видов, обитающих в восточной части экваториальных вод Тихого океана, выявил изменение температуры с глубиной и позволил сделать вывод, что разность 4,8° С представляет вертикальное смещение порядка 30 *м* зон максимальных плотностей популяций. Эти данные

приводят к убеждению, что зоны максимальных плотностей этих двух популяций (*G. tumida* и *P. obliquiloculata*) были ближе друг к другу в конце плиоцена, а затем разошлись. Максимальное смещение этих зон (порядка 10 *м*) может быть оценено, исходя из того, что значение d_t, определенное по наиболее молодому образцу *P. obliquiloculata* из колонки грунта 58 (общая длина 991 *см* включает отложения за последние 2,5 млн. лет, по данным Аррениуса [Arrhenius, 1952], равно 4,4° С, что соответствует вертикальному расстоянию между зонами около 30 *м*, а d_t, определенное по наиболее древнему из имеющихся образцов (этого вида), обнаруженному в той же колонке грунта, равно 2,5° С, что соответствует расстоянию 20 *м*. Отсюда 30 — 20 = 10. Остается неизвестным, переместились ли обе популяции или одна из них, а если одна — то какая именно. Отсутствие корреляции между величинами d_t для *P. obliquiloculata* из двух колонок (58-й и 60-й), а также температуры, зарегистрированные по *G. tumida*, заставляют полагать, что упомянутые вертикальные смещения были вызваны не температурными изменениями, а другими факторами, возможно, генетического характера или фациальными (по мнению Эмилиани — первыми).

Исследования Эмилиани [Emiliani, 1954a] позволяют говорить о существовании для пелагических фораминифер определенной стратификации зон максимальной плотности, зависящей от температуры и плотности воды, и, следовательно, косвенным образом также и от глубины. Приспособляемость фораминифер к изменениям температуры и плотности воды невелика, и поэтому популяции видов могут обитать на различных глубинах в разных районах, приспосабливаясь к двум другим, более важным факторам — температуре и плотности воды. В течение большей части онтогенеза виды, вероятно, сохраняют одну и ту же глубину обитания, и исключением является лишь *O. universa*. На глубинах, превышающих 220 *м*, не было обнаружено каких-либо популяций. Из сказанного видно, что фораминиферы, как это и предсказывал Эмилиани, оказались полезными палеоклиматическими индикаторами. Некоторые данные, полученные в результате их анализа, приведены в главе, посвященной плейстоцену.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ ОРГАНИЗМОВ

В 1962 г. Лонгинелли [Bowen, 1966] пришел к заключению, что многие палеоклиматические данные, полученные изотопным кислородным методом, могут быть ошибочны в тех случаях, когда доля анализированных ископаемых образцов сравнительно мала. Метод изотопов кислорода лучше всего был опробован на современном материале. Предполагается, что исследование популяции какого-либо вида, обитающего в одном из современных морей, было бы полезным в решении целого ряда задач, связанных с определением диапазона и характера изменений изотопного состава кислорода в пределах этой популяции.

Хотя исследования, имеющие целью расширение наших представлений об образе жизни некоторых морских организмов, ведутся давно и непрерывно, пока вышла в свет лишь одна посвященная им работа. Рассматриваемая в ней фауна была собрана путем поверхностного драгирования с глубины порядка 50 *м* в юго-восточной части Большой ньюфаундлендской банки (44°11′ с. ш., 49°25′ з. д.). Сбор производился вдоль полуторамильного траверса в направлении юго-восток — северо-запад. Было получено около 100 образцов вида *Spisula solidissima*, как живущих, так и мертвых. Первые сразу же очищались и замораживались при —25° С во избежание использования заспиртованных раковин. Мертвые раковины (в том числе и раковины с прикрепленными к ним *Balanus*) не очищались и поэтому не могли вынести длительной транспортировки. Интересно отметить, что при последующих 40—50 драгированиях в этом районе океана к северу и к югу от места сбора *S. solidissima* этот вид больше не попадался.

Поскольку драгирование производилось с поверхности дна, ясно, что получен современный материал, не перенесенный течениями и во всяком случае не ископаемый. Анализ материала на масс-спектрометре подтвердил это и показал, что относительные атомные веса, полученные для материала мертвых раковин, распределяются по случайному закону среди других результатов и попадают в тот же интервал значений атомных весов, определенных для материала живущих раковин. Раковины очищались от загрязнений с помощью зубного бура как с внешней, так и с внутренней стороны, в последнем случае удалялись арагонитовые слои. Затем из центра каждой раковины вырезался средний кусок. Методика подготовки образца была обычной, исключением было лишь удлинение периода прокаливания его в печи под действием потока гелия, обусловленное высоким содержанием органического вещества в раковинах.

Анализы проводились на масс-спектрометре Атлас-Верке М-86 с применением каррарского стандарта. Все приведенные в табл. XXI данные отнесены к чикагскому стандарту PDB-1, расположены в порядке возрастания их величин и представляют средние из по меньшей мере двух или трех согласующихся между собой результатов определений повторно взятых особей из одного и того же образца. Никаких температурных эквивалентов не дано, так как сведения о колебаниях изотопного состава вод в исследованном районе северной части Атлантического океана недостаточны. Два отдельных определения, относящиеся к концу мая и к концу июня, показали результаты —1,2 и —1,5‰ относительно SMOW. Амплитуда годовых колебаний температуры воды в этом районе океана, вероятно, порядка 5° С.

Эти данные, представленные на рис. 30 в виде гистограмм, позволяют вывести некоторые заключения. Изотопный состав кальцита раковин колеблется в пределах порядка 1,6‰, что в температурном выражении соответствует полной амплитуде годовых колебаний

температуры воды в этом районе. Однако следует помнить, что влияние температуры может быть уменьшено или увеличено в результате вариаций изотопного состава кислорода воды. Из рассмотрения рис. 30 следует, что эти данные не могут быть представлены кривой Гаусса. Скорее, это сумма двух различных кривых с максимумами вблизи значений δO^{18}, +1,8% и +2,4‰ соответственно. Вероятная ошибка измерений равна ±0,1‰, следовательно, действительное

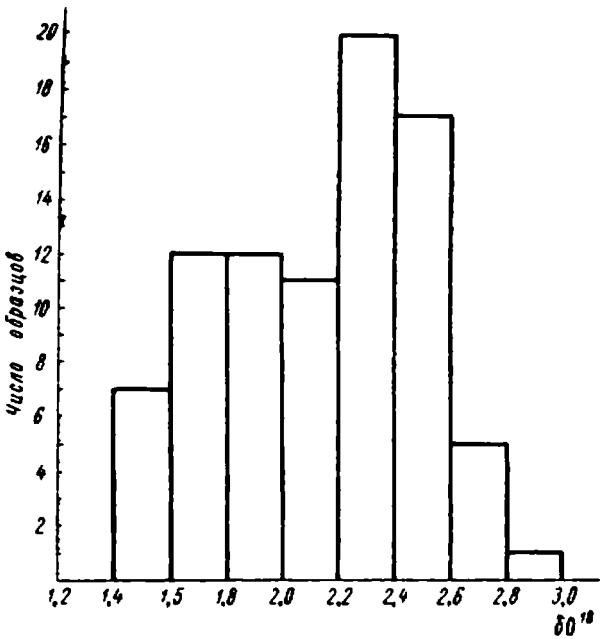


Рис. 30. Данные по *Spisula solidissima*, показывающие бимодальное распределение значений δO^{18}.

ТАБЛИЦА XXI

Значение O^{18} по анализам *Spisula solidissima* (читать слева направо)

δO^{18}, ‰							
+1,41	+1,55	+1,57	+1,57	+1,58	+1,59	+1,60	+1,65
+1,68	+1,68	+1,70	+1,70	+1,74	+1,75	+1,76	+1,76
+1,76	+1,79	+1,80	+1,81	+1,81	+1,82	+1,83	+1,83
+1,84	+1,85	+1,90	+1,97	+1,98	+1,99	+2,00	+2,07
+2,13	+2,15	+2,15	+2,15	+2,15	+2,15	+2,16	+2,16
+2,18	+2,20	+2,23	+2,27	+2,28	+2,29	+2,29	+2,29
+2,30	+2,31	+2,31	+2,32	+2,33	+2,34	+2,35	+2,36
+2,36	+2,38	+2,39	+2,39	+2,40	+2,40	+2,41	+2,42
+2,43	+2,44	+2,44	+2,44	+2,46	+2,46	+2,47	+2,48
+2,48	+2,49	+2,50	+2,50	+2,54	+2,58	+2,60	+2,61
+2,64	+2,68	+2,70	+2,72	+2,86			

распределение значений δO^{18} более однородно, чем можно предполагать, исходя из рассмотрения приведенной гистограммы. Однако даже с учетом этого соображения мы не можем получить гауссового распределения этих данных.

При дальнейших исследованиях значения полученных данных были проведены измерения образцов с несколько отличными средними величинами δO^{18}. Эти измерения имели целью определение сезонных колебаний значений δO^{18} для таких образцов. Приводятся сезонные изменения для четырех раковин со средними значениями +1,57; +1,64; +2,39 и +2,44‰. Сравнение интервалов изотопного состава раковин с номерами 1 и 3 (+2,44 и +1,64‰ соответственно) и раковин с номерами 2 и 4 (+2,39 и +1,57‰ соответственно) позволяет сделать вывод, что они принадлежат к двум группам, осаждавшим $CaCO_3$ в различные периоды года. Это означает отсутствие наложения периодов отложения $CaCO_3$ и, следовательно, объясняет, почему на рис. 31, 32 практически нет также наложения значения δO^{18}. Боуэн [Bowen, 1966] пришел к заключению, что результаты лучше всего могут быть представлены двумя кривыми различной формы и с разными максимальными значениями. Какими бы ни были в действительности изменения температуры и изотопного состава воды в этом районе Атлантического океана, можно утверждать следующее.

1. Изученные образцы представляют одну биологическую группу, установленную в процессе обычного таксономического исследования или путем визуального определения морфологических характеристик или по измерениям физических параметров. Если принять во внимание период отложения $CaCO_3$, можно сказать, что образцы представляют две биологические группы.

2. В каждой группе интервал изменения изотопного состава кислорода составляет приблизительно 1‰ или немного превышает эту величину. Трудности, встречаемые при выделении образцов каждой из этих двух групп в центральной части диаграммы распределения, не позволяют более точно определить интервал. Это можно сделать путем исследования сезонных анализов для всех образцов. В действительности, как это ясно видно на примере изучения сезонных колебаний δO^{18} образца со средним значением +2,00‰, образцы каждой группы стремятся сохранить характерный для них интервал отложения $CaCO_3$.

3. Для исследуемой фауны не представляется возможным определить среднюю температуру, характерную для вида, на основании анализов O^{18}/O^{16} по нескольким образцам.

4. Действительное значение разделения исследованных образцов на две группы трудно интерпретировать. Возможно, что они относятся к различным экотипам или подвидам.

5. На современном этапе исследований мы не знаем, является ли подобный образ жизни необыкновенным или обычным для пелеципод. Не знаем также, встречается ли он у других моллюсков.

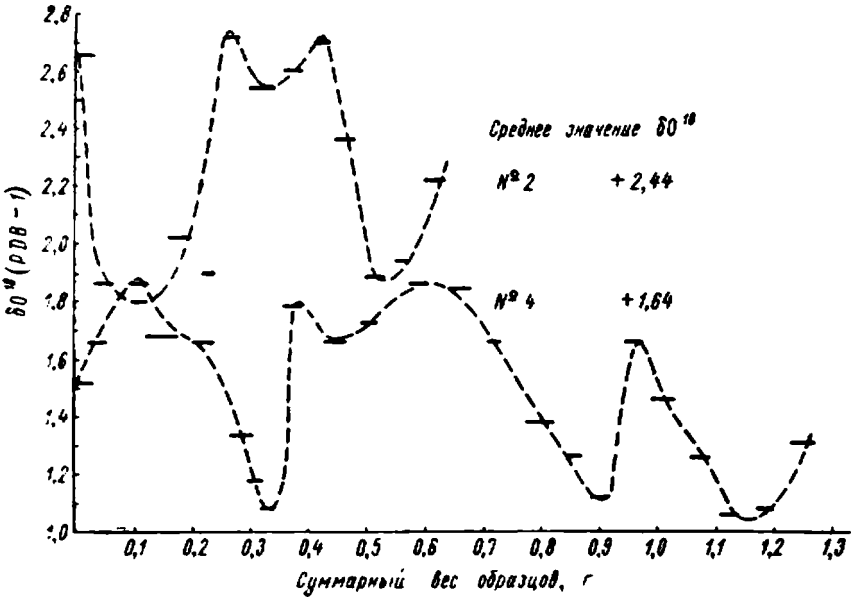


Рис. 31. Результаты анализов сезонных колебаний δO^{18} по двум образцам *Spisula solidissima* (средние значения +2,44 и 1,64‰).

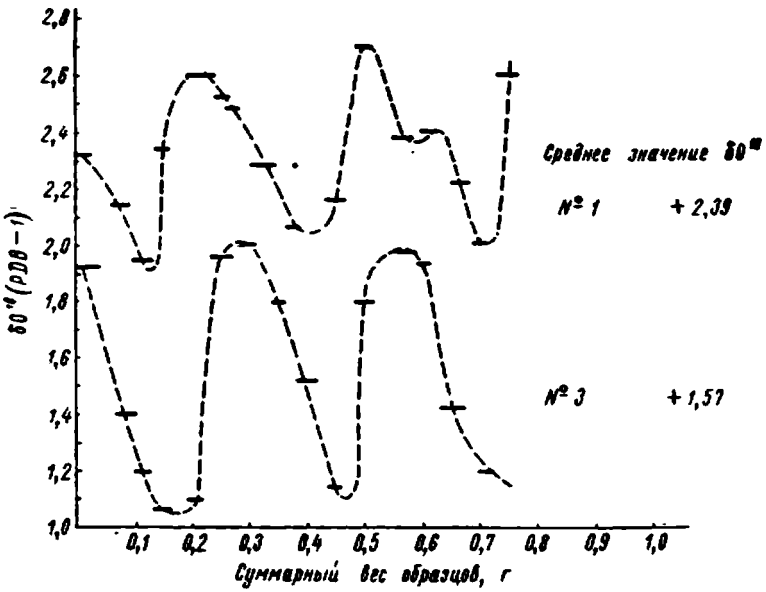


Рис. 32. Результаты анализов сезонных колебаний δO^{18} по двум другим образцам *Spisula solidissima* (средние значения +2,39 и +1,57‰).

6. Возможно, в результате ведущихся в настоящее время исследований будет показано, что такой характер биологического поведения обычен. В этом случае он будет иметь большое значение для таксономии.

ДОПОЛНЕНИЯ

В книге рассмотрены методы определения палеотемператур, т. е., по существу, геотермометрия низких температур ископаемых. Следует отметить, что в результате исследований Силвермана [Silverman, 1961], Клайтона [Clayton, 1961], Клайтона и Майяды [Clayton, Mayeda, 1961], Дегенса и Эпштейна [Degens, Epstein, 1962], Эпштейна и др. [Epstein и др., 1964] и других ученых стало возможным проследить изменения изотопного состава пород и минералов. Такие исследования доказали возможность распространения принципов палеотемпературной шкалы на геологические явления с более высокой температурой. Энгель и др. [Engel и др., 1958] указали, что распределение между парами генетически связанных минералов в природе изменяется систематически с изменениями температуры (как установлено по другим геологическим критериям). О'Нейл и Клайтон [O'Neil, Clayton, 1964] отметили, что, так как общий характер этих изменений теоретически понятен (в отношении реакций изотопного обмена) и так как константы равновесия изменяются для таких реакций с изменением температуры, то измеренные раздельно изотопы можно использовать в качестве геологического термометра. Каждая пара минералов создает такой термометр, и его, конечно, следует градуировать путем измерения распределения изотопов как функций температуры. При определении температурной зависимости распределения равновесия между минералами О'Нейл и Клайтон [O'Neil, Clayton, 1964] доказывают, что при эксперименте удобно уравновешивать минералы водой или водными растворами. Эти ученые отмечают три минерала — кальцит, кварц и магнетит. На основании экспериментальных данных получены три «изотопных термометра» (так называли их О'Нейл и Клайтон), основанные на парах минералов: кварц — магнетит, кальцит — магнетит и кварц — кальцит.

Для иллюстрации некоторых показаний температуры, полученных в результате применения одного из них, а именно кварц — магнетита, мною выборочно включены данные этих ученых (табл. XXII).

В заключение можно констатировать, что, так как у магнетита наименьшее отношение O^{18}/O^{16}, а у кварца — наибольшее, то образующиеся в результате большие различия между ними делают их весьма чувствительной парой минералов для использования в геотермометрии высоких температур.

Исследования изотопов кислорода были выполнены с целью определения происхождения доломитов. Они были сделаны Эпштейном и др. [Epstein и др., 1964] и основаны на более ранней работе Клайтона и Эпштейна [Clayton, Epstein, 1961]. Эти ученые применили пары кварц — кальцит и кварц — доломит для исследования

ТАБЛИЦА XXII

Показания температур, полученные путем применения пары минералов кварц — магнетит

Порода	δQ	δM	Температура, °C
Изверженные:			
гранодиорит из Гановера, Нью-Йорк . .	8,9	1,4	715
микропертитовый аляскит, горы Адирондак	13,6	0,3	350
Метаморфические и гидротермальные породы:			
биотитовые гнейсы, северо-запад гор Адирондак	14,8	3,7	525
горнблендитовые гранито-гнейсы, горы Адирондак	11,9	1,7	570
мелкозернистая кварц-магнетитовая порода, Мичиган . .	16,5	2,0	285

чающихся в природе гидротермальных образований. Они определили, что кварц богаче O^{18}, чем кальцит, и что эта разница уменьшается с повышением температуры образования формации. Ими сделан вывод, что доломит — вторичный продукт, образующийся в результате присоединения магния к кристаллическому $CaCO_3$, в котором в свою очередь не произошло изменений изотопного состава в кислороде предшествующего $CaCO_3$. Во многих случаях доломиты должны бы иметь бо́льшие значения δO^{18}, чем в сопутствующем кальците и арагоните, потому что карбонаты кальция быстрее восстанавливают равновесие с водами, чем доломиты. Возможно также, что некоторые доломиты могут сохранять первоначальные отношения O^{18}/O^{16} кальцитов, из которых они образовались, что, конечно, дало бы возможность применять метод определения палеотемператур в этих случаях.

Образование доломитов в результате твердой диффузии и метасоматоза кальцита, вероятно, универсально, независимо от того, происходит ли оно одновременно с осадконакоплением, в стадию позднего диагенеза, на море или на суше. К сожалению, как отмечают Дегенс и Эпштейн [Degens, Epstein, 1962], непонятно, какие условия должны существовать, чтобы произошла доломитизация. Однако убедительные результаты измерения C^{14} и другие данные свидетельствуют, что доломитизация может начаться вскоре после того, как произошло отложение.

ФОСФАТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ

Этот метод может быть полезен в геотермометрии низких температур при изучении ископаемого и современного материала, и он часто упоминался на страницах данной книги. До сих пор не создана фосфатная температурная шкала, сравнимая с карбонатной шкалой. Однако исследования по созданию такой шкалы ведутся в Пизе, где Лонгинелли сконструировал аппаратуру для извлечения фосфатного кислорода путем обработки фосфата бромистым трифлюоридом.

Аппаратура изготовлена по проекту Туджа [Tudge, 1960]. Тудж представил, что изменение равновесия O^{18} в карбонате и фосфате в водном растворе происходит в зависимости от изменения температуры. Из его работы видно, что правильное измерение палеотемпературы требует очень высокой точности. Так, насколько это возможно, должны быть устранены фракционный обмен и загрязнение кислорода в лаборатории.

Тудж [Tydge, 1960] отметил, что фосфат раковины загрязнен главным образом содержащими кислород соединениями, такими как H_2O, и катионами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}. Их следует удалить, а фосфат преобразовать в определенную форму, лишенную нефосфатного кислорода. Тудж решил осадить фосфат вначале в виде $(NH_4)_3 \cdot PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$, затем в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и, наконец, как $BiPO_4$. Все эти осаждения можно характеризовать количественно. Получение кислорода из фосфата висмута происходит по следующей реакции:

$$BiPO_{4\,(s)} + {}^{8}/_{3}BrF_{3\,(l)} \longrightarrow BiF_{3\,(s)} + {}^{4}/_{3}Br_{2\,(g)} + PF_{5\,(g)} + 2O_{2\,(g)}.$$

Преимущество применения BrF_3 в том, что это — жидкость (точка кипения 125,8° С), и поэтому фторитизация происходит легче при соответствующих температурах, в то время как при применении фтора, ClF_5 или BrF_5 эта фторитизация была бы эффективнее при высоких температурах. Аппаратура, материалы, аналитический процесс и другие детали подробно рассмотрены в интересной статье Туджа по этому вопросу.

Однако создание настоящей фосфатной температурной шкалы будет трудоемким процессом. В период написания этой книги (октябрь 1964 г.) А. Лонгинелли собирался начать осуществление этого проекта; совместно с другими учеными я должен был обеспечить эту работу подходящими образцами современных брахиопод. По-видимому, по крайней мере, пройдет еще год, прежде чем будет получен какой-нибудь результат.

Мы уже рассматривали в табл. III распределение фосфата в биологических типах. Для тех, кто интересуется дополнительными подробностями элементарного химического состава морских организмов, я бы порекомендовал ознакомиться со статьей Виноградова [Vinogradov, 1953] по этому вопросу.

В этой же таблице показано распределение силикатов и сульфатов. Для случая создания силикатной температурной шкалы был бы полезен метод извлечения кислорода из силикатов, поэтому важно, что необходимая аппаратура недавно описана Клайтоном и Майядой [Clayton, Mayeda, 1963]. Не вдаваясь в подробности (которые можно получить из их статьи), можно сказать, что их химический реактив — бромистый пентафлюорид, бесцветная жидкость с точкой кипения 40,5° С. Следующее уравнение представляет типичную реакцию BrF_5 с силикатом:

$$KAlSi_3O_8 + 8BrF_5 \longrightarrow KF + AlF_3 + 3SiF_4 + 4O_2 + 8BrF_3.$$

Клайтон и Майяда [Clayton, Mayeda, 1963] отмечают, что использованные образцы минералов различаются по весу от 5 до 30 *мг* при почти пятикратном превышении химического реактива над стохиометрическими требованиями. Такие реакции происходят при 450° С, за 12 *ч*. Их цель — превратить кислород после сбора и измерения в CO_2. Это достигается путем пропускания кислорода над горячим углеродом. Процесс описан Тейлором и Эпштейном [Taylor, Epstein, 1962]. Углерод нагревается с помощью частотной радиоиндукции. Фактическая температура равна 550 или 600° С, т. е. достаточно низкая, чтобы предотвратить образование заметных количеств окиси углерода. Оказалось, что выделение кислорода по их методу — надежный аналитический процесс для широкой группы силикатных минералов, а также для окислов.

ПЕРСПЕКТИВЫ БУДУЩЕГО

Не подлежит сомнению, что фосфатный, а возможно и силикатный, термометры будут иметь важное значение в дальнейших исследованиях; однако по существу эти два метода являются развитием карбонатной термометрии. Дальнейшее применение этого метода совместно с изучением магния и стронция, а также и другими описанными ранее методами, позволит решать многие проблемы. Как уже отмечалось, вероятно, большая часть осадочных игл арагонита в таких районах, как южные моря, образуется путем физико-химического осаждения.

Применение метода реплик в электронной микроскопии может облегчить определение исходных организмов (водорослей, кораллов, моллюсков и т. д.). Определения отношений O^{18}/O^{16} показали, что данные, полученные по иглам, не выходят за пределы интервала средних значений известковых водорослей, и ясно что дополнительные данные были бы очень ценными, особенно в районе Большой Багамской банки, где водорослевые популяции малочисленны, а осадочные арагонитовые иглы имеются в изобилии. Сравнение отношений изотопов кислорода у водорослей и у находящихся в ассоциации с ними неводорослевых организмов было бы очень полезным.

Представляется обязательным дальнейшее проведение анализов всех указанных типов как мезозойских, так и кайнозойских; это позволит глубже понять изменения в геологическом времени известных нам организмов, наиболее богатых карбонатом. Первым изменением этих организмов в мезозое можно считать переход от очень богатых карбонатом палеозойских замковых брахиопод и Pelmatozoa к организмам, отлагающим меньшие количества карбоната.

Вторым изменением можно считать еще одну перегруппировку, при которой новыми обогащенными карбонатом организмами, относящимися к позднему мелу и последующим периодам геологической истории, становятся известковые водоросли и фораминиферы. Здесь не отмечены более ранние, домезозойские эпизоды, такие как появле-

ние в раннем кембрии организмов, выделяющих кремнезем и фосфор. Вероятно, можно сделать вывод, что единственной причиной распространения (или, вернее, бурного взрыва) жизни, обнаруживаемого в раннем кембрии, является образование различных путей минерального метаболизма как эволюционного явления. Однако это уже выходит за пределы обсуждаемого здесь изотопного кислородного метода. Отмеченные выше изменения в организмах, наиболее богатых карбонатом, позволяют сделать вывод, что среди беспозвоночных, начиная с палеозойской эры и до наших дней, происходит смещение от представителей более развитых типов к представителям менее развитых. В то же время происходит переход от прикрепленного бентоса к нектонным, а впоследствии и к планктонным формам. К сожалению, наши данные все еще имеют лишь качественный характер и для количественного обоснования вышеприведенных заключений необходимо продолжить исследования с применением рассмотренных здесь методов.

В результате исследований содержания O^{18}, магния и стронция как в современных, так и в ископаемых организмах, становится все более и более ясным, что изучение физических и химических свойств скелетообразующих веществ является существенным вкладом в понимание характера истории Земли. Кроме того, во всех случаях, когда это возможно, необходимо изучение органических цементирующих сред минералов.

Грегуар и др. [Gregoire и др., 1955] доказали существование значительных различий в структуре кружевной сетки органических поверхностных слоев раковин между такими группами, как пелециподы и гастроподы. Эти различия продолжают существовать (хотя и в меньшей степени) даже между видами. При проведении этих исследований чрезвычайно ценным методом является электронная микроскопия. Хейр [Hare, 1961; 1963] осуществил количественные исследования аминокислотного состава для декальцифицированных органических цементирующих сред раковин двух видов *Mytilus* с западного побережья. Найдены значительные различия в аминокислотном составе протеинов, слагающих периостракумы, связки и цементирующие среды кальцитовых и арагонитовых частей отдельных раковин. Например, протеиновая цементирующая среда внешнего кальцитового слоя раковины *M. edulis* содержит больше осадка глютаминовой кислоты, чем раковины *M. californianus*, отобранной на том же участке. Поскольку образцы *M. californianus* из районов, характеризующихся различными температурами, систематически отличаются содержанием аминокислот в арагонитовых цементирующих средах, ясна необходимость измерения содержаний O^{18} для точной оценки этих температурных режимов.

В действительности, все рассматриваемые методы тесно связаны друг с другом и в идеальном случае, если это возможно, должны применяться совместно. Кроме того, ценную помощь в выделении различных влияний и в установлении зависимости между физико-химическими свойствами минерализованных скелетов и биоэкологической

обстановкой могли бы оказать лабораторные опыты по контролируемому росту раковин моллюсков.

Рассмотрим еще одно, по-видимому, очень важное применение изотопного кислородного метода: исследование пресноводных карбонатов. До настоящего времени эта тема была едва лишь затронута, вероятно, потому, что, по данным некоторых исследователей, в настоящее время изменения в изотопном составе пресной воды значительны. Однако недавно Вебер [Weber, 1964a] в результате анализа содержания изотопов кислорода в пресноводных известняках получил некоторые выводы относительно палеоклиматического значения вариаций O^{18} с течением геологического времени. Согласно его предположениям, в те периоды геологической истории, когда отсутствовало оледенение, величины отношений O^{18}/O^{16} для древних озер были гораздо более постоянными, чем в настоящее время, а случайные ошибки определений могут быть исключены путем использования достаточно большого количества образцов пресноводных известняков. Исходя из соотношения водных масс озер и океанов, он делает вывод, что температура воды в озерах гораздо быстрее реагирует на климатические изменения, чем в палеоокеанах.

Кейт и Вебер [Keith, Weber, 1964] собрали 157 образцов пресноводных известняков из различных районов Северной Америки; возраст этих образцов разнится от девона до наших дней. Каждый из образцов был определен по пресноводным ископаемым и результаты определений были выражены относительно стандарта PDB-1. Ниже приведены полученные данные, ‰ (в скобках даны вероятные ошибки определений):

Девонские	8,57 (1,3)
Пермские	4,36 (3,5)
Юрские .	8,52 (3,0)
Третичные . .	9,65 (4,5)
Пенсильванские	5,25 (1,6)
Триасовые	5,12 (0,91)
Меловые . .	10,22 (3,5)
Четвертичные	8,15 (2,1)

Эти результаты могут быть представлены в виде синусоидальной кривой с максимумом O^{18}/O^{16} в пермо-карбоне и в четвертичном периоде и минимумом — в меловом. Разность между максимумами и минимумом равна приблизительно 6‰. Максимумы совпадают с ледниковыми периодами, и Вебер [Weber, 1964a] делает вывод, что эти данные, основанные на 314 анализах 157 образцов, вероятно, отражают различия температур в водах Великих озер, расположенных в центральной части Северной Америки. На рис. 33 [Weber, 1964a] представлено графическое изображение этих данных.

Возможно, наибольший интерес представляет применение палеотемпературных данных к вопросу о смещении полюса и о движении материков, т. е. к явлениям, вероятно, происходившим одновременно в течение геологического времени. Ван Хилтен [Van Hilten, 1964] отмечает, что для каждого континента имеется свой собственный

путь смещения полюса (построение этого пути, однако, довольно субъективно) как следствие дрейфа этого континента. Основное предположение магнитологов, определяющих положения древних полюсов по остаточному намагничиванию пород, заключается в том, что магнитное поле Земли, усредненное за период вековых изменений, можно представить в виде геоцентрического диполя, ось которого параллельна оси вращения Земли. Следовательно, положение магнитного полюса связано также с положением географического полюса.

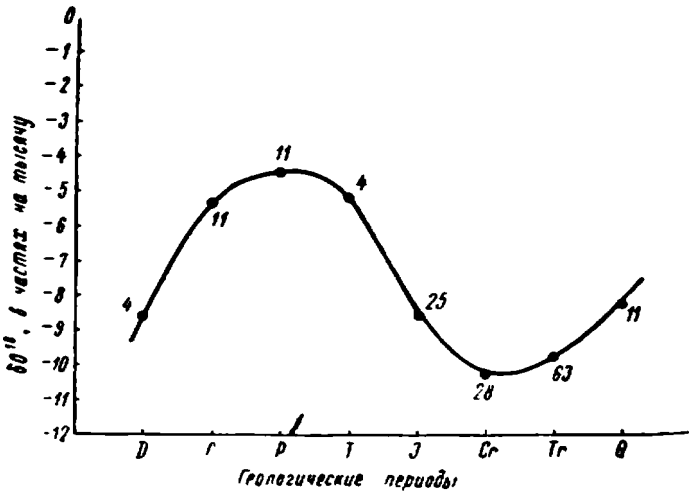


Рис. 33. Результаты определений содержания изотопов кислорода в пресноводных известняках [по Веберу, 1964а].

Можно сравнить палеомагнитные данные с результатами, полученными изотопным кислородным методом, и найти соотношения между палеомагнитными широтами и древними климатическими поясами. К сожалению, по палеозою данных кислородного метода мало, в то время как палеомагнитные данные многочисленны; по мезозою же наоборот — имеется много палеотемпературных определений, а палеомагнитные данные нельзя считать удовлетворительными. В действительности положение геомагнитного полюса как для мезозойской эры, так и для раннетретичной эпохи имеет такой широкий разброс, что никаких окончательных выводов (ни относительно дрейфа континентов, ни относительно смещения полюса) сделать нельзя. Дополнительные палеомагнитные исследования по мезозою и по третичному периоду были бы очень ценными для палеоклиматологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После завершения рукописи накопились дополнительные данные (как печатные, так и неопубликованные), которые хотелось бы включить в эту книгу.

К неопубликованным материалам относятся результаты работ Конференции по палеоклиматам, состоявшейся в апреле 1964 г. в г. Кёльне (ФРГ). Это — продолжение работы по юрским отложениям в ФРГ, начатой автором и Фритцем в лаборатории ядерной геологии в Пизе, Италия (ссылка на результаты, уже находящиеся в печати, дана в главе, посвященной указанной системе, а название соответствующей работы [Bowen, Fritz, 1963] приведено в библиографии). Новая работа содержит анализы 89 белемнитов из швабской юры юга ФРГ. В этой работе имеется и подтверждение, отмеченное в более ранней совместной работе, тоарского климатического максимума, продолжавшегося в раннем байосе. Получены температуры порядка 29° С; для позднего байоса зарегистрированы значительно более низкие температуры (13,2—18,1° С); температуры для раннего и среднего лейаса колеблются между 18 и 24° С, что вполне соответствует ранее полученным данным.

К опубликованным данным относятся две работы, вышедшие в ноябре 1964 г. Первая представляет собой исследование изотопного состава углерода и кислорода раковин морских и пресноводных моллюсков. Для морских раковин интервал колебания δC^{13} изменяется от +4,2 до —1,7‰ (относительно PDB-1), а для пресноводных соответственно δC^{13} от —0,6 до —15,2. Подобные же различия в содержании O^{18} были отмечены авторами, Кейтом и др. [Keith и др., 1964]. Их исследования позволяют сделать вывод, что у морских раковин можно выделить подгруппы, относящиеся к разным средам, которые различаются главным образом по содержанию O^{18}, тогда как у пресноводных отмечено поразительное расхождение между подгруппами в содержании C^{13} в раковинах пелеципод из больших озер (δC^{13} от —2,4 до —6,0‰) и из рек (δC^{13} от —8,3 до —15,2‰). Вероятно, это расхождение связано скорее с изменением среды, чем вида. Мягкие части пелеципод обнаруживают характерные различия в изотопном составе углерода между морскими, озерными и речными образцами. Найдено, что связи пелеципод состоят частично из арагонитовых волокон, отличающихся от карбоната раковин по изотопному составу.

Вопрос о связках очень интересен и, по мнению автора, должен быть изучен с большой тщательностью. В настоящее время автор занят сбором материала и выполнением подобной программы. Цель работы — сбор и анализ большого количества связок таких родов, как *Chlamys*, *Ostrea*, *Mytilus* и т. д. и выяснение вопроса, являются ли детали строения их волокон неизменно арагонитовыми. Автор хотел бы также определить, насколько велика доля этих волокон в детритовых карбонатных осадочных породах. Возможно, что она

и очень велика. Раньше считали, что источником арагонитовых иголок являются водоросли, и очень часто эта точка зрения увязывалась с интервалом колебания их δO^{18}. В некоторых случаях, например, на Большой Багамской банке количество водорослей недостаточно для объяснения количества найденных арагонитовых иголок. Может ли часть их происходить из связок? Это поможет определить соответствующие измерения O^{18}. Это очень интересная тема, разработка которой позволит получить чрезвычайно ценные данные. Существенно то, что изотопный состав этих иголок изотопически отличен от состава карбоната раковины, а это указывает (если учесть также различие изотопных составов внешнего и внутреннего слоев раковин) на вероятность того, что $CaCO_3$, отложенный этими пелециподами, может и не находиться в изотопном равновесии с внешней средой. Кейт и др. [Keith и др., 1964] пришли к выводу, что на отношение изотопов углерода в раковинах моллюсков оказывает влияние, пропорциональное количеству углерода в наземных растениях, содержащегося в запасах питания или переходящего при разложении гумуса в растворенный в воде бикарбонат. Может быть, дальнейшее исследование этих различий изотопного состава позволит определить источник изделий из раковин, представляющих археологический интерес.

Во второй работе Кейта и Вебера [Keith, Weber, 1964] даны изотопные анализы 500 образцов морских и пресноводных известняков и ископаемых. Для отобранной морской группы средний изотопный состав углеводородов $+0{,}56‰$, а для отобранной пресноводной группы — $4{,}93‰$ (оба относительно чикагского стандарта PDB). Средние изотопные составы кислорода оказались равными $-5{,}25‰$ (морская группа) и $8{,}66‰$ (пресноводная). Кейт и Вебер [Keith, Weber, 1964] сделали очень важный вывод об отсутствии больших изменений в изотопном составе морского бикарбоната на протяжении геологического времени. Изотопный состав кислорода морских известняков выявил постепенное увеличение среднего содержания O^{18} от древнейших пород к наиболее молодым, обусловленное, вероятно, перекристаллизацией и обменом после отложения. Например, для кембрийских известняков среднее содержание O^{18} равно $-9{,}7‰$, а для четвертичных $-1{,}2‰$.

Для пресноводных известняков отмечается гораздо менее правильное изменение: их отношения изотопов углерода отличаются от аналогичных отношений морских известняков в девонском периоде, а отношения изотопов кислорода — в юрском. Поэтому, вероятно, изотопные составы углерода и кислорода в известняках и известковых ископаемых могут служить критериями среды отложения для образцов, геологический возраст которых колеблется в широких пределах. Кейт и Вебер [Keith, Weber, 1964] объясняют различия в содержании C^{13} между морскими и пресноводными карбонатами изменчивостью доли бедного C^{13} углерода, вносимой сухопутными растениями и гумусом. Это имеет, конечно, гораздо большее влияние на пресноводные системы, чем на морские. Для буровых образцов,

по-видимому, полезно применять изотопный углеродный и кислородный каротаж, позволяющий построить разрезы в дополнение к обычным стратиграфическим методам.

Для юрских и более молодых образцов различие между морскими и пресноводными известняками лучше всего выражается следующим уравнением:

$$Z = a(\delta C^{13} + 50) + b(\delta O^{18} + 50),$$

где a и b равны 2,048 и 0,498 соответственно. Известняки, имеющие значение Z выше 120, следует считать морскими, те, у которых Z ниже 120, пресноводными, а те, у которых Z близко к 120, неопределенными.

В период с ноября 1964 г. по октябрь 1965 г. были опубликованы две значительные работы, посвященные описанным в книге исследованиям. В работе Рейнолдса [Reynolds, 1965], рассматривается концентрация бора в докембрийских морях. Возраст использованных Рейнолдсом образцов колеблется от верхнего протерозоя до архея (докембрийские иллиты). Содержание бора в этих образцах сходно с содержанием его в обычных морских иллитах последокембрийского возраста из других мест. Это позволяет сделать заключение о стабильности концентрации бора в океанах на протяжении последних двух или трех эр. Напомним, что ранее высказывалось предположение о постоянстве химического состава океанов в течение, по меньшей мере, последних 2—300 млн. лет (кроме ледниковых периодов) на основании измерений содержаний кислорода, стронция, магния и брома. Результаты, приведенные в работе Рейнолдса, говорят о необходимости повышения этой оценки.

Вторая работа Лонгинелли [Longinelli, 1965] относится к изотопному кислородному составу ортофосфата раковин живущих морских организмов. Лонгинелли удалял кислород из очищенного фосфата раковин, пользуясь методом Туджа [Tudge, 1960]. Затем в результате циркуляции кислорода (при помощи насоса Теплера) над полым углеродным цилиндром — электродом спектрографа с индуктивным нагревом до 600—650° С приблизительно (для катализа превращения CO в CO_2 на цилиндр была намотана платиновая проволока) — получался CO_2, который вымораживался в ловушке, охлаждаемой с помощью жидкого азота. Было исследовано 100 видов, однако в соответствующей предварительной статье Лонгинелли приводит данные для первой группы из десяти образцов, содержащих и карбонат, и фосфат. Результаты даны относительно двух стандартов PDB-1 и SMOW, связанных соотношением

$$\delta(\mathrm{PDB} - \mathrm{SMOW}) = +30{,}6;$$

если учесть фракционирование при извлечении CO_2 в результате реакции с фосфорной кислотой, получим:

$$\delta_{CO_2}(\mathrm{PDB} - \mathrm{SMOW}) = +40{,}9.$$

Лонгинелли дает график изменения изотопного кислородного состава фосфата с повышением температуры (определяемого из классического уравнения). Его результаты показывают (за исключением двух случаев, относящихся к видам краба), что вычисленные температуры близки к значениям, предсказанным теоретически на основании биологических и физических соображений. Он приходит к следующим выводам.

1. Границы изотопного кислородного состава фосфата, осажденного пелециподами и другими морскими организмами, далеки от границ изотопного кислородного состава $CaCO_3$. Если вычислить оба состава относительно PDB-1, учитывая при этом эффект фракционирования, определяемый с помощью химической реакции карбоната с фосфорной кислотой, разность между двумя отношениями изотопов кислорода окажется равной приблизительно 12‰.

2. Показана связь между температурой и изотопным кислородным составом фосфата. Поскольку результаты, полученные для различных групп морских организмов, например, пелеципод, брахиопод и усоногих, хорошо согласуются, можно сделать вывод, что осаждение фосфата происходит в условиях изотопного равновесия. Ясно, что этот вывод не относится к вышеупомянутым видам краба. Чтобы определить, постоянен ли этот эффект биологического фракционирования, Лонгинелли занялся выращиванием крабов в условиях контролируемой температуры.

3. Из-за недостатка материала, а также потому, что образцы не выращивались в условиях контролируемых температур, Лонгинелли не смог дать уравнение; но все же он отмечает, что полученный в результате вычислений способом наименьших квадратов наклон прямой равен приблизительно —4,1, тогда как вычисленное значение для карбонатов —4,3. Поэтому, возможно, трудно получить фосфатно-карбонатную температурную шкалу, и Лонгинелли заявил о своем намерении выращивать брахиоподы с фосфатной раковиной в условиях контролируемой температуры. Возможно, что, если эти опыты позволят получить измеримые образцы фосфата, удастся вывести окончательное уравнение. Тогда можно будет или доказать вышеуказанное предположение, или проверить возможность вывода правильных значений изотопного кислородного состава океанической воды из уравнений для карбоната и фосфата.

4. На основании этих данных Лонгинелли дает коэффициенты фракционирования ($t = 25°$ C; $\alpha = 1{,}0156$; $t = 0°$ C; $\alpha = 1{,}0218$), отличные от коэффициентов Юри и др. [Urey и др., 1951].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 100%-НОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

1. К 7 вес. ч. 85%-ной ортофосфорной кислоты (продажной квалификации) прибавляется 3 вес. ч. пятиокиси фосфора (аналитически чистой).

2. После этого прибавляется немного хромового ангидрида (CrO_3) до установления желтоватой окраски раствора.

3. Раствор нагревается приблизительно при 200° С в течение 7 *ч*, при этом зеленеет.

4. После этого прибавляется примерно 3 *мл* перекиси водорода и нагревание продолжается 4,5 *ч* при 220° С.

5. Удельный вес 100%-ной фосфорной кислоты около 1,9. Если удельный вес полученного раствора соответствует этому значению, кислоту охлаждают и разливают в бутылки.

Для предотвращения разбавления за счет атмосферной влаги бутылку следует герметично закрывать после каждого пользования кислотой. Фосфорная кислота чрезвычайно гигроскопична, и в случае пренебрежения указанной мерой кислота может стать разбавленной со всеми вытекающими отсюда последствиями (см. стр. 50). Другой возможный риск заключается в перекристаллизации кислоты, содержащей какие-либо загрязнения. В силу этого пипетка, применяемая для извлечения кислоты из бутылки, должна содержаться в чистоте и, конечно, это же требование предъявляется при разложении образцов карбоната.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПОПРАВКИ ПРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАХ CO_2

Для того, чтобы определить различие в изотопном отношении по зарегистрированному различию в отношении молекул с разными массами, в экспериментальные данные должны вводиться поправки. Эти поправки были рассчитаны Крейгом [Craig, 1957].

В анализы на углерод-13, сделанные по отношению к стандарту PDB, вводится следующая поправка:

$$\delta_c C^{13} = 1{,}0676\delta_m - 0{,}0338\delta O^{18},$$

где δ_c — истинное обогащение образца по сравнению со стандартом; δ_m — измеренное обогащение, полученное из зарегистрированных отношений молекул с различными массами.

При анализах на кислород-18, производящихся по отношению к стандарту PDB, используется поправка следующего вида:

$$\delta_c O^{18} = 1\,0014\delta_m + 0{,}009\delta C^{13}.$$

Смысл символов δ тот же самый.

Очевидно, что в случае кислорода учет C^{13} практически не влияет на результаты измерений.

Сказанное выше относится к измерениям углерода и кислорода из карбонатов. Результаты анализа воды на содержание кислорода-18 методом, предло-

женным Эпштейном и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] и описанном в настоящей книге, должны быть исправлены с учетом изотопного состава кислорода в двуокиси углерода, имеющейся в равновесной смеси. Крейг [Craig, 1957] нашел, что изотопный состав CO_2 из баллона (Liquid Carbonic Corporation) весьма постоянен: для трех больших баллонов, использовавшихся в течение двух лет, δO^{18} колебалось от —12,8‰ до —15,9‰ (среднее —14,9‰); среднее значение δC^{13} составило — 29,2‰ с отклонением всего лишь 0,3‰ за тот же период. Полученная Крейгом поправка, которую необходимо учитывать при анализе образцов воды на O^{18} относительно стандарта PDB, имеет вид:

$$\delta_c = 1{,}012\delta_m - 0{,}09‰.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

«СРЕДНЯЯ ОКЕАНИЧЕСКАЯ ВОДА», «СТАНДАРТНАЯ ОКЕАНИЧЕСКАЯ ВОДА СОВ» (SMOW) И СТАНДАРТ PDB-1

Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] ввели понятие «средняя океаническая вода», исходя из вод, взятых на глубинах 500—2000 *м* в открытом океане, не подверженных влиянию воды, образующейся при таянии льда, а также континентальных стоков. Применялись образцы воды Атлантического, Тихого и Индийского океанов, однако не существует единого образца, который мог бы широко использоваться для аналитических целей. В связи с этим Крейг [Craig, 1961] определил «стандартную океаническую воду» СОВ (SMOW) в терминах Национального бюро стандартов (NBS) (изотопный образец номер 1) как образец дистиллированной воды большого объема, пригодный для перекрестной циркуляции. Обозначение «стандарт» показывает, что СОВ (SMOW) является произвольным значением, основанным на кислородной шкале Эпштейна — Майяда, но определяющим в плане реальной воды стандарт NBS-1.

Эпштейн и Майяда [Epstein, Mayeda, 1953] обозначили среднюю океаническую воду через нуль по отношению к стандарту PDB. Используя исправления Крейга [Craig, 1957] (см. приложение 2), стандарт получают равным —0,1‰. По шкале СОВ (SMOW) значение δO^{18} для PDB-1 равно +0,22‰. Величины прироста соотношения O^{18}/O^{16} (в миллионных долях) образцов «средней океанической воды» Эпштейна — Майяда находятся в согласии с СОВ (SMOW); они приведены в табл. XXIII.

ТАБЛИЦА XXIII

Миллионные доли прироста O^{18}/O^{16} образцов «средней океанической воды»

Образцы	Число образцов	δO^{18}, ‰
Атлантический океан	6	+0,14
Тихий океан . .	11	+0,04
Индийский океан	2	—0,07

Отношение NBS-1 к СОВ (SMOW) составляет —7,94‰ и

$$O^{18}/O^{16}\ \text{СОВ (SMOW)} = 1{,}008\ O^{18}/O^{16}\ (\text{NBS} = 1).$$

Крейг обозначает СОВ (SMOW) как «последовательный и удобный нулевой уровень отсчета изотопного обогащения, ... адекватный среднему значению O^{18} Эпштейна — Майяда для «средней океанической воды». Как он поясняет, — пройдет немало времени, прежде чем можно будет знать фактический состав океанической воды в отличие от произвольно выбранной СОВ. Абсолютная концентрация O^{18} в СОВ (SMOW) равна 1989,5±2,5 миллионных доли атома. Вторичный водный стандарт NBS-1A имеет значение δO^{18} — 24,33‰ по отношению к СОВ (SMOW).

Важность этого для представления о концентрациях O^{18} в природных водах очевидна, но не столь значительна в палеотемпературных анализах ископаемого материала из палеоокеанов, где имеют место ошибки эксперимента в (±0,1)—(±0,2)‰, обусловленные различными факторами, обсуждавшимися выше.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ

Автор ссылался ранее на стандарты PDB-1 (чикагский), Скай и каррарский; здесь будет упомянуто несколько других стандартов, применяемых различными исследователями, а также будут указаны некоторые подробности, касающиеся стандартов:

Стандарт Бэрчи: мрамор Тичино со значением δO^{18} (‰), равным —1,62 относительно PDB-1.

Стокгольмский стандарт (Викмана): $BaCO_3$ со значением δO^{18} (‰), равным —15,38 относительно PDB-1.

В табл. XXIV показаны соотношения между этими двумя стандартами, опорным изотопным образцом № 20 (NBS — золенгофенским известняком) и стандартным доломитом (SD) Компстона [Compston, 1960].

ТАБЛИЦА XXIV

Соотношения между некоторыми стандартами

Стандарты	Шкала SD δO^{18}, ‰	Шкала PDB δO^{18}, ‰
NBS	+4,9	—4,14
Бэрчи	+7,8	—1,62
Викмана	—6,6	—15,38

Веллингтонский стандарт (Рафтера): известняк Те Куити, для которого δO^{18} равно —4,17% относительно PDB-1.

Нир-золенгофенский известняк: δO^{18} (‰) равно —4,40 (относительно PDB-1).

Все вышеуказанные карбонаты не подвергались обработке (за исключением реакции H_3PO_4). Это относится также к стандарту Дормана и Гилла [Dorman, Gill, 1959], который представляет собой порошок светло-коричневого полупрозрачного ростра белемнита *Peratobelus australis* из района оз. Эйр, расположенного в центральной части Австралии. Этот стандарт имеет значение, равное PDB-1 с точностью до ±0,5° С. Он сравнивался с PDB-2 Эмилиани.

АНАЛИЗ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУР, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПО ЮРСКИМ БЕЛЕМНИТАМ

ТАБЛИЦА XXV

Сезонные изменения температур, определенные по юрским белемнитам, по Боуэну [Bowen, 1961c]

Район, стратиграфия	№ образца Боуэна	Номера слоев	Исправленные δO^{18}, ‰	Температура, °C
Австралия, байос	12	1 (от внешнего края)	—1,6	23,7
		2	—1,3	22,3
		3	—1,2	21,9
		4	—1,8	24,7
		5	—1,6	23,7
		6	—1,3	22,3
		7	—1,5	23,3
		8	—1,3	22,3
	15	1 (от внешнего края)	—1,1	21,4
		2	—1,2	21,9
		3	—1,2	21,9
		4	—1,3	22,3
		5	—2,1	26,2
		6	—1,6	23,9
		7	—1,6	23,9
		8	—1,3	22,3
	29	1 (от внешнего края)	—1,9	25,2
		2	—2,0	25,7
		3	—2,1	26,1
		4	—2,5	28,1
		5	—2,5	28,1
		6	—2,8	29,6
		7	—2,4	27,6
		8	—2,1	26,1
Аргентина, титон	38	1 (от внешнего края)	—1,1	21,4
		2	—1,0	20,9
		3	—0,8	20,0
		4	—1,1	21,4
		5	—1,5	23,3
		6	—2,4	27,6
		7	—2,0	25,7
		8	—2,8	29,6
	39	1 (от внешнего края)	—2,1	26,1
		2	—1,9	25,2
		3	—1,8	24,7
		4	—2,9	30,1
		5	—1,8	24,7
		6	—2,5	28,1
		7	—2,1	26,1
		8	—1,9	25,2

Район, стратиграфия	№ образца Боуэна	Номера слоев	Исправленные δO^{18}, ‰	Температура, °С
Аргентина, титон	40	1 (от внешнего края)	—2,0	25,7
		2	—2,1	26,1
		3	—2,1	26,1
		4	—2,2	26,6
		5	—2,1	26,1
		6	—1,7	24,2
		7	—1,8	24,7
		8	—1,9	25,2
		9	—1,8	24,7
		10	—1,6	23,7
		11	—1,9	25,2
		12	—2,4	27,6
Индия, кимеридж	42	1 (от внешнего края)	—0,2	17,4
		2	—0,0	16,5
		3	—0,4	18,2
		4	—0,5	18,6
		5	—0,6	19,1
		6	—0,4	18,2
		7	—0,3	17,8
		8	—0,4	18,2
		9	—0,5	18,6
		10	—0,1	16,9
		11	—0,8	20,0
		12	—0,7	19,5
		13	—0,6	19,1
		14	—0,4	18,2
		15	—0,5	18,6
		16	—0,1	16,9
		17	—0,5	18,6
		18	—0,3	17,8
		19	—0,5	18,6
		20	0,0	16,5
Англия, оксфорд	52	1 (от внешнего края)	—1,0	20,9
		2	—1,1	21,4
		3	—1,2	21,9
		4	—1,3	22,3
		5	—0,8	20,0
		6	—0,7	19,5
		7	—1,0	20,9
		8	—1,3	22,3
Франция, байос	54	1 (от внешнего края)	—0,6	19,1
		2	—0,4	18,2
		3	—0,6	19,1
		4	—0,3	17,8
		5	—0,5	18,6
		6	—0,4	18,2
		7	—0,5	18,6
		8	—0,2	17,4
		9	—0,3	17,8

Район, стратиграфия	№ образца Боуэна	Номера слоев	Исправленные δO^{18}, ‰	Температура, °С
Франция, байос	54	10	—0,5	18,6
		11	—0,4	18,2
		12	—0,5	18,6
	57	1 (от внешнего края)	—1,3	22,3
		2	—1,1	21,4
		3	—0,5	18,6
		4	—1,0	20,9
		5	—0,5	18,6
		6	—0,7	19,5
		7	0,0	16,5
		8	—0,3	17,8
		9	—0,1	16,9
		10	—0,7	19,5
		11	—0,5	18,6
		12	—1,6	23,9
Франция, бат	58	1 (от внешнего края)	—0,9	20,5
		2	—1,0	20,9
		3	—0,5	18,6
		4	0,0	16,5
		5	—0,1	16,9
		6	—0,2	17,4
		7	—0,1	16,9
		8	—1,2	21,9
Швейцария, оксфорд	81	1 (от внешнего края)	—1,8	24,7
		2	—1,1	21,4
		3	—1,7	24,2
		4	—1,3	22,3
		5	—0,8	20,0
		6	—1,2	21,9
		7	—1,4	22,8
Аляска, келловей	82	1 (от внешнего края)	—0,3	17,8
		2	0,0	16,5
		3	+0,2	15,6
		4	0,0	16,5
		5	0,0	16,5
		6	—0,2	17,4
		7	0,0	16,5
		8	+0,1	16,1
		9	—0,4	18,2
		10	—0,4	18,2
		11	—0,1	16,9
		12	+0,1	16,1

Район, стратиграфия	№ образца Боузна	Номера слоев	Исправленные δO^{18}, ‰	Температура, °С
США, келловей	93	1 (от внешнего края)	—4,6	39,2
		2	—3,5	33,3
		3	—1,7	24,2
		4	—1,5	23,3
		5	—2,1	26,1
		6	—0,8	20,0
		7	—0,9	20,5
		8	—1,1	21,4
		9	—1,7	24,2
		10	—3,1	31,2

Все приведенные в табл. XXV значения δO^{18} относятся к чикагскому стандарту PDB-1, однако действительные измерения на масс-спектрометре были проведены с помощью вторичного стандарта Скай.

Образец № 93, по-видимому, претерпел значительное изменение как в центре, так и на периферии, — такой вывод может быть сделан на основании очень высоких температур, полученных по этим двум участкам ростра. Ясно, что наружная сторона легко доступна для грунтовых вод и мог происходить обмен между кислородом этих вод и кислородом карбоната. Осевая часть ростра является наиболее ослабленной, и поэтому всегда есть возможность проникновения таких вод вдоль апикальной линии. В табл. XIX, основанной на вышеприведенных результатах, сезонные колебания температуры, зарегистрированной по образцу № 93, оказались равными 13,3° С; явно неприемлемое значение 39,2° С отброшено. Не принимаются во внимание также и данные по другому образцу № 38, а выводы относительно равномерности климатических условий в юрский период сделаны по остальным образцам.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

ОТЛОЖЕНИЯ АПТСКОГО ЯРУСА В РАЙОНЕ ДЕВОЛЮЙ

Ранее утверждалось, что в этом районе Франции не существует отложений аптского яруса. Следует пояснить, что это приложение относится только к слоям, возраст которых является несомненно аптским. В действительности же имеются некоторые доказательства присутствия аптских отложений в районе Деволюй, хотя данные, лежащие в основе этого заключения, нельзя считать достаточно убедительными и окончательными. Отмеченные ранее климатические тенденции в мезозое, вероятно, как упоминалось выше, имели глобальное распространение. Если это справедливо, мы могли бы использовать климатические тенденции для определения стратиграфического положения некоторых ископаемых в тех случаях, когда мы располагаем информацией о возможных изменениях содержания O^{18} в окружающих водах, достаточной для различения истинных температурных изменений и кажущихся обусловленными, например, поступлением пресных вод соседних континентальных массивов.

В районе Деволюя имеются субургонские слои, представляющие, по мнению более ранних исследователей, ургонскую фацию Веркора (расположенную приблизительно в 50 *км* к северо-западу от Деволюя). Поэтому, например, Лори [Lory, 1898] отнес к аптскому ярусу самую верхнюю часть субургонского карниза Деволюя на том основании, что в Веркоре встречаются барремские и несомненно аптские отложения. Более ранними исследованиями Боуэна и Фонте [Bowen, Fontes, 1963] в Ла-Клюз (Деволюй) установлено отсутствие отложений аптского яруса (если они и имеются, то мощности их чрезвычайно незначительны). Этот вывод получен на основании как палеотемпературных, так и микропалеонтологических исследований. Мы пришли к выводу, что, вероятнее всего, отложения альба несогласно перекрывают барремские. Согласно палеогеографическим представлениям, в аптском веке территорию от Веркора до Деволюя частично покрывало мелкое море (обусловившее наличие аптских осадочных отложений в Веркоре), а в этом море имелось несколько островов (что объясняет отсутствие аптских отложений в Ла-Клюз). Эти частичные поднятия суши в конце барремского века особенно хорошо могут быть изучены в районе Деволюй. Это было доказано дальнейшими работами в другой части района, а именно, в Коль-дез-Эгюй (приблизительно в 10 *км* к северо-западу от Ла-Клюз). Здесь отмечается развитие синклинали с вертикальными крыльями, представленными ургонскими отложениями, и ядром, сложенным черными мергелями, содержащими характерные черные белемниты. По мнению Лори, эти слои охватывают как аптские, так и альбские отложения. В табл. XXVI приведены подробные сведения о содержании изотопа кислорода O^{18} в образцах из этих слоев. Эти измерения были получены с помощью 6-дюймового 60° масс-спектрометра типа Нира в Сорбонне (Париж).

ТАБЛИЦА XXVI

Содержание O^{18} в образцах из Коль-дез-Эгюй

Номер образца	δ O^{18}, отнесенное к Чикагскому стандарту PDB-1, %	δ Среднее O^{18}	Температура, °C
1	—2,6; —2,6; —2,74	—2,64	28,8
2	—0,56; —0,57	—0,56	19,0
3	—1,01; —1,04; —1,05	—1,03	21,1
4	—1,31; —1,48	—1,39	22,7
5	—1,44; —1,44; —1,45	—1,44	23,0
6	—1,43; —1,47	—1,45	23,0

Предполагается, что здесь был остров, береговая линия которого проходила между Коль-дез-Эгюй и Ла-Клюз, и поэтому возможно, что с острова сюда поступала пресная вода, смешивавшаяся с местной морской водой и вызывавшая смещение изотопного состава последней в направлении отрицательных значений. Однако автор хотел бы указать на возможность существования дренажа острова в каком-то ином направлении, в результате чего равновесие изотопов кислорода в местном море не подвергалось бы существенному воздействию. В этом случае вышеприведенные отсчеты попадают в две различные группы — образец 1 и образцы 2—6. На основании общих климатических тенденций и имеющихся у нас сведений о температурах, полученных по ископаемым этих возрастов в других частях Франции и в остальной части Европы, первый образец можно было считать альбским, а последние (2—6) — аптскими. Гипотетический характер этого вывода ясен, однако последний заслуживает упоминания, так как при всех известных факторах общие климатические тенденции должны были повсеместно оказывать воздействие на температуру воды, что находило отражение в организмах, обитавших в морях и образовывавших карбонатные раковины неорганическим путем.

Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря, ч. III. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, стр. 9—273, 1944.

Найдин Д. П., Тейс Р. В., Чупахин М. С. Определение климатических условий некоторых районов СССР в верхнемеловую эпоху методом изотопной палеотермометрии. Геохимия, № 8, 1956.

Найдин Д. П. Определение климатических условий прошлых геологических периодов методом изотопной палеотермометрии. Сов. геол., № 7, 1958.

Найдин Д. П., Тейс Р. В., Чупахин М. С. Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода органогенного кальцита. БМОИП, № 6, 1957.

Найдин Д. П. и др. О стандарте для определения палеотемператур по изотопному составу кислорода органогенного кальцита. Геохимия, № 2, 1964.

Найдин Д. П., Тейс Р. В., Задорожный И. К. Некоторые новые данные о температурах маастрихтских бассейнов Русской платформы и сопредельных областей по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов. Геохимия, № 10, 1964.

Синицын В. М. Введение в палеоклиматологию. Недра, 1967.

Тейс Р. В., Чупахин М. С., Найдин Д. П. Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода в кальците раковин некоторых меловых ископаемых Крыма. Геохимия, № 4, 1957.

Чердынцев В. В. и др. Колебания изотопного состава природного урана. Тр. 9-й сессии Комиссии по опред. абсолют. возр. геол. форм. М.—Л, 1961.

Aston F. M. 1920. The constitution of atmospherie neon. Phil. mag., 39; 449.

Ager D. V. 1963. Principles of paleoecology. McGraw-Hill, N. Y., 371 pp.

Almodovar I. 1964. Thorium isotopes method for dating marine sediments. Thesis, Carnegie inst. of technol., Pittsburgh, Pa.—U. S. At. Energy Comm., NYO—8919.

Arkell W. J. 1956. Jurassic geology of the World. Oliver and Boyd, L., 681 pp.

Armstrong W. D., Schubert J. 1947. Exchange of carbon dioxide between barium carbonate and the atmosphere. Sci., 106; 403.

Arnold J. R. 1956. Beryllium-10 produced cosmic rays. Sci., 124; 584—585.

Arrhenius G. 1952. Sediment cores from the East Pacific. Rept. Swed. deep-sea exped. 5 (1); 1—199.

Aston F. W. 1919. A positive ray spectrograph. Phil. mag., 39; 449.

Baertschi P. Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks. Nature, 166; 112—113.

Bandy O. L. 1960. Planktonic foraminiferal criteria for paleoclimatic zonation. Sci. rept. Tohoku univ., 2nd ser., Geol., spec., vol. 4 (Hanzawa mem. vol.), 1—8.

Barnard G. P. 1952. Modern mass spectrography. Inst. physics and Phys. soc., L., 324 pp.

Blackett P. M. S. 1961. Comparison of ancient climates with the ancient latitute deduced from rock magnetic measurements. Proc. Roy. soc. (L.), ser. A, 263; 1—30.

Bleakney W. 1932. The ionization potential of molecular hydrogen. Phys. rev., 38; 496—501.

Boden B. P. 1952. Natural conservation of insular plankton. Nature, 169; 697—701.

Bowen H. J. M. 1956. Strontium and barium in sea-water and marine organisms. J. Marine biol. Assoc. U. K., 35; 451—460.

Bowen R. 1961a. Paleotemperature analyses of mesozoic Belemnoidea from Germany and Poland. J. Geol., 69; 75—83.

Bowen R. 1961b. Paleotemperature analyses of Mesozoic Belemoidea from Australia and New Guinea. Bull. Geol. soc. Am., 72; 769—774.
Bowen R. 1961c. Paleotemperature analyses of Belemnoidea and Jurassic paleoclimatology. J. Geol., 69; 309—320.
Bowen R. 1961d. Oxygen isotope paleotemperature analyses of Mesozoic Belemnoidea from Europe, India and Japan. J. Paleontol. 35; 1077—1084.
Bowen R. 1962. Paleotemperature analyses of Jurassic Belemnoidea from East Greenland. Experientia, 18; 438—441.
Bowen R. 1963a. Measurement of paleotemperatures of the Upper Aptian of Mozambique, Africa and Middle Cretaceous paleoclimatology. Am. j. sci., 261; 566—570.
Bowen R. 1963b. O^{18}/O^{16} paleotemperature measurements on Mesozoic Belemnoidea from Neuquen and Santa Cruz provinces, Argentina. J. paleontol., 37; 714—718.
Bowen R. 1963c. Oxygen isotope paleotemperature measurements on Lower Jurassic Belemnoidea from Bamberg (Bavaria), Germany. Experientia, 19; 401—403.
Bowen R. 1964a. Faunal realms in Jurassic and Cretaceous Belemnites. Geol. Mag., 101; 374—376.
Bowen R. Oxygen isotope paleotemperature measurements on Mesozoic Belemnoidea and their importance in paleoclimatic studies. In: U. Colombo (editor), Adv. in organic geochem. Pergamon. Oxford, 1964b, pp. 1—13.
Bowen R. 1966. The oxygen isotope composition of a fauna of Spisula solidissima from the northwestern Atlantic. In press.
Bowen R., Fontes J. C. 1963. Paleotemperatures indiquées par l'analuse isotopique de fossiles du Cretacé inferieur des Hautes Alpes (France). Experientia, 19; 268—275.
Bowen R., Fritz P. 1963. Oxygen isotope paleotemperature analyses of Lower Middle Jurassic fossils from Pliensbach, Württemberg. Experientia, 19; 461—470.
Braitsch O. 1964. The temperature of evaporite formation. In: A. E. M. Nairn (editor). Problems in palaeoclimat., Intersci., N. Y., pp. 479—490.
Brongersma-Sanders M. 1957. Mass mortality in the oceans. Geol. soc. am., mem. 67 (1); 941—1010.
Brooks C. E. P. 1949. Climate through the Ages. Ernest Benn, L., 395 pp.
Brouwer D., Van Woerkom A. J. 1950. The secular variations of the orbital elements of the principal planets. Astron. papers Am. ephem., 13 (2); 81.
Bruckner V. 1955. The mantle-rock («laterite») of the Gold Coast and its origin. Geol. Rundschau, 43; 307—327.
Chave H. E. 1954. Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. J. Marine biol. Assoc. U. K., 35; 451—460.
Cherdyntsev V. V. и др. 1961. Isotopes of uranium natural conditions. 2. Isotopic composition of uranium in minerals. Geochim., 13; 840—843.
Clayton R. N. 1961. Oxygen isotope fractionation between calcium-carbonate and water. J. Chem. phys., 34; 724—726.
Clayton R. N., Epstein S. 1961. The use of oxygen isotopes in high-temperature geological thermometry. J. Geol., 69; 447—452.
Clayton R. N., Mayeda T. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim., cosmochim. Acta, 27; 43—52.
Glegg J. A., Radakrishnamurty C., Sahasrabudhe P. W. 1958. Remanent magnetism of the Rajmahal traps of northeastern India. Nature, 181; 830.
Colbert E. H. 1953. The record of climatic changes as revealed by vertebrate paleontology. In: H. Shapley (editor), Climatic change. Harvard univ. Press, Cambridge, Mass., pp. 249—271.
Coleman P. J. 1957. Australian Dept. Natl. develop., Bull., 40.
Compston W. 1960. The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. Geochim., cosmochim. Acta, 18; 1—22.

Cowles R. B. 1945. Heat-induced sterility and its possible bearing on evolution. Am. naturalist, 79; 160—175.
Cox A., Doell R. R. 1960. Review of paleomagnetism. Bull. Geol. soc. Am., 71; 647—768.
Craig G. Y. 1964. An ecological approach to the study of fossil marine invertebrates. In: A. E. M. Nairn (editor). Probl. in palaeoclimat. Intersci. N. Y., pp. 583—590.
Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Acta, 12; 133—149.
Craig H. 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Sci., 133; 1833—1834.
Craig H., Boato G. 1955. Isotopes. Ann. rev. phys. Chem., 6; 403—432.
Crowell J. C. 1964. Climatic significance of sedimentary deposits containing dispersed megaclasts. In: A. E. M. Nairn (editor). Probl. in palaeoclimatol. Intersci., N. Y., pp. 86—99.
Curie P. 1889. Recherches sur le pouvoir inducteur specifique et le conductibilité des corps crystallisés. Ann. Chem. phys., 17; 385.
Dacqué E. 1915. Grundlagen und Methoden der Paläogeographie. Fischer, Jena, pp. 423—426.
Dansgaard W. 1961. The isotopic composition of natural waters with special reference to the Greenland ice cap. Medd. GrØnland, 165 (2); 1—120.
Degens E. T., Epstein S. 1962. Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting carbonates, cherts and dolomites. Bull. Am. assoc. petrol. geol., 46; 534—542.
Dempster A. J. 1918. A new method of positive ray analysis. Phys. rev., 11; 316—325.
De Terra H. 1946. Publ. Inst. geol. biol., 6; 1.
Dole M., Slobod R. L. 1940. Isotopic composition of oxygen in carbonate rocks and iron oxide ores. J. Am. chem. soc., 62; 471—479.
Dorman F. H., Gill E. D. 1959. Oxygen isotope palaeotemperature measurements on Australian fossils. Proc. Roy. soc., Victoria, 71; 73—98.
Dorsey E. 1917. The habitat of Belemnitella americana and mucronata. Conf. Geograph. Repr., Johns Hopkins univ., Circ., pp. 107—129.
Dubois E. 1895. The climates of the geological past and their relation to the evolution of the Sun. Swan Sonnenschein, L.
Emiliani C. 1950. Introduction to a method for determining the physical characters of fossil environments. J. Paleontol., 24; 485—491.
Emiliani C. 1953. Oxygen isotopes and paleotemperature determinations. Congr. intern. Quaternaire, 4-e, Rome—Pisa, Actes; 831.
Emiliani C. 1954a. Depth habitats of some species of pelagic Foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios. Am. j. sci., 252; 149—158.
Emiliani C. 1954b. Temperatures of pacific bottom waters and polar superficial waters during the Tertiary. Sci., 119; 853—856.
Emiliani C. 1955a. Pleistocene temperatures. J. Geol., 63; 538—578.
Emiliani C. 1955b. Pleistocene temperature variations in the Mediterranean. Quaternaria, 2; 87—98.
Emiliani C. 1956a. Oligocene and miocene temperatures of the equatorial and subtropical Atlantic Ocean. J. Geol., 64; 281—288.
Emiliani C. 1956b. Note on absolute chronology of human evolution. Sci., 123; 924—926.
Emiliani C. 1957a. Temperature and age analysis of deep sea cores. Sci., 125; 383—387.
Emiliani C. 1957b. Glaciations and their causes. Proc. Conf. Rec., res., climatol., Scripps inst. oceanog., 1957, pp. 36—42.
Emiliani C. 1958a. Paleotemperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations. J. Geol., 66; 264—275.
Emiliani C. 1958b. Ancient temperatures. Sci. Am., 199; 54—63.
Emiliani C. 1960. Dating human evolution. In: S. Tax (editor). Evolution after Darwin. Univ. Chicago, Press, Chicago, III, 2; 58—66.

Emiliani C. 1961a. The temperature decrease of surface seawater in high latitudes and of abyssal-hadal water in open oceanic basins during the past 75 million years. Deep-sea res., 8; 144—147.

Emiliani C. 1961b. Cenozoic climatic changes as indicated by the stratigraphy and chronology of deep-sea cores of Globigerinaooze facies. Ann. N. Y. Acad. sci., 95 (1); 521—536.

Emiliani C. 1964. Paleotemperature analyses of the Caribbean cores A 254-BR-C and CP-28. Bull. Geol. soc. Am., 75; 129—144.

Emiliani C., Edwards G. 1953. Tertiary ocean bottom temperatures. Nature, 171; 887—889.

Emiliani C., Epstein S. 1953. Temperature variations in the Lower Pleistocene of southern California. J. Geol., 61; 171—181.

Emiliani C., Geiss J. 1959. On glaciations and their causes. Geol. Rundschau, 46; 576—601.

Emiliani C., Mayeda T. 1961. Carbonate and oxygen isotopic analysis of core 241 A. J. Geol., 69; 729—732.

Emiliani C., Mayeda T. 1964. Oxygen isotopic analysis of some molluscan shells from fossil littoral deposits of Pleistocene age. Am. j. sci., 262; 107—113.

Emiliani C., Gianotti A., Mayeda T. 1961a. Analisi isotopica dei foraminiferi Siciliani delle Argille di Ficarazzi, Palermo. Quaternaria, 5; 135—141.

Emiliani C., Mayeda T., Selli R. 1961b. Paleotemperature analysis of the Plio-Pleistocene section at Le Castella, Calabria, southern Italy. Bull. Geol. soc. Am., 72; 679—688.

Emiliani и др. 1964. Paleotemperature analysis of fossil shells of marine molluscs (food refuse) from the Arene Candide Cave, Italy and the Hana Fteah Cave, Cyrenaica. In: H. Craig, S. L. Miller, J. G. Wasserburg (editors). Isotopic and cosmic chemistry. North-Holland, Amsterdam, pp. 133—156.

Engel A. E. J., Clayton R. N., Epstein S. 1958. Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone and its hydrothermal and metamorphic phases. J. Geol., 66, 374.

Epstein S. 1951. A mass spectrometer for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Natl. bur. std. (U. S.), Circ., 522 (CA 47, 1034); 133—139.

Epstein S., Lowenstam H. A. 1953. Temperature-shell growth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal-water biota from Bermuda. J. Geol., 61; 424—438.

Epstein S., Mayeda T. 1953. Variations in O^{18} content of waters from natural sources. Geochim. cosmochim. Acta, 27 (4); 213—224.

Epstein S., Sharp R. P. 1959. Oxygen isotope variations in the Malspina and Saskatchewan glaciers. J. Geol., 67; 88—102.

Epstein S. и др. 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. soc. Am., 62; 417—426.

Epstein S. и др. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. soc. Am., 64; 1315—1326.

Epstein S., Graf D. L., Degens E. T. 1964. Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In: H. Graig, S. L. Miller, G. J. Wasserburg (editors). Isotopic and cosmic chemistry. North-Holland, Amsterdam, pp. 169—180.

Erhart H. 1956. Biostasie et Rhexistasie. Masson, Paris, 90 pp.

Ericson D. B. и др. 1961. Atlantic deep sea cores. Bull. Geol. soc. Am., 72; 193—286.

Ericson D. B., Ewing M., Wollin G. 1963. Pliocene-Pleistocene boundary in deep sea sediments. Sci., 139; 727—737.

Fairbridge R. W. 1964. The importance of limestone and its Ca/Mg content to paleoclimatology. In: A. E. M. Nairn (editor). Problems in Palaeoclimatology. Intersci., N. Y., pp. 431—477.

Flint R. F. 1957. Glacial and Pleistocene geology, Wiley. N. Y., 553 pp.

Friedman I., 1953. Deuterium content of natural waters and other substances. Geochim., cosmochim., Acta, 4; 89—103.

Fritz P. 1965. O^{18}/O^{16} — Isotopenanalysen und Paläotemperaturbestimmungen an Belemniten aus dem Schwäbischen Jura. In press.
Gast P. W. 1955. Abundance of Sr^{87} during geological time Bull. Geol. soc. Am., 66; 1449—1454.
Gignoux M. 1955. Stratigraphic. geology. Freeman, San Francisco, Calif., 682 pp.
Goel P. S. и др. 1957. The beryllium-10 concentration in deep sea sediments. Deep-sea res., 4; 202—210.
Goldberg E. D., Koide M. 1962. Geochronological study of deep-sea sediments by the ionium-thorium method. Geochim., cosmochim., Acta, 26; 417—450.
Goldsmith J. R., Graf D. L. 1955. The occurrence of magnesian calcites in nature. Geochim., cosmochim. Acta, 7; 212—230.
Goldstein E. 1886. Über ein noch nichtuntersuchte Strahlungsform an der inducierter Entladungen. Sitzber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss., 39; 691—699.
Gonfiantini R. 1960. Untitled research contribution. In: F. L. Mohler (editor). Isotopic abundance ratios, reported for reference samples stocked by National bureau of standards — Natl. bur. std. (U. S.), Tech. note, 51; 5, 13.
Gonfiantini R., Longinelli A. 1962. Oxygen isotopic composition of fogs and rains from the North Atlantic. Experientia, 18; 222—226.
Gregoire Ch., Duchateau Gh., Florkin M. 1955. La trame protidique des naces et des perles. Ann. Inst. oceanog. (Paris), 31; 1—36.
Hallam A., O'Hara M. J. 1962. Aragonitic fossils in the Lower Carboniferous of Scotland. Nature, 195; 273—274.
Hare P. E. 1961. Variations in the composition of the organic matrix of some modern calcareous shells. Abstracts. Ann. meet. Geol. soc. Am., Cincinnati, 1961, Program, pp. 191—192.
Hare P. E. 1963. Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of Mytilus californianus. Sci., 139; 216—217.
Hibbert F. H. 1962. An analysis of the earth's magnetic pole in the geological past. Geophys. j., 6; 221.
Hipple J. A. 1942. Proc. papers Roy. soc., Tasmania, 90; 157.
Holmes A. 1960. A geological time scale. Trans. Edinburgh geol. soc., 17; 183—216.
Holz H. W. 1960. Geologie der Höhlen von Ründerroth und Wiehl. Decheniana, 113.
Hooke R. 1674—1679. Lectiones Cutlerianae. John Martyn, L.
Hutton J. 1795. Theory of the Earth. Edinburgh.
Imlay R. W. 1957. Molluscs of the Jurassic. Geol. soc. Am., mem. 67; 469—504.
Irving E. 1956. Papers proc. Roy. soc., Tasmania, 90; 157.
Irving E., Green R. 1957. The palaeomagnetism of the Caenozoic basalts of Victoria. Month. not. Roy. astron. soc., geophys. Suppl., 7; 347—359.
Jeletsky J. A. 1948. Zur Kenntnis der Oberkreide der Dnjepr—Donetz—Senke und zum Vergleich der russischen borealen Oberkreide mit derjenigen Polens und Nordwesteuropas. Geol. Fören. Stockholm Förh., 70 (4, 455); 583—602.
Jeletsky J. A 1950. Actinocamax from the Upper Cretaceous of Manitoba. Can., Dept. mines tech. surv., Geol. surv. can., Geol. surv., bull., 15; 21—24.
Jeletsky J. A. 1951. Die Stratigraphie und Belemniten-Fauna des Obercampan und Maastricht Westfalens, Nordwestdeutschlands und Dänemarks sowie einige allgemeine Gliederungs — Probleme der jüngeren borealen Oberkreide Eurasiens. Geol. Jahrb., Beih., 1.
Joffe A. 1923. Elektizitätsdurchgang durch Krystalle. Ann. Physik, 72; 461.
Keith M. L., Weber J. N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim., cosmochim., Acta, 28; 1787—1816.
Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and freshwater environments. Geochim., cosmochim. Acta, 28; 1757—1786.

Kobayashi T. 1935. Contribution to the Jurassic Torinosu series of Japan. Japan, J. Geol., geography, Trans., 12; 59—91.

Kobayashi T., Shikama T. 1961. Paleoclimates of east Asia. In: A. E. M. Nairn (editor). Descript. paleoclimatol. Intersci. N. Y., pp. 292—306.

Kulp J. L., Turekian K. K., Boyd D. W. 1952. Strontium content of limestones and fossils. Bull. Geol. soc. Am., 63; 701—716.

Lal D. 1963. On the investigation of geological processes using cosmic ray produced radioactivity. In: Earth sci. and meteorit. Wiley, N. Y., pp. 115—142.

Lamb H. H. 1964. The role of atmosphere and oceans in relation to climatic changes and the growth of ice sheets on land. In: A. E. M. Nairn (editor). Probl. in palaeoclimatol. Intersci. N. Y., pp. 332—348.

Longinelli A. 1965. Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. Nature, 207 (4998): 716—719.

Longinelli A., Togliatti V. 1962. Composizione isotopica dell'ossigeno di una faun a aechinidi dell'Atlantico nord-occidentale. Atti Soc. Toscana sci. nat. Pisa, proc. Verbali mem., ser. A, 2; 1—8.

Longinelli A., Tongiorgi E. 1964. Oxygen isotope composition of some right and left coiled Foraminifera. Sci., 144; 1004—1005.

Longinelli A., Tongiorgi E., Trevisan L. 1961. Oxygen isotopic composition of some Pelecypoda from two Calabrian faunas. Bull. Soc. paleontol. Ital., 1, 2; 52—57.

Lory P. 1898. Tectonique de la région Dévoluy. Bull. Soc. géol. France, 3 (26); 335.

Lowenstam H. A. 1954a. Factors affecting the aragonite — calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms. J. Geol., 62; 284—322.

Lowenstam H. A. 1954b. Systematic, paleoecologic and evolutionary aspects of skeletal building materials. In: Status of Invertebrate Paleontology-Bull. Mus. Comp. zool. Harvard coll., 112; 287—317.

Lowenstam H. A. 1954c. Environmental relations of modifications composition of certain carbonate secreting marine invertebrates. Proc. Natl. acad. sci., US, 40; 39—48.

Lowenstam H. A. 1955. Aragonite needles secreted by algae and some sedimentary implications. J. Sediment. petrol., 25; 270—272.

Lowenstam H. A. 1960. Paleoecology (geochemical aspects). In: McGraw-Hill Encyclopedia of Sci. and Technol. McGraw-Hill, N. Y., pp. 516—518.

Lowenstam H. A. 1961. Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil Brachiopods and their bearing on the history of the oceans. J. Geol., 69; 241—260.

Lowenstam H. A. 1963. Biologic problems relating to the composition and diagenesis of sediments. In: T. W. Donnelly (editor). The Earth sci., Probl. and Progr. in Current Res. Univ. Chicago Press, Chicago, III, pp. 137—195.

Lowenstam H. A. 1964a. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. In: H. Craig, S. L.,Miller and G. J. Wasserburg (editors). Isotopic and cosmic chemistry. North-Holland, Amsterdam, pp. 114—132.

Lowenstam H. A. 1964b. Palaeotemperatures of the Permian and Cretaceous periods. In: A. E. M. Nairn (editor), Probl. in palaeoclimatol. Intersci., N. Y., pp. 227—248.

Lowenstam H. A., Epstein S. 1954. Paleotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope method. J. Geol., 62; 207—248.

Lowenstam H. A., Epstein S. 1959. Cretaceous paleotemperatures as determined by the oxygen isotope method, their relations to and the nature of rudistid reefs. Intern. geol. congr., 20th, Mexico, 1956, Symp. Cretaceous, pp. 65—76.

McGrea J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. phys., 18; 849—857.

McKinney C. R. и др. 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Rev. Sci. inst., 21; 724—730.

Miki S. 1948. Mining Geol. (Tokyo), 2; 105.
Milankovitch M. 1920. Theorie mathématique des Phénomènes thermiques Produits par la Radiation solaire. Gauthier — Villars, Paris.
Milankovitch M. 1930. Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie der Klimatologie. Borntraeger, Berlin, 1 (A); 176 pp.
Milankovitch M. 1938. Astronomische Mittel zur Erforschung der erdgeschichtlichen Klimate. In: Handbuch der Geophysik. Borntraeger, Berlin, 9; 591—698.
Moore G. W. 1956. Aragonite speleotherms as indicators of paleotemperature. Am. J. sci., 254; 746.
Moore W. S., Sackett W. M. 1964. Residence times of protactinium and thorium in sea water. Ann. meet. Am. geophys. union, 45th, Washington, D. C., Abstr., p. 119.
Moore R. C., Lalicker C. G., Fischer A. G. 1952. Invertebrate Fossils. McGraw-Hill, N. Y., 765 pp.
Naef A. 1922. Die Fossilen Tintenfische. Fischer, Jena, 322 pp.
Naidin D. P., Teis R. V., Chupakhin M. A. 1956. The Cretaceous Crimean fauna. Geochim. 8; 752.
Nairn A. E. M. 1960. Paleomagnetic results from Europe. J. Geol., 68; 285—306.
Nayudu Y. R. 1964. Carbonate deposits and paleoclimatic implications in the northeast Pacific Ocean. Sci., 146; 515—517.
Nier A. O. 1940. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. Rev. Sci. Inst., 11; 212—216.
Nier A. O. 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. Rev. Sci. Inst., 18; 398—411.
Nier A. O., Gulbranson E. A. 1939. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. J. Am. chem. soc., 61; 697—698.
Nier A. O., Ney E. P., Inghram M. G. 1947. A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. Rev. Sci. inst., 18; 294—297.
Odum H. T. 1951. The stability of the world strontium cycle. Sci., 114; 407—411.
Odum H. T. 1957. Biogeochemical deposition of strontium. Inst. marine sci., 4; 38—114.
O'Neil J. R., Clayton R. N. 1964. Oxygen isotope geothermometry. In: H. Craig, S. L. Miller and G. J. Wasserburg (editors). Isotopic and cosmic chemistry, North-Holland. Amsterdam, pp. 157—168.
Opdyke N. D., Runcorn S. K. 1960. Wind direction in the western U. S. in the Late Paleozoic. Bull. Geol. soc. Am., 71; 959—972.
Piggot C. S., Urry W. D. 1942. Radioactivity of ocean sediments. Am. J. sci., 240; 1—12.
Reynolds Jr., R. C. 1965. Concentration of boron in Precambrian seas. Geochim., cosmochim. Acta, 29; 1—16.
Rosholt J. N. и др. 1961. Absolute dating of deep sea cores by the Pa^{231}/Th^{230} method. J. Geol., 69; 162—185.
Rosholt J. N. и др. 1962. Pa^{231}/Th^{230} dating and O^{18}/O^{16} temperature analysis of core A254-BR-C. J. Geophys. res., 67; 2907—2911.
Rosholt J. N. и др. 1963. Absolute dating of deep sea cores by the Pa^{231}/Th^{230} method: a reply. J. Geol., 71; 810.
Rubin M., Suess H. 1955. US geol. surv. radiocarbon dates, II, Sci., 121; 481—488.
Runcorn S. K. 1956. Paleomagnetic comparisons between Europe and North America. Proc. Geol. assoc. Can., 8; 77—85.
Runcorn S. K. 1962. Continental drift. Acad. Press, L., 352 pp.
Runcorn S. K. 1964. A growing core and a convecting mantle. In: H. Craig, S. L. Miller and G. J. Wasserburg (editors). Isotopic and cosmic chemistry. North-Holland. Amsterdam, pp. 321—340.
Sackett W. M. 1960. Protactinium-231 content of ocean water and sediments. Sci., 132; 1761—1762.

Sackett W. M., Potratz H. A. 1958. Thorium content of ocean water. Sci., 128; 204—205.
Sarma T. P. 1964. Dating of marine sediments by Ionium and Protactinium methods. Thesis. Carnegie inst. technol., Pittsburgh, Pa.
Schott W. 1935. Die Foraminiferen in dem aequatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. Deut. Atlantische Expedition «Meteor», 1925—1927, Wiss. Ergeb., 3(3); 43—134.
Schwarzbach M. 1961. The climatic history of Europe and North America. In: A. E. M. Nairn (editor). Descriptive paleoclimatol. Intersci. N. Y., pp. 255—291.
Schwarzbach M. 1963. Climates of the Past. Van Nostrand. N. Y., 328 pp.
Shepard F. L. 1948. Evidence of world-wide submergence. J. Marine res. (Sears found. marine res.), 7(3); 661—678.
Shepard F. L. 1952. Composite origin of submarine canyons. J. Geol., 60; 84—96.
Shikama T. 1952. Sci. rept. Yokohama natl. univ., sect., II, 1; 29.
Silverman S. R. 1951. The isotope geology of oxygen. Geochim., cosmochim. Acta. 4; 26.
Smythe W. R. 1926. A velocity filter for electrons and ions. Phys. rev., 28; 1275.
Soddy F. 1912. Chemistry of the Radioactive Elements, L.
Stehli F. G. 1957. Possible permian climatic zonation and its implications. Am. j. sci., 255; 607.
Stevens G. 1963. Faunal realms in Jurassic and Cretaceous Belemnites. Geol. mag., 100; 481—497.
Studier M. H. и др. 1962. The use of J^{129} as an isotopic tracer and its determination along with normal J^{127} by neutron activation. The isolation of iodine from a variety of materials. J. Inorg. nucl. chem., 24; 755—761.
Taylor A. P., Epstein S. 1962. Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Bull. Geol. soc. Am., 73; 461—480.
Teichert C. 1964. Some biological and palaeogeographical factors in the evaluation of ancient climates. In: A. E. M. Nairn (editor). Probl. in palaeoclimatol., Intersci. N. Y., pp. 597—600.
Teilhard de Chardin P. 1941. Publ. Inst. Geol. Biol., 8 : 1.
Teis R. V., Chupakhin M. A., Naidin D. P. 1957. Determination of paleotemperatures from the isotopic composition of oxygen in calcite of certain Cretaceous fossil shells from Crimea. Geochimiya, 9; 323—329.
Termier H., Termier G. 1952. Histoire géologique de la Biosphère. Masson, Paris, 672 pp.
Thompson T. G., Chow T. J. 1955. The strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms. Deep-sea res., suppl., 3; 20—29.
Thomson J. J. 1897. Cathode rays. Phil. mag., 44; 293—316.
Thomson J. J. 1912a. Further experiments on positive rays. Phill. mag., 24; 209—253.
Thomson J. J. 1912b. Multiply charged atoms. Phil. mag., 24; 668—672.
Thorley N. 1961. The application of geophysics to paleoclimatology. In: A. E. M. Nairn (editor). Descript. paleoclimatol. Intersci. N. Y., pp. 156—170.
Thurber D. L. 1962. Anomalous U^{234}/U^{238} in nature. J. Geophys. res., 67; 4518—4520.
Thurber D. L. 1963. Natural variations in the ratio of U^{234}/U^{238}. In: Radioactive dating. International atom. energy author., Vienna, pp. 113—120.
Tudge A. P. 1960. A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate, its use in the measurement of paleotemperatures. Geochim., cosmochim. Acta, 28; 1479—1496.
Turekian K. K., Armstrong H. L. 1960. Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite-aragonite ratios of some redent Molluscan shells. J. Marine res. (Sears found. marine res.), 18; 133—151.

Turekian K. K., Kulp J. L. 1956. The geochemistry of strontium Geochim., cosmochim. Acta, 10; 245—296.

Urey H. C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. soc., 1947, 562—581.

Urey H. C. 1948. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. Sci., 108; 289—496.

Urey H. C., Griff. L. J. 1935. Isotopic exchange equilibria. J. Am. chem. soc. 57; 321—327.

Turekian K. K. 1964. The marine geochemistry of strontium. Geochim., cosmochim. Acta, 28; 1479—1496.

Urey H. C. и др. 1951. Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. Bull. Geol. soc. Am., 62; 399—416.

Valentine J. W., Meade R. F. 1960. Isotopic and zoogeographic paleotemperatures of Californian Pleistocene Mollusca. Sci., 132; 810—811.

Valentine J. W., Meade R. F. 1961. Californian Pleistocene paleotemperatures. Univ. Calif. (Berkeley). Publ. Geol. sci., 40; 1—46.

Van Hilten D. 1964. Interpretation of the wandering paths of ancient magnetic poles. Geol. Mijnbouw, 43; 209—221.

Van Houten F. B. 1964. Origin of red beds-some unsolved problems. In: A. E. M. Nairn (editor). Probl. in Palaeoclimatol. Intersci. N. Y., pp. 647—659.

Van't Hoff J. H. 1905, 1909. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Vieweg, Braunschweig, 85 S.; 90 S.

Vinogradov A. P. 1953. The elementary chemical composition of marine organisms. Sears found, marine res., 2; 1—647.

Voigt E. 1964. Zur Temperatur-Kurve der oberen Kreide in Europa. Geol. Rundschau, 54; 270—317.

Weber J. N. 1964a. Paleoclimatic significance of δ-oxygen 18-time-trends observed by oxygen isotopic analysis of fresh-water limestones. Nature, 203; 969—970.

Weber J. N. 1964b. Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. Geochim., cosmochim. Acta, 28; 1817—1868.

Wegener A. 1920. Die Enstehung der Kontinente und Ozeane. Vieweg. Brunswick, 231 S.

Wicher C. A. 1953. Mikropaläontologische Beobachtungen in der höheren Oberkreide besonders im Masstricht. Geol. Jahrb., 68; 1—26.

Wien W. 1898. Die electrostatische und magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen. Verhandl. Physik. Ges., 17; 10—12.

Wien W. 1902. Untersuchungen über die elektrische Entlandung in verdünnten Gasen. Ann. Physik, 8; 244.

Wiseman J. D. H. 1954. The determination and significance of past temperature changes in the upper layers of the equatorial Atlantic ocean. Proc. Roy. soc. (L.), ser. A, 222; 296—323.

Woodring W. P. 1960. Paleoecologic dissonance: Astarte and Nipa in the Early Eocene, London Clay. Am. J. sci. Bradley volume. 258A; 418—419.

Yalkovsky R. 1957. The relationship between paleotemperature and carbonate content in a deep sea core. J. Geol., 65; 480—496.

Zeuner F. E. 1959. The Pleistocene Period. Hutchinson, L., 447 pp.

Шварцбах М. климаты прошлого
Пер. со ИЛ М.: 1955 стр. с нем.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редактора	5
Предисловие	7
Глава 1. Древние климаты	8
Современный климат	—
Древние климаты	10
Биологические индикаторы древних климатов	—
Неорганические индикаторы древних климатов	11
Признаки холодного климата	13
Признаки жаркого климата	14
Карбонатный термометр	—
Униформизм	15
История климата Земли в послеплурнйское время	16
Глава 2. Изотопный состав кислорода как климатический индикатор	25
Кислород и палеотемпературы	26
Равновесие системы карбонат — вода	29
Технические проблемы	31
Глава 3. Отбор образцов современных и ископаемых организмов	33
Belemnoidea . .	41
Фрагмокон	—
Ростр	42
Другие ископаемые организмы	44
Глава 4. Химическая техника (перев. Ф. И. Лукницкого)	47
Термическое разложение карбонатов	—
Кислотное разложение карбонатов	48
Осаждение карбонатов	50
Замедленное образование твердых карбонатов	51
Проблемы примесей	52
Опыты по изотопному обмену	57
Глава 5. Масс-спектрометрические методы (перев. Ю. С. Ходеева)	61
Масс-спектрометрия	—
Прибор типа Нира — Мак-Кинни — Юри	64
Система напуска	—
Источник ионов .	66
Труба анализатора	67
Коллекторы	—
Компенсационная схема	68
Получение данных	70
Заключение	71
Глава 6. Палеотемпературные шкалы	74
Палеотемпературная карбонатная шкала Мак-Кри	—
Шкала Найдина, Тейс и Чупахина	75
Изотопная карбонатно-водная температурная шкала Эпштейна, Бухсбаума, Лоуэнштама и Юри	—
Стандарты .	84
Соленость	85

Стр.
Среднее δO^{18} для океанов 86
Соотношение между содержанием O^{18} и соленостью —

Глава 7. Концентрация магния и стронция 89
Содержание магния и стронция 90
Магний 91
Стронций . . . —
История морской воды . 93
Отношения O^{18}/O^{16} . —
Стронций и магний 94
Современные и ископаемые образцы 95

Глава 8. Палеозойские палеотемпературы 102
Девон . . . . . —
Миссисипская система (нижний карбон) 103
Пермь . . . . . —
Бассейн Карнарвон, группа Лайонс (сакмарский ярус) 105
Бассейн Фицрой, формация Нунканба (верхнеартинский подъярус) 106
Значение *Eurydesma* 107

Глава 9. Юрские палеотемпературы 109
Европа 110
Северная Америка 117
Восточная Гренландия . 118
Аляска 119
Канада 120
США . . —
Южная Америка 122
Австралия и Новая Гвинея 123
Индия 124
Анализ сезонных изменений температур 125

Глава 10. Меловые палеотемпературы 129
Диапазоны температур . . . . . —
Общая направленность климатических изменений 135
Широтные климатические градиенты 140
Смещение изотерм 145

Глава 11. Третичные и плейстоценовые палеотемпературы 149
Третичные палеотемпературы —
Плейстоцен 153
Поправки к данным по изотопам кислорода —
Методы определения абсолютного возраста 157
Ледниковые эпохи 160
Причины возникновения ледниковых эпох . —
Плейстоценовая колонка и работа с фауной 162
Абсолютная хронология эволюции человека 167

Глава 12. Измерение отношений O^{18}/O^{16} у современных организмов 169
Температурные условия на Бермудской платформе . . . . —
Глубины обитания некоторых пелагических форамминифер 170
Изотопный состав некоторых современных морских организмов 172

Дополнения 177
Фосфатная термометрия 178
Перспективы будущего 180
Заключение 184

Приложение 1. Метод получения 100%-ной фосфорной кислоты . 188
Приложение 2. Поправки при масс-спектрометрических анализах CO_2 —
Приложение 3. «Средняя океаническая вода», «стандартная океаническая вода СОВ (SMOW)» и стандарт PDB-1 189
Приложение 4. Дополнительные стандарты 190
Приложение 5. Анализ сезонных изменений температур, определенных по юрским белемнитам 191
Приложение 6. Отложения аптского яруса в районе Деволюй 194
Литература 196

Р. БОУЭН

ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Ведущий редактор Л. Я. Русакова
Технический редактор Н. П. Старостина
Корректор В. Н. Михалевич
Переплет художника И. А. Гордона

Сдано в набор 21/VIII 1969 г. Подписано к печати 21/X 1969 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 13. Усл. л. 13. Уч.-изд. л. 14,32.
Бумага № 2. Заказ № 770. Индекс 2—4—1—Л. Изд. № 83. Тираж 2200 экз.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. Ленинград, Ф-2, ул. Ломоносова, 22.
Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Московский проспект, 91.

Цена 1 р. 61 к.