

**ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ БІОЛОГІЇ, ГЕОГРАФІЇ І ЕКОЛОГІЇ
КАФЕДРА ЕКОЛОГІЇ ТА ГЕОГРАФІЇ**

Кундельчук О.П.

ПАЛЕОЕКОЛОГІЯ:

Навчальний посібник



ББК 28.01
УДК 65.07

Палеоекологія: Навчальний посібник / О.П. Кундельчук. – Херсон: ПП Вишемирський В.С., 2016. - 930 с.

Навчальний посібник містить матеріали з курсу палеоекології, які включають текстову інформацію, таблиці, графіки, схеми, малюнки та картографічні матеріали необхідні для засвоєння питань, передбачених програмою дисципліни і освітньо-кваліфікаційною програмою підготовки студентів екологів.

Навчальний посібник рекомендований студентам і викладачам екологічних, географічних та біологічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Рецензенти:

Кіріяк С.Г., к.геогр.н., викладач вищої категорії, директор Херсонського гідрометеорологічного технікуму ОДЕКУ;
Букарева С.А., к.геогр.н., викладач вищої категорії Херсонського гідрометеорологічного технікуму ОДЕКУ.

Рекомендовано до друку на засіданні кафедри екології та географії Херсонського державного університету (протокол № 7 від 01.03.2016 р.).

Рекомендовано до друку на засіданні методичної ради факультету біології, географії і екології Херсонського державного університету (протокол № 3а від 01.03.2016 р.).

Рекомендовано до друку на засіданні науково-методичної ради Херсонського державного університету (протокол № 4 від 19.04.2016 р.).

Рекомендовано до друку на засіданні Вченої ради Херсонського державного університету (протокол № 8 від 25.04.2016 р.).

© О.П. Кундельчук. 2016.

ЗМІСТ

Передмова	
Розділ 1. Методи палеоекологічних досліджень	
Тема: Вступ до палеоекології.....	
Тема: Ізотопна геохронологія.....	
Тема: Використання стабільних ізотопів в палеоекологічних дослідженнях.....	
Тема: Методи встановлення палеотемператур.....	
Тема: Палеоеобарометрія вмісту вуглекислого газу в навколишньому середовищі.....	
Розділ 2. Палеоекологія Кріптозою (4,6 млрд.р.т. – 542 млн.р.т.)	
Тема: Палеоекологія Катархейського еона (4,6 – 4,0 млрд.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Архейського еона (4,0 – 2,5 млрд.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Протерозойського еона (2,5 млрд.р.т. – 542 млн.р.т.).....	
Розділ 3. Палеоекологія Фанерозою (542 млн.р.т. - сьогодні)	
Підрозділ 3.1. Палеоекологія Палеозойської ери (542 – 251 млн.р.т.)	
Тема: Палеоекологія Кембрійського періоду (542 – 488 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Ордовіцького періоду (488 – 443 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Силурійського періоду (443 – 416 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Девонського періоду (416 – 359 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Карбонового періоду (359 – 299 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Пермського періоду (299 – 251 млн.р.т.).....	
Підрозділ 3.2. Палеоекологія Мезозойської ери (251 – 65,5 млн.р.т.)	
Тема: Палеоекологія Тріасового періоду (251 – 199 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Юрського періоду (199 – 145 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Крейдяного періоду (145 – 65,5 млн.р.т.).....	
Підрозділ 3.3. Палеоекологія Кайнозойської ери (65,5 млн.р.т. – сьогодні)	
Тема: Палеоекологія Палеогенового періоду (65,5 – 23,03 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Неогенового періоду (23,03 – 2,588 млн.р.т.).....	
Тема: Палеоекологія Антропогенового періоду (2,588 млн.р.т. – сьогодні).....	

Передмова

Палеоекологія, як дисципліна, з'явилась на стику палеонтології, геології, палеокліматології, палеоокеанографії та екології, і вивчає вплив умов навколишнього середовища геологічного минулого Землі на давні організми та взаємовідносини давніх організмів між собою.

Протягом багатьох років вчені палеонтологи намагались пов'язати особливості давніх флор і фаун, фосилії яких знаходили в різних геогоризонтах, з кліматичними, гідрологічними, геологічними умовами певних епох. Проте лише в останні десятиріччя, завдяки розвитку нових методів дослідження, науковці отримали інструментарій, який дозволяє більш впевнено визначати умови на Землі в ту чи іншу епоху. Розвиток методів радіоізотопної геохронології дозволив сьогодні досить точно встановлювати час формування геогоризонтів і скам'янілих рештків організмів - фосилій. Розробка методів фракціонування стабільних ізотопів сприяла отриманню інформації щодо температурних умов в геологічному минулому Землі, а також відомостей про рівень оксигенації атмосфери і океанів, про тип харчування давніх організмів, трофічні ланцюги, шляхи палеоміграцій тварин, тощо. Вдосконалення палеомагнітних методів сприяло більш точній реконструкції взаємного розташування континентів в геологічному минулому, дозволило виявити епізоди встановлення істинної осі обертання Землі, які супроводжувались значними змінами в кліматичних умовах на планеті. Розробка методів рентгенівської томографії фосилій сприяла вирішенню багатьох спірних питань таксономічної приналежності тих чи інших вимерлих груп організмів. Порівняльний аналіз результатів дослідження фосилій і даних, отриманих за допомогою метода молекулярного годинника, дозволив виявити феномен багаторазової появи на Землі еукаріот, багатоклітинних рослин та тварин і т.н. Крім того, завдяки інтенсивному розвитку палеонтології сьогодні вчені мають доступ до численних фосилій давніх організмів, дослідження яких дозволяє не тільки реконструювати зовнішній вигляд давніх організмів, але й встановити особливості взаємовідносин між давніми організмами в системі хижак-жертва, господар-паразит, господар-симбіонт, а також виявити особливості поведінки давно вимерлих груп організмів.

В даному посібнику зібрані дані, які характеризують давні геосистеми: розташування континентів, кліматичні умови, коливання рівня моря, рівень оксигенації атмосфери та океанів і т.н. і вплив цих факторів на розвиток живих організмів давніх епох, а також взаємний вплив організмів один на одного. Нажаль, дослідник не спроможний перенестись на багато мільйонів років назад і на власні очі побачити, що відбувалось на Землі в ту чи іншу геологічну епоху і вимушений отримувати лише опосередковані дані, які дозволяють з певною вірогідністю стверджувати, що умови були саме такими, а не іншими. У зв'язку з цим в результатах сучасних наукових досліджень досить часто виникають протиріччя як через різну інтерпретацію отриманих даних, так і через недосконалість методів дослідження, оскільки кожен метод має обмеження для застосування. В даному посібнику наведені різні точки зору на певні події геологічного минулого Землі, що дозволяє читачеві скласти власну думку з приводу того чи іншого питання.

Сьогодні палеоекологія розвивається настільки швидко, що майже неможливо встигнути за появою нових даних. І саме завдяки такому вибуховому розвитку науки в недалекому майбутньому обов'язково будуть вирішені багато спірних питань і протиріч, які існують в науці на сьогоднішній день.

З повагою, автор

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ПАЛЕОЕКОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тема: Вступ до палеоекології

Дисципліна «екологія» вивчає взаємодію організмів поміж собою та з навколишнім середовищем. Палеоекологія – вивчає взаємодію організмів, які існували в минулі геологічні епохи, поміж собою та з навколишнім середовищем геологічного минулого.

Фахівці з палеоекології та палеонтології аналізують викопні рештки давніх організмів – т.з. фосилії. Фосилізація – це процес скам'яніння рештків тварин і рослин в наслідок життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів (т.т. процес заміщення органічних речовин клітин, тканини та міжклітинної речовини неорганічними речовинами).

Час, коли існували викопні організми, встановлюють за допомогою аналізу радіоактивних ізотопів, які входять до складу скам'янілих решток викопних організмів і до складу порід, в яких були знайдені фосилії організмів. Кліматичні умови давніх епох (зокрема - температуру навколишнього середовища), наявність кисню в навколишньому середовищі – визначають за допомогою стабільних ізотопів хімічних елементів (на підставі аналізу показника ізотопного фракціонування відповідного елемента). Ці та інші методи, що використовуються в палеоекології, буде розглянуто більш детально в наступних розділах.

Тема: Ізотопна геохронологія

В момент формування мінералів до складу їх кристалічної решітки входять конкретні хімічні елементи, серед яких є і стабільні, і радіоактивні ізотопи. Важливо підкреслити, що первинну структуру мінералу формують саме радіоактивні ізотопи, а не продукти їх розпаду. З моменту утворення мінералу в ньому починають накопичуватися продукти розпаду ізотопів. Процес розпаду відбувається зі строго постійною швидкістю. Ніякі зовнішні чинники не можуть ні прискорити, ні уповільнити цей процес. При розпаді материнських ізотопів утворюються дочірні ізотопи. Так, уран-238 розпадається до свинцю-206 і т.н. Під час проведення дослідження у зразку визначають кількість вихідних ізотопів та кількість продуктів їх розпаду і потім за формулою обчислюють час формування мінералу.

Залежно від того, на підставі ізотопів якого радіоактивного хімічного елемента і відповідного йому продукту розпаду проводиться визначення віку, в ізотопній геохронології розрізняють наступні методи: уран-свинцевий, калій-аргоновий, рубідій-стронцієвий, радіовуглецевий та ін.:

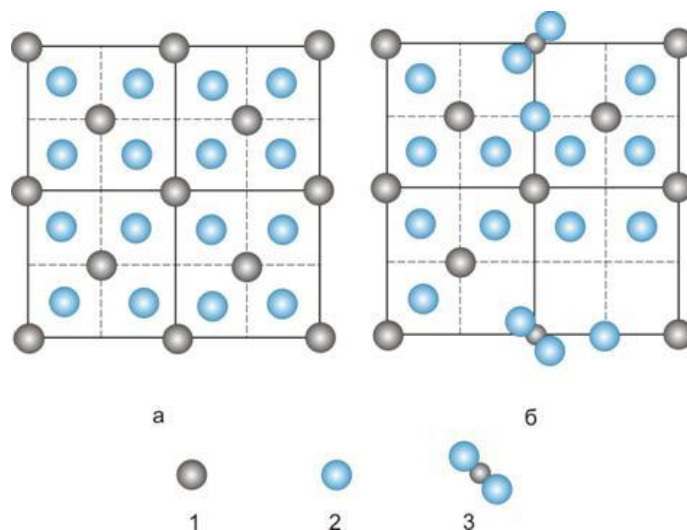
а) уран-свинцевий метод: уран-239* → свинець-206 + гелій-4. Для урану-238* період напіврозпаду становить 4,510 млрд. років.

б) калій-аргоновий метод: калій-40* → аргон-40* + гамма-випромінювання. Період напіврозпаду калію-40* складає 1,254 млрд. років. Перевага калій-аргонового методу полягає в тому, що калій входить до складу більше ніж 100 мінералів, включаючи такі поширені мінерали, як калієві шпати, плагіоклази, слюди та ін. У великій кількості калій присутній в мінералі глауконіті, що дає можливість визначати вік багатьох осадових порід.

в) рубідій-стронцієвий метод: рубідій-87* → стронцій-87* + бета-випромінювання. Період напіврозпаду рубідію-87* - 50 млрд. років.

г) радіовуглецевий метод: вуглець-14* → азот-14 + електрон + електронне антинейтрино. Період напіврозпаду вуглецю-14* - 5,5 тис. років. Радіоактивний вуглець-14* утворюється в атмосфері в результаті взаємодії атомів азоту-14 з нейтронами первинного космічного випромінювання: азот-14 + нейтрон → вуглець-14* + протон. Цей вуглець-14* входить до складу вуглекислого газу і поглинається рослинами в процесі фотосинтезу. Надалі по харчових ланцюгах радіовуглець-14* потрапляє в клітини і тканини трав'янистих і хижих тварин. Після відмирання рослин і смерті тварин розпад вуглецю-14* продовжується,

тобто відбувається зменшення його вмісту, тоді як нові кількості радіовуглецю не надходять. Знаючи час напіврозпаду і вимірявши кількість збереженого в органічних рештках радіовуглецю, можливо визначити вік породи або час загибелі організму. Цей метод застосовується для встановлення віку молодих порід або геохімічних процесів давністю до 60 000 років. За розробку методу радіовуглецевого датування (метод був винайдений в 1949 г.) професор Willard Libby в 1960 р. був нагороджений Нобелівською премією в галузі хімії.



Кристалічна структура мінералу уранініту (UO₂): а - в проекції на грань куба, побудована з 16 флюоритових елементарних осередків; б - структура окисленого уранініту, що переходить у настуран. Де: 1 - U⁴⁺; 2 - O²⁻; 3 - (U⁶⁺O₂)²⁺.

NB: 449 природних мінералів містить калій; 148 природних мінералів містить уран; 30 природних мінералів містить рубідій.

Тема: Використання стабільних ізотопів в палеоекологічних дослідженнях

Ізотопи. Ізотопи - це атоми одного і того ж хімічного елемента, які відрізняються за масою через різну кількість нейтронів в ядрі. Наприклад, водень і кисень мають наступні ізотопи: ¹H, ²H, ³H, ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O. Ізотопи хімічного елемента можуть бути стабільними і нестабільними (радіоактивними). Нестабільні ізотопи поступово розпадаються, з утворенням інших хімічних елементів.

Виявлення ізотопів хімічних елементів. Виявлення ізотопів хімічних елементів проводять за допомогою ізотопної мас-спектрометрії. Для цього зразок випаровують при високій температурі, для того, щоб утворилися невеликі молекули (CO₂, H₂O, NO та ін.) або окремі атоми, які надалі іонізують і розділяють в магнітному полі за зарядом та масою.

Поняття «фракціонування ізотопів хімічних елементів». Різні ізотопи одного і того ж хімічного елемента з різною швидкістю вступають в хімічні реакції, переходять з одного агрегатного стану в інший і т.н. Тому, в природних компонентах ізотопи одного і того ж хімічного елемента знаходяться в різних співвідношеннях. Наприклад, в теплих кліматичних умовах з поверхні океану випаровується більше важких ізотопів води, ніж в холодних умовах. Надалі, вода, що випарилась, переноситься вітром, і в Антарктиді сублімується з утворенням льоду (тобто переходить з газоподібного агрегатного стану в кристалічний). Ізотопний аналіз крижаного ядра зі свердловин в Антарктиді дозволяє встановити температурні умови, які мали місце на Землі в період формування даного льоду: чим вищий вміст важких ізотопів водню і кисню в складі льоду - тим теплішими були умови на Землі в

момент формування цього льоду. На підставі результатів ізотопної мас-спектрометрії обчислюють показник співвідношення ізотопів (R) для кожного хімічного елемента.

Наприклад, для кисню:

$$R_{\text{зразка}} = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}$$

де: ${}^{18}\text{O}$ та ${}^{16}\text{O}$ – кількість важких і легких ізотопів кисню в пробі льоду, відповідно.

Оскільки на Землі кількість важких ізотопів кисню ${}^{18}\text{O}$ та інших хімічних елементів – є дуже низькою, то отримана величина $R_{\text{зразка}}$ виявляється дуже маленькою і з такою величиною незручно працювати. Тому, для зручності в роботі, був введений показник ізотопного фракціонування. Величину показника ізотопного фракціонування хімічних елементів (δ) обчислюють за наступною формулою (на прикладі кисню):

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{\text{зразка}}}{R_{\text{стандарт}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

В якості стандартів береться будь-який зразок, оскільки для дослідників важливою є не абсолютна кількість важких і легких ізотопів в пробі, а тільки те, як змінюється їх співвідношення в певних умовах. При цьому в методиці дослідження вказується, який зразок був обраний в якості стандарту. Наприклад, для кисню часто використовують Віденський стандарт середньої океанічної води (Vienna Standard Mean Ocean Water - VSMOW) або будь-які інші стандарти. Стандарти для багатьох типів ізотопів наведені в спеціальних довідкових таблицях.

Типи фракціонування ізотопів хімічних елементів. Характер розподілу ізотопів хімічного елемента між природними компонентами, як правило, залежить від двох чинників: а) від маси атома; б) від характеристик ядра атома: від розміру і форми ядра хімічного елемента, від ядерного спина (власного обертового моменту елементарних частинок, що формують ядро) і від ряду інших параметрів ядра.

Мас-залежне фракціонування ізотопів хімічних елементів - це накопичення того чи іншого ізотопу в природних компонентах, яке залежить тільки від маси ізотопу хімічного елемента.

Наприклад: у теплих кліматичних умовах - відбувається переважне накопичення важких ізотопів водню і кисню в складі льоду, а в холодних кліматичних умовах - навпаки, відбувається накопичення легких ізотопів водню і кисню в складі льоду (тобто характер накопичення ізотопів водню і кисню в складі льоду залежить тільки від маси ізотопів водню і кисню, а не від характеристик їх ядра).

Наприклад: в експериментальну колбу, що містить розчин сульфатів, поміщують сульфатредукуючі бактерії. Ці бактерії в результаті процесів життєдіяльності переводять розчинні сульфати в нерозчинні сульфіди, які потім осідають на дні колби. Якщо в колбу помістити сульфати, які містять і легкі ізотопи сірки ${}^{32}\text{S}$, і важкі ізотопи сірки ${}^{34}\text{S}$, то наприкінці експерименту дослідник на дні колби в осаді виявить переважно легкі ізотопи сірки ${}^{32}\text{S}$, тоді як важкі ізотопи сірки ${}^{34}\text{S}$ залишаться в розчині у складі сульфатів. Причиною такого фракціонування ізотопів сірки є те, що всі живі організми в процесі життєдіяльності надають перевагу легким ізотопам хімічних елементів. Даний приклад ілюструє мас-залежне фракціонування хімічних елементів живими організмами.

Мас-незалежне фракціонування ізотопів хімічних елементів - це розподіл ізотопів хімічних елементів між природними компонентами, який залежить тільки від характеристик ядра хімічного елемента і не залежить від його маси.

Наприклад: якщо в експериментальну колбу з сульфатредукуючими бактеріями додати розчин сульфатів, який містить легкі ізотопи сірки ${}^{32}\text{S}$ і важкі ізотопи сірки ${}^{34}\text{S}$, то, виходячи з результатів попереднього експерименту, можна було б очікувати накопичення в осаді знову легкого ізотопу сірки ${}^{32}\text{S}$. Однак, проведені дослідження показали, що в осаді

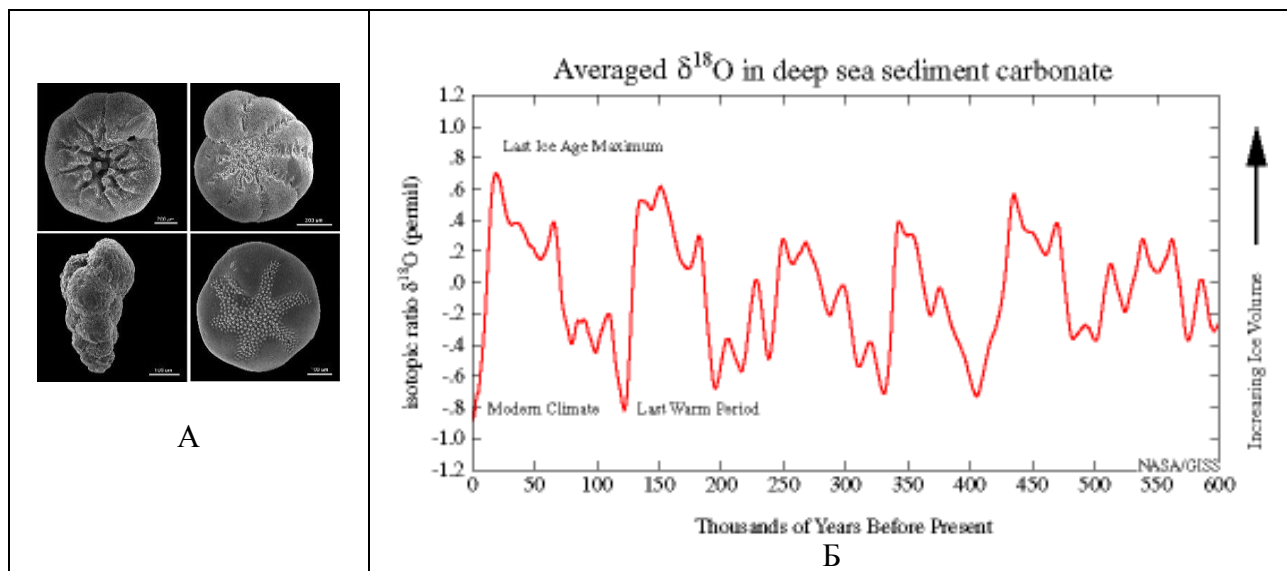
накопичується більш важкий ізотоп сірки ^{33}S . Чому спостерігається подібна картина? Як було сказано вище, розподіл ізотопів хімічних елементів між природними компонентами залежить не тільки від їх маси, а й від характеристик їх ядра. Дослідження ядерних фізиків показали, що ізотопи сірки ^{33}S мають особливі властивості ядра - це т.зв. магічні ізотопи, тобто ізотопи, у яких повністю заповнені орбіталі протонів в ядрі атома. Крім магічних, в природі є і двічі магічні ізотопи хімічних елементів - це ізотопи, які мають повністю заповнені орбіталі протонів і нейтронів в ядрі. Магічні і двічі магічні ізотопи хімічних елементів є дуже стійкими і тому, як правило, живі організми надають перевагу таким ізотопам і включають в процеси своєї життєдіяльності ізотопи хімічних елементів з подібними властивостями ядра. Це - приклад мас-незалежного фракціонування хімічних елементів.

Наприклад, розподіл ізотопів урану-234, урану-236 і урану-238 відбувається мас-залежним шляхом, а уран-235 - бере участь у мас-незалежному розподілі ізотопів. Наприклад, розподіл ізотопів хрому-50, хрому-53 і хрому-54 відбувається мас-залежним шляхом, тоді як розподіл ізотопу хрому-52 - мас-незалежним шляхом і т.н.

Використання методу ізотопного фракціонування в палеоекологічних дослідженнях. Метод ізотопного фракціонування хімічних елементів використовується:

1) Для оцінки палеотемператур навколишнього середовища (як правило, за накопиченням важких ізотопів кисню і водню в осадових гірських породах, у крижаному керні, в тканинах організмів і т.п.).

Наприклад, в теплих кліматичних умовах, у порівнянні з більш холодними умовами, з водоймища випаровується більше води, що містить важкі ізотопи кисню і водню. Це призводить до того, що в самій водоймі залишається більше води, яка містить легкі ізотопи кисню і водню. Тому, в теплих кліматичних умовах і в складі осадових порід, що утворюються в даній водоймі, і в складі тканин організмів, що мешкають в даній водоймі, будуть присутні переважно легкі ізотопи водню і кисню; а в холодних умовах навпаки - і в осадових породах, і в тканинах організмів будуть переважати важкі ізотопи водню і кисню.



А - Раковини найпростіших форамініфер (за <https://classconnection.s3.amazonaws.com/...>). Б - Значення показника ізотопного фракціонування кисню $\delta^{18}\text{O}$ (в промілях, ‰) в раковинах викопних форамініфер за останні 600 тис. років. Накопичення важкого ізотопу кисню в раковинах форамініфер відповідає періодам похолодання кліматичних умов на Землі за останні 600 тис. років (за <http://file2.answercdn.com/answer-cld/image/upload/...>).

В ході підготовчих експериментальних робіт дослідник на підставі аналізу сучасних осадових порід будує калібрувальну криву, на яку наносить показники ізотопного

фракціонування певного хімічного елемента в сучасних осадових породах і температури навколишнього середовища, за яких формувались означені породи. Отримані надалі значення показника ізотопного фракціонування для фосилій або давніх порід порівнюють з даними калібрувального графіку і таким чином знаходять, якою була температура навколишнього середовища в далекому минулому під час утворення даних фосилій або осадових порід. Так, аналіз показника ізотопного фракціонування кисню в мінералі цирконі, віком 4,4 млрд. р., дозволив встановити, що температура навколишнього середовища в Гадейському еоні була такою ж, як і сьогодні. Аналіз показника ізотопного фракціонування кисню в раковинах викопних найпростіших форамініфер, дозволив досить точно визначити температуру води в давніх океанах в різні періоди геологічної історії Землі.

2) Для оцінки рівня кисню в навколишньому середовищі використовують показник ізотопного фракціонування хімічних елементів, які беруть участь в окисно-відновних реакціях. Це ізотопи заліза, марганцю, міді, сірки, молібдену і т.н.

Наприклад, у воді океанів присутні два стабільні ізотопи молібдену - молібден-98 і молібден-95. Якщо вода містить кисень, тоді океанічні бактерії в ході окислювально-відновних реакцій переводять водорозчинний молібден в водонерозчинну форму, яка потім осідає на дно водойми. При цьому ізотопи молібдену підлягають мас-залежному фракціонуванню (оскільки бактерії в свої біохімічні реакції включають переважно легкі ізотопи молібдену-95, а не важкі ізотопи молібдену-98). Тому, якщо в океанічній воді присутній кисень, тоді в донних відкладеннях накопичується легкий ізотоп молібдену-95. За умови відсутності кисню в океані - в осад поступово, в ході абіогенних хімічних реакцій, переходять обидва ізотопи молібдену і, в результаті, осад за ізотопним складом стає більш важким. Таким чином, зниження значень показника ізотопного фракціонування молібдену $\delta^{98}\text{Mo}$ (тобто накопичення легкого ізотопу молібдену-95) у відкладеннях певного геологічного віку свідчить про оксигенацію вод океану.

3) Для встановлення біогенного або абіогенного походження осадових порід. Живі організми включають до своїх біохімічних циклів переважно легкі ізотопи вуглецю-12, а не важкі ізотопи вуглецю-13. Таким чином, накопичення в осадових породах легких ізоотопів вуглецю свідчить про їх біогенне походження (тобто, зниження значень показника $\delta^{13}\text{C}$ в породах свідчить про їх біологічне походження). У періоди масових вимирань живих організмів значення показника $\delta^{13}\text{C}$ в осадових породах різко знижуються через загибель організмів і вивільнення з їх тканин великої кількості легкого біогенного вуглецю.

4) Для встановлення типу фотосинтезу у сучасних та викопних рослин. У Неогеновому періоді після різкого похолодання і встановлення посушливого клімату серед квіткових рослин з'явилися рослини з C_4 -типом фотосинтезу (тобто рослини, які навчилися економно використовувати воду і вуглекислий газ за рахунок зміни характеру біохімічних циклів зв'язування вуглекислого газу). Режим економії вуглекислого газу призвів до того, що в тканинах рослин з C_4 -типом фотосинтезу відбувається більш значне накопичення важкого ізотопу вуглецю-13 в порівнянні з рослинами з C_3 -типом фотосинтезу (показник ізотопного фракціонування для рослин з C_4 -типом фотосинтезу становить $\delta^{13}\text{C} = -8 \text{‰} - 16 \text{‰}$, тоді як для рослин з C_3 -типом фотосинтезу всього - $24 \text{‰} - 34 \text{‰}$). Показник ізотопного фракціонування вуглецю дозволяє відстежувати тип харчування та харчові ланцюги сучасних або давніх тварин.

5) Для вивчення міграційних шляхів сучасних і викопних організмів. Розподіл ізоотопів хімічних елементів в організмі тварини залежить від розподілу цих ізоотопів у воді і в їжі, яку вживає тварина. Досить зіставити в пір'ї або в шерсті тварини показники фракціонування для будь-яких двох типів ізоотопів (наприклад, для ізотопу водню $\delta^2\text{H}$ і ізотопу стронцію $\delta^{87}\text{Sr}$), щоб встановити місце знаходження тварини в різні періоди часу. Це дозволяє відстежити шляхи міграції тварин – як сучасних, так і викопних.

Література:

Hoppe K.L., Koch P.L. Reconstructing the migration patterns of late Pleistocene mammals from northern Florida, USA // Quaternary Research. – 2007. – Vol. 68. – P. 347-352.

Metcalf J.Z., Longstaffe F.J., Ballenger J.A.M., Haynes C.Vance Jr. Isotopic paleoecology of Clovis mammoths from Arizona // PNAS. – 2011. – Vol. 108, No. 44. – P. 17916-17920.

Pearce C.R., Cohen A.S., Coe A.L., Burton K.W. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the early Jurassic // Geology. – 2008. – Vol. 36, No. 3. – P. 231-234.

Sellic M.J., Kyser T.K., Wunder M.B., Chipley D., Norris D.R. Geographic variation of strontium and hydrogen isotopes in avian tissue: implication for tracking migration and dispersal // PLOS ONE. – 2009. – Vol. 4. e4735.

Тема: Методи встановлення палеотемператур

1. Аналіз ізотопного складу води в крижаному керні. В Антарктиді льодовики нарощують свою масу за рахунок сублімації молекул води з атмосферного повітря. У повітря вода потрапляє, випаровуючись з поверхні води і землі. Для випаровування важкої води необхідно затратити багато енергії. Тому, чим тепліше кліматичні умови на Землі, тим більше випаровується важкої води, і тим більше потім виявляють важких ізотопів води в складі льоду. Таким чином, чим важче ізотопний склад льоду - тим тепліше були умови на Землі у відповідний період.

2. Палеотермометр, заснований на оцінці співвідношенні магнію і кальцію в скелеті морських найпростіших форамініфер. У морських найпростіших форамініфер зовнішній скелет складається з кальциту CaCO_3 , в якому іони кальцію Ca^{2+} можуть частково заміщуватись на іони магнію Mg^{2+} . Оскільки ця реакція вимагає витрат енергії, то чим тепліше умови навколишнього середовища, тим вище співвідношення $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в раковинах форамініфер.

NB: на підставі отриманих даних відповідності співвідношення $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в раковинах сучасних форамініфер температурі навколишнього середовища - були побудовані калібрувальні криві, які дозволяють за величиною виявленого співвідношення у викопних форамініфер робити висновки про температуру навколишнього середовища в далекому минулому Землі.

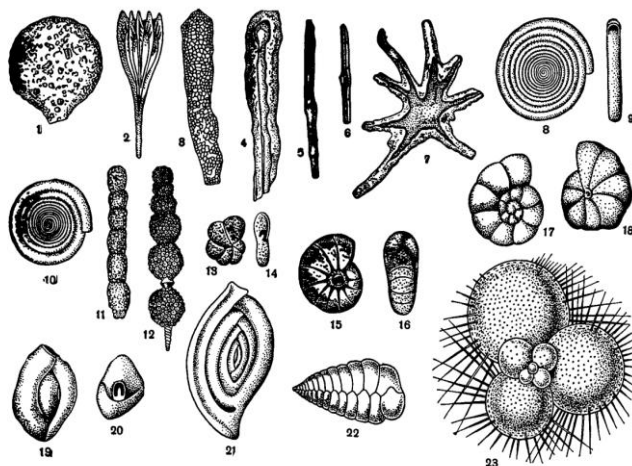
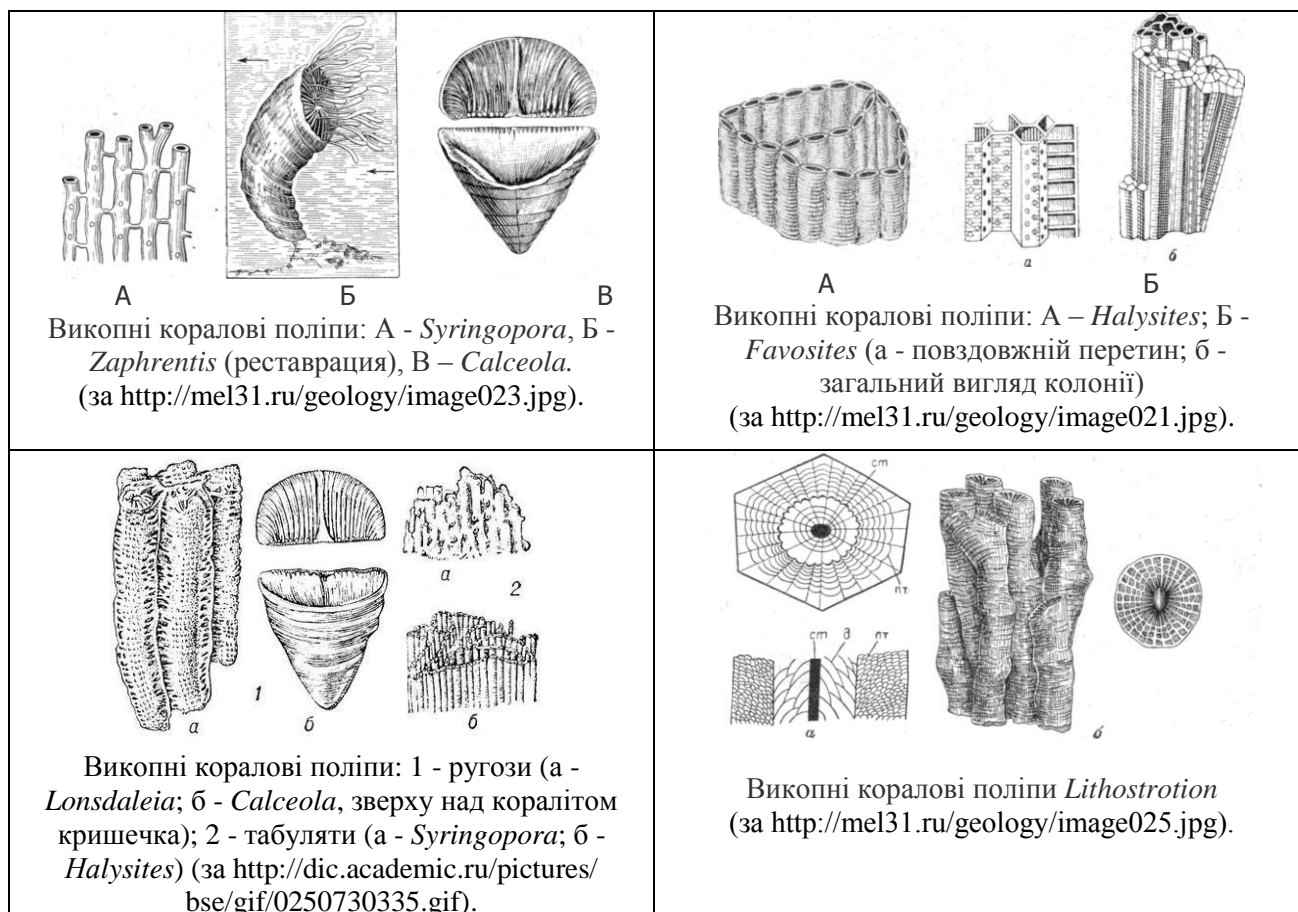


Рис. 32. Раковинки різних форамініфер:
1 – *Saccammina sphaerica*; 2 – *Lagena plurigera*; 3 – *Hyperammina elongata*; 4 – то же в разрізі; 5 – *Rhabdammina linearis*; 6 – то же в разрізі; 7 – *Astrorhiza limicola*; 8 – *Ammodiscus incertus*, вид сбоку; 9 – то же со сторони устя; 10 – *Cornuspira involvens*; 11 – *Rheparia podulosa*; 12 – *Nodosaria hispida*; 13 – *Haplophragmoides salicicola*, вид сбоку; 14 – то же со сторони устя; 15 – *Nonion umbilicatus*; 16 – то же со сторони устя; 17 – *Discorbis vesicularis*; 18 – то же, вид со сторони основания; 19 – *Quinqueloculina seminulum* (вид сбоку); 20 – то же со сторони устя; 21 – *Spirilloculina depressa*; 22 – *Textularia sagittula*; 23 – *Globigerina* sp.

Раковинки різних найпростіших форамініфер (за http://dic.academic.ru/pictures/enc_biology/animals/ris._1_32.jpg).

3. Палеотермометр, заснований на співвідношенні кальцію і стронцію в зовнішньому скелеті коралових поліпів. У коралових поліпів зовнішній скелет утворений арагонітом (мінералом, що складається з карбонату кальцію CaCO_3 , упакованого особливим чином). В цьому мінералі іони кальцію Ca^{2+} можуть заміщатися на іони стронцію Sr^{2+} . Оскільки в ході цієї реакції тепло виділяється, то чим тепліше умови навколишнього середовища, тим менше співвідношення $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в скелеті коралових поліпів.

NB: на підставі отриманих даних відповідності співвідношення $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в скелеті сучасних коралових поліпів температурі навколишнього середовища - були побудовані калібрувальні криві, які дозволяють за величиною виявленого співвідношення у викопних коралових поліпів робити висновки про температуру навколишнього середовища в далекому минулому Землі.



4. Палеотермометр, заснований на встановленні кількості подвійних зв'язків в хвостах мембранних ліпідів. При низьких температурах - знижується плинність клітинних мембран і порушуються всі внутрішньоклітинні процеси. Для підвищення плинності мембран - клітини змінюють будову хвостів ліпідних молекул в своїх мембранах: в хвостах ліпідних молекул створюються додаткові подвійні зв'язки, які перешкоджають обертанню вуглеводневих хвостів; при цьому хвости не переплутуються і мембрана стає більш плинною навіть за умов низьких температур навколишнього середовища.

Склад вуглеводнів хвостових молекул ліпідів в мембранах викопних водоростей роду *Coccolithus* дозволяє визначити температуру навколишнього середовища в стародавні епохи.

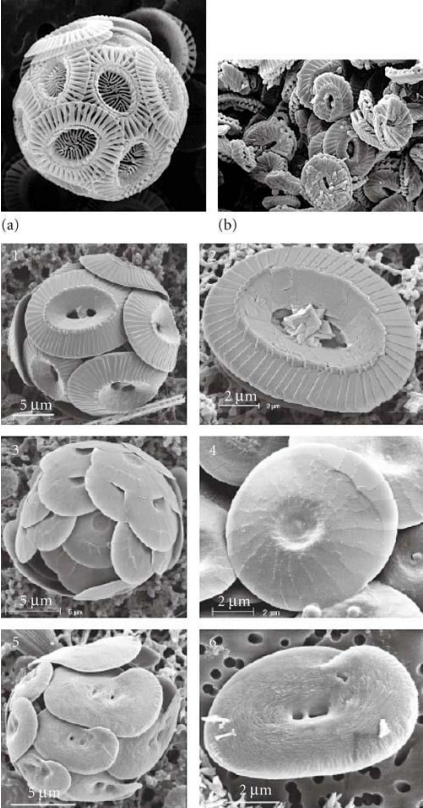
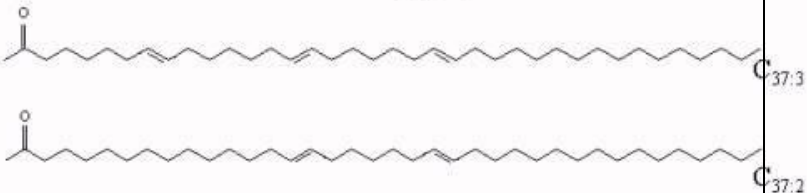
Довжина вуглеводневої частини хвоста алкенонів становить 37 СН-груп. Чим холодніше умови навколишнього середовища - тим більше подвійних зв'язків у хвості молекули.

Алкеноновий індекс (U_{37}) обчислюють за такою формулою:

$$U_{37} = \frac{C_{37:2}}{C_{37:2} + C_{37:3}},$$

де: C_{37:2} - кількість молекул алкенона з двома подвійними зв'язками; C_{37:3} - кількість молекул алкенона з трьома подвійними зв'язками в хвості. Чим більше алкенонів з трьома подвійними зв'язками в хвостовій частині молекули - тим менше значення індексу U₃₇ і тим нижче були температури, за яких жили дані водорості.

NB: на підставі отриманих даних по відповідності алкенонового коефіцієнта в мембранах сучасних коколітових водоростей температурі навколишнього середовища були побудовані калібрувальні криві, які дозволяють за величиною встановленого коефіцієнта у викопних коколітових водоростей робити висновки про температуру навколишнього середовища в далекому минулому Землі.

 <p>(a) (b)</p> <p>(c)</p> <p>Гаптофітові водорості роду <i>Coccolithophore</i></p>	 <p>Довжина вуглеводневої частини хвоста алкенонів, які продукують водорості роду <i>Coccolithophore</i>, становить 37 СН-груп.</p> <p>Чим холодніше умови життя водорості, тим більше подвійних зв'язків у хвості алкенона.</p> <p>Алкеноновий індекс (U₃₇) вуглеводневої частини хвоста використовується для оцінки температури води проживання водорості і обчислюється за наступною формулою:</p> $U_{37}^K = C_{37:2} / (C_{37:2} + C_{37:3})$
---	--

5. Встановлення значень палеотемператур за ізотопним складом кісток викопних тварин. В кістках сучасних теплокровних і холоднокровних тварин, що мешкають на різних широтах, встановили за допомогою ізотопної мас-спектрометрії вміст важких і легких ізотопів кисню (¹⁸O, ¹⁶O) і на підставі отриманих даних вираховували значення показника ізотопного фракціонування кисню в кістках теплокровних і холоднокровних тварин ($\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite-endoterms}}$ і $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite-ectoterms}}$, відповідно). Потім на цих же широтах проаналізували ізотопний склад дощової води і вираховували показник ізотопного фракціонування для дощової води ($\delta^{18}\text{O}_{\text{meteoric water}}$). Оскільки середні температури навколишнього середовища на різних широтах в сучасних умовах досить точно встановлені, це дозволило на підставі отриманих експериментальних даних вивести рівняння, які дозволяють за показником $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$ в кістках викопних тварин обчислювати значення середніх температур навколишнього середовища:

$$T = 113,3 - 4,38 \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite-ectoterms}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{meteoric water}})$$

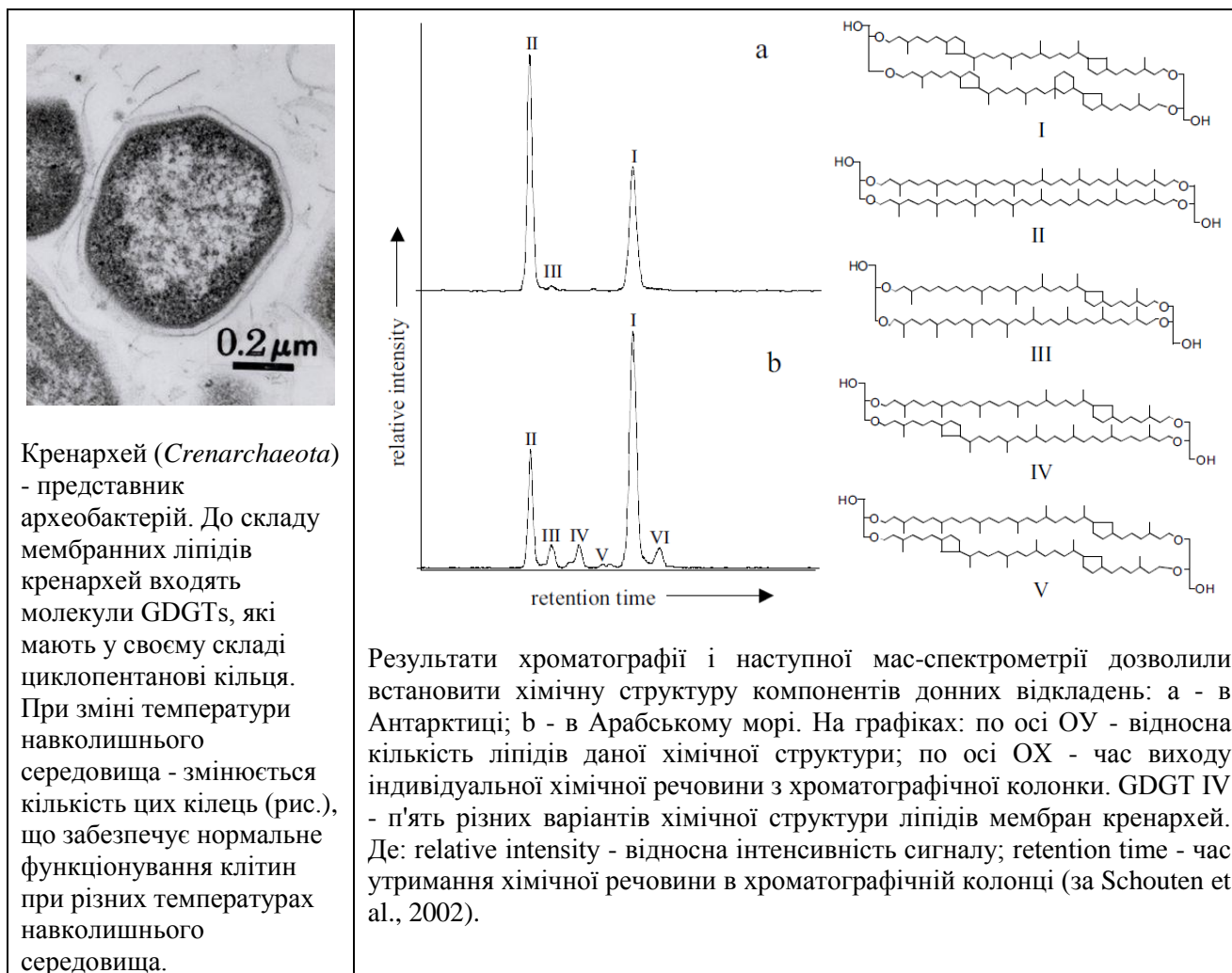
$$\text{Де: } \delta^{18}\text{O}_{\text{meteoric water}} = 1,11 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{apatite-endoterms}} - 26,44$$

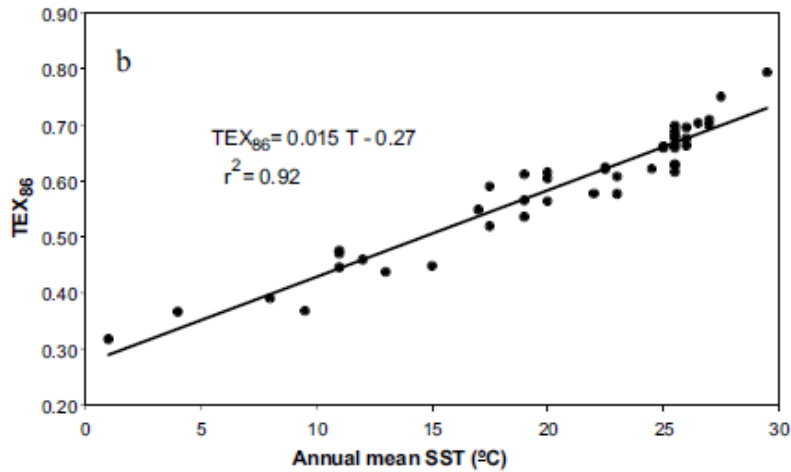
6. Використання показника TEX_{86} для встановлення значень палеотемператур (за методикою Schouten et al., 2002). До складу мембранних ліпідів архей з групи кренархей входять молекули GDGTs (glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs), що мають у своєму складі циклопентанові кільця. При зміні температури навколишнього середовища - змінюється і кількість цих кілець (див. рис.), що забезпечує нормальне функціонування клітин при різних температурах навколишнього середовища.

Зі зразка осадових порід певного геологічного віку, екстрагують органічні речовини, піддають їх хроматографічному поділу на окремі компоненти і встановлюють хімічну структуру кожного з виділених компонентів за допомогою мас-спектрометрії. На підставі отриманих даних обчислюють показник TEX_{86} , який відображає кількість пентанових кілець в структурі ліпідів досліджуваного зразка. Побудова калібрувальної кривої (див. рис) показала, що чим вище показник TEX_{86} - тим при більш високих температурах навколишнього середовища жили організми. На підставі експериментальних даних були виведені рівняння, які дозволяють на підставі показника TEX_{86} обчислювати значення температур навколишнього середовища в геологічному минулому Землі (за Schouten et al., 2002):

$$TEX_{86} = 0,015 \cdot T + 0,28$$

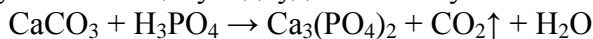
де: T – середня річна температура поверхні океану, °C.





Кореляція між показником TEX_{86} (вісь ОУ), обчисленим на підставі результатів аналізу донних відкладень, і значеннями середніх температур поверхні океану (вісь ОХ). Де: Annual mean SST ($^{\circ}C$) - середньорічна температура поверхні океану. Рівняння залежності, отримане експериментальним шляхом, має наступний вигляд: $TEX_{86} = 0,015 \cdot T + 0,28$, де: T - середня річна температура поверхні океану, $^{\circ}C$ (за Schouten et al., 2002).

7. Використання методу палеотермометра для оцінки температури тіла викопних тварин. У травні 2010 року американські вчені повідомили про розробку ними методу оцінки температури тіла викопних тварин. Сутність відкритого ними методу полягає в наступному. Кісткові тканини в основному складаються з біоapatита $Ca_3(PO_4)_2$ і частково - з кальциту $CaCO_3$. Якщо до кісткових викопних решток додати концентровану фосфорну кислоту, то з молекулами кальциту відбудеться наступна хімічна реакція:



Вуглекислий газ, який виділяється під час даної хімічної реакції, аналізують за допомогою приладу ізотопного мас-спектрометра, який дозволяє встановити кількість важких і легких ізотопів вуглецю і кисню, які входять до складу вуглекислого газу.

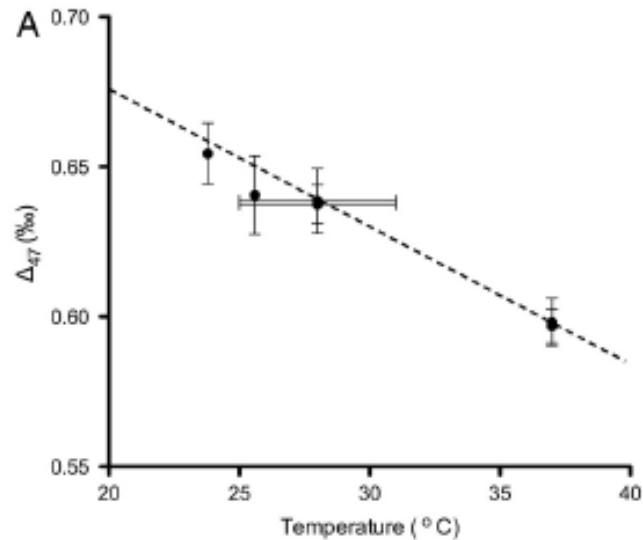
Відомо, що більшу частину молекул складають стабільні легкі ізотопи кисню і вуглецю: ^{16}O і ^{12}C . Однак, в природних умовах утворюється і невелика кількість стабільних важких ізотопів цих хімічних елементів: ^{18}O , ^{13}C та ін. Якщо кісткова тканина формується при високих температурах тіла, то легкі і важкі ізотопи хаотично з'єднуються один з одним з утворенням кальциту. Наприклад, $^{18}O=^{12}C=^{16}O$, $^{16}O=^{13}C=^{16}O$ та ін. А якщо кістка формується при низьких температурах тіла, тоді важкі ізотопи переважно з'єднуються один з одним. Наприклад, $^{18}O=^{13}C=^{16}O$ (молекулярна маса важкого вуглекислого газу $M_{CO_2} = 47$).

На підставі даних, отриманих в результаті проведення ізотопної мас-спектрометрії зразків, обчислюють коефіцієнт $R^{47}_{MEASURED}$, як відношення кількості важких молекул вуглекислого газу до легких молекул вуглекислого газу. Потім, знаходять показник $\Delta 47$ - як відношення між виміряною величиною $R^{47}_{MEASURED}$ і очікуваною величиною $R^{47}_{STOCHASTIC}$ (тобто величиною, яка могла б бути при випадковому з'єднанні один з одним важких і легких ізотопів):

$$\Delta 47 = (R^{47}_{MEASURED} / R^{47}_{STOCHASTIC} - 1) \cdot 1000 \text{ } ^0/_{00}$$

Таким чином, чим нижче температура тіла тварини, тим важче ізотопний склад вуглекислого газу, що виділяється з її кісток. Аналіз співвідношення важких і легких ізотопів кисню і вуглекислого газу в кістках сучасних холоднокровних і теплокровних тварин дозволив побудувати калібрувальні криві, які дозволяють встановити відповідність між рівнем накопичення важких ізотопів і температурою тіла тварини. Цю калібрувальну криву будували, використовуючи термометрію живих організмів як критерій коректності отриманих викладок.

Зокрема, дослідження, проведені американськими вченими, дозволили за викопними рештками динозаврів встановити їх температуру тіла.



Залежність між показником Δ_{47} та температурою тіла сучасних організмів (за Eagle et al., 2010).

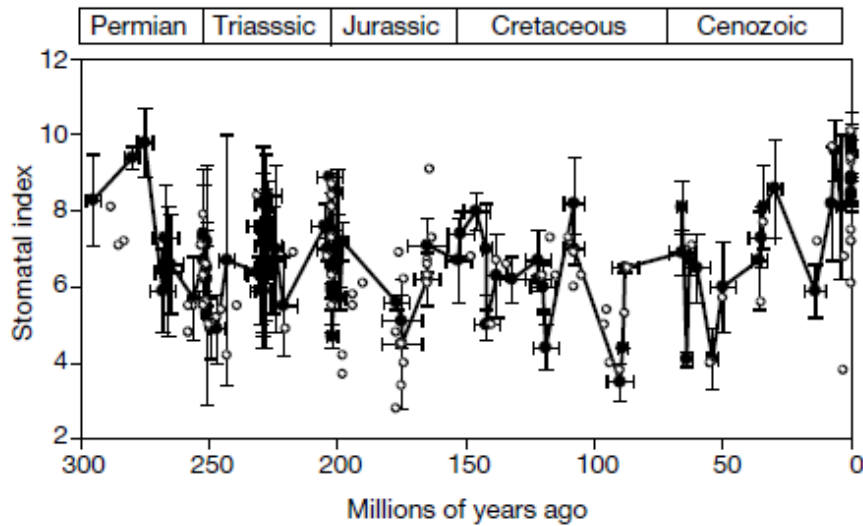
Література:

- Amiot R., Wang X., Zhou Z., Wang X. et al. Oxygen isotopes of East Asian dinosaurs reveal exceptionally cold early Cretaceous climates // PNAS. - Vol. 108, No. 13. – P. 5179 – 5183.
- Eagle R.A., Schauble E.A., Tripathi A.K., Tutken T., Hulbert R.C., Eiler J.M. Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ^{13}C - ^{18}O bond abundances in bioapatite // PNAS. – 2010. – Vol. 107. No. 23. – P. 10377-10382.
- Felis T., Merkel U., Asami R., et al., Pronounced interannual variability in tropical South Pacific temperatures during Heinrich Stadial 1 // Nature Communic. - 2012. 3:965/DOI: 10.1038/ncomms1973/www.naturecommunications.
- Jenkyns H.C., Forster A., Schouten S., Sinninghe Damste J.S. High temperatures in the late Cretaceous Arctic ocean // Nature. – 2004. – Vol. 432. - P. 888- 892.
- Prahl F., Herbert T.D., Brassel S., Ohkouchi N., Pagani M., Rosell-Mele A., Repeta D., Sikes E. Status of alkenone paleothermometer calibration: report from working group 3. // Geochem. Geophys. Geosyst. -2000. – Vol. 1. 2000GC000058.
- Rosenthal Y., Linsley B. Mg/Ca and Sr/Ca paleothermometry from *Calcareous marine* fossils. A chapter submitted to the Encyclopedia of Quaternary Sciences, Elsevier Ltd., - 2006.
- Schouten S., Hopmans E.C., Schefub E., Sinninghe Damste J.S. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? // Earth Planet. Sci. Lett. – 2002. – Vol. 204. – P. 265-274.
- Steuber T., Rauch M., Masse J.-P., Graaf J., Malkoc M. Low-latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes // Nature. – 2005. – Vol. 437. – P. 1341-1344.

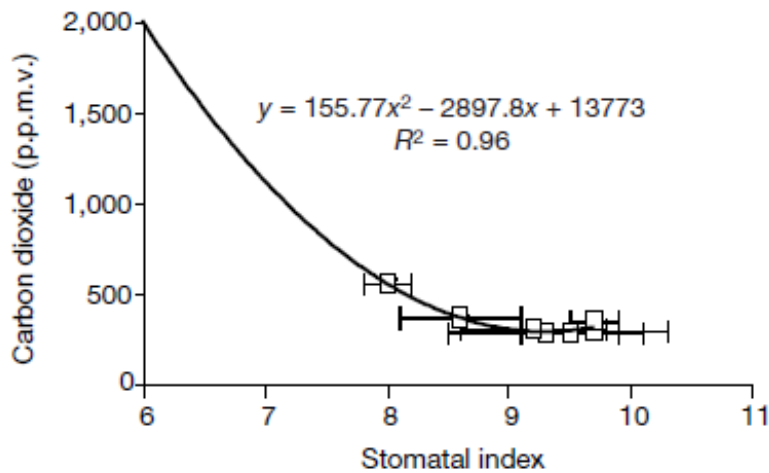
Тема: Палеобарометрія вмісту вуглекислого газу в навколишньому середовищі

Використання продихового індексу та індексу щільності продихів в опосередкованому встановленні концентрації CO_2 в палеоатмосфері Землі (за статтею Retallack, 2001).

Сучасні дослідження показали, що за останні 200 років зростання концентрації вуглекислого газу в навколишньому середовищі спровокувало у рослин відповідну реакцію - відбулося зниження кількості продихів на одиницю поверхні листової пластинки (Beerling et al., 1998; Kurscher et al., 1996). Існування зворотного співвідношення між концентрацією атмосферного вуглекислого газу та щільністю продихів на листовій пластинці - добре відомий факт. Цей феномен сьогодні використовується в якості палеобарометра для опосередкованої оцінки рівня атмосферного CO_2 під час росту давніх рослин.



Зміни значень продишового індексу за останні 300 млн. років. Наведено дані для фосилізованого листя *Rhachiphyllum* (рання Пермь, 295 - 265 млн.р.т.), *Lepidopteris* (середня Пермь - пізній Триас, 258 - 200 млн.р.т.), *Tatarina* (пізня Пермь, 252 - 250 млн. р.т.) та *Ginkgo* (пізній Триас - сьогодні, 229 - 0 млн.р.т.). Де: по осі ОХ - геологічний вік, млн.р.т.; по осі ОУ - значення продишового індексу.



Калібрувальна крива залежності між концентрацією вуглекислого газу в атмосфері і значеннями продишового індексу. Дана калібрувальна крива була побудована на підставі: а) результатів експериментальних досліджень впливу зміни концентрації вуглекислого газу в навколишньому середовищі на значення продишового індексу в листі сучасних рослин гінко (*Ginkgo*) в умовах тепличного лабораторного експерименту; б) на підставі аналізу гербарного матеріалу, датованого 1888 роком. Аналіз мікрофотографій викопного листя дозволяє обчислити значення продишового індексу для давніх рослин, а використовуючи калібрувальну криву - можна встановити, яка концентрація вуглекислого газу в атмосфері була в даному геологічному періоді. Де: по осі ОХ – значення продишового індексу; по осі ОУ - концентрація вуглекислого газу в атмосфері, ppmv.

Однак, проведені дослідження показали, що щільність розташування продихів на листовій пластинці сучасних рослин залежить також і від відмінностей у рівні інсоляції, і від рівня водного стресу, а не тільки від концентрації вуглекислого газу в навколишньому середовищі. Ефект інсоляції та водного дефіциту нівелюється при використанні в дослідженні продишового індексу (відсоток продихів по відношенню до сумарної кількості продишових і епідермальних клітин) на відміну від використання показника щільності продихів (тобто кількості продихів на одиницю площі листа) (Kurscher et al. , 1996). Іншим лімітуючим фактором використання даного методу є той факт, що скам'яніле листя (фосилії) краще зберігається за умови проживання давньої рослини у вологих умовах (понижся,

підтоплені та заболочені території, тощо) (Meуen, 1987). Найбільш серйозною перешкодою у використанні продихового індексу в якості CO₂ палеобарометра - є те, що види, які ростуть на одній і тій же території - мають різні значення продихового індексу. У зв'язку з цим використання даної методики є прийнятним тільки при порівнянні даних для конкретних груп рослин (Kurscher et al., 1996).

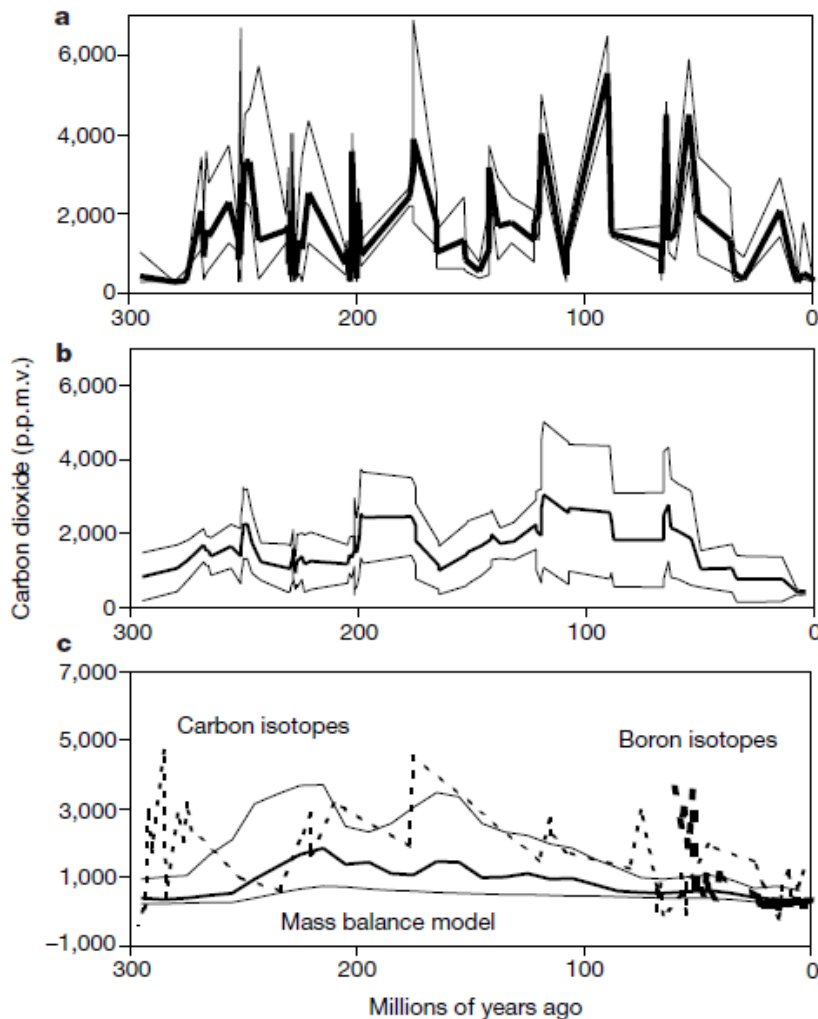
Гербарні дані та експериментальні дослідження, проведені в теплицях, показали, що зміни значень продихового індексу у рослин у відповідь на зміну концентрації вуглекислого газу в навколишньому середовищі - є не лінійними (Royer et al., 2000). На підставі отриманих даних було виведено квадратичне рівняння, яке встановлює залежність між концентрацією вуглекислого газу в навколишньому середовищі [CO₂] і величиною продихового індексу (stomatal indexes, SI):

$$[CO_2] = 155,77 \cdot (SI)^2 - 2897,8 \cdot (SI) + 13\,773$$

Побудована калібрувальна крива і виведене квадратичне рівняння дозволяють за величиною продихового індексу викопних рослин опосередковано встановлювати значення концентрації вуглекислого газу в навколишньому середовищі в геологічному минулому Землі. Результати таких досліджень, проведених Gregory J. Retallack (2001), наведені на малюнках (а-с). На цих малюнках показані порівняльні результати роботи за трьома різними методами встановлення концентрації вуглекислого газу в палеоатмосфері. Дані, отримані автором при використанні продихового індексу добре узгоджуються з даними, отриманими за допомогою інших методів оцінки вмісту вуглекислого газу в навколишньому середовищі. Зокрема, з даними: а) по ізотопах бору в фосиліях морських найпростіших форамініфер (Pearson & Palmer, 2000; Lemarchand et al., 2000); б) з результатами седиментарної масової балансової моделі (Berner, 1997).

Gregory J. Retallack (2001) підкреслює, що має місце істотна розбіжність між кутікулярною оцінкою рівня атмосферного CO₂ і оцінками, що базуються на ізотопній композиції вуглецю в карбонатах палеогрунтів (рис. с), які виявили мінімально низькі концентрації CO₂ приблизно 250 млн.р.т. (ранній Триас), 190 млн.р.т (рання Юра), 117 млн.р.т (рання Крейда) і 55 млн.р.т. (пізній Палеоцен) (Ekart et al., 1999). Слід відзначити, що це були часові інтервали катастрофічного вивільнення ізотопно-легкого метану з товщ вічної мерзлоти і з морських метанових газових резервуарів (Thomas et al., 2000; Krull et al., 2000; Jahren et al., 2001). Потрапивши в атмосферу, метан окислюється протягом 2-7 років до вуглекислого газу, що залишає незвичайний легкий ізотопний сигнал вуглецю, тривалий час ізольованого від глобальної поверхневої системи (Khalil, 2000). Надходженням до атмосфери ізотопно легкого метану пояснюється той факт, що ізотопний палеобарометр палеогрунтів (Ekart et al., 1999) і ізотопні дослідження композиції вуглецю глибинних океанічних відкладень (Pagani et al., 1999) не дозволяють виявити високу концентрацію CO₂ в періоди теплого палеоклімату в середині Міоцену (що доведено за Міоценовими результатами, отриманими Gregory J. Retallack, 2001, а також за результатами аналізу форамініфер (McGowran & Li, 1997), рослин (Utescher et al., 2000) і ізотопного складу кисню в морських раковинах (Veizer et al., 2000; McGowran & 1997).

Отже, порівняльний аналіз даних, отриманих за допомогою різних методів, дозволив Gregory J. Retallack (2001) зробити висновки про те, що карбоновий ізотопний палеобарометр не дозволяє виявити високу концентрацію CO₂ в періоди теплого палеоклімату, що веде до помилкового висновку про те, що кліматичне потепління і зростаюча концентрація атмосферного CO₂ повинні бути роз'єднані (Veizer et al., 2000; Cowling, 1999). Якщо врахувати, що карбоновий ізотопний CO₂ палеобарометр дає невірні свідчення при епізодичних викидах метану в навколишнє середовище, то доводиться визнати роль CO₂, метану та водних парів як парникових газів, в зростанні температури навколишнього середовища щонайменше за останні 300 млн. років (Veizer et al., 2000).



Концентрація вуглекислого газу в палеоатмосфері за останні 300 млн. років, обчислена на підставі значень продихового індексу (а, б), може бути порівняна з концентрацією CO₂, встановленою для цього ж геологічного проміжку часу за допомогою інших методів (с). Де: по осі ОХ - геологічний вік, млн.р.т.; по осі ОУ - концентрація вуглекислого газу, ppmv; а - невіривняні дані по продихових індексах фосилізованих рослин; б - вирівняні дані по продихових індексах фосилізованих рослин; с - раніше опубліковані дані по концентрації вуглекислого газу в палеоатмосфері за останні 300 млн. років, отримані на підставі седиментарної масової балансової моделі (суцільна жирна лінія на графіку с) (Berner, 1997), на підставі ізотопної композиції бору в раковинках викопних морських найпростіших форамініфер (жирна пунктирна лінія на графіку с) (Pearson & Palmer, 2000) і ізотопної композиції вуглецю в карбонатах палеоґрунтів (тонка пунктирна лінія на графіку с) (Ekart et al., 1999) (цитовано за Retallack, 2001).

Встановлення концентрації вуглекислого газу в палеоатмосфері за допомогою обчислення показника ізотопного фракціонування вуглецю ($\delta^{13}\text{C}$) для палеофітопланктону (за статтею Royer et al., 2001).

Вуглекислий газ, до складу молекули якого входить важкий ізотоп вуглецю (¹³C), має меншу рухливість - його здатність до дифузії нижче порівняно з вуглекислим газом, до складу якого входить легкий ізотоп вуглецю (¹²C). Так, в повітрі здатність до дифузії у молекул ¹³CO₂ - на 4,4 ‰ є меншою ніж у молекул ¹²CO₂ (Craig, 1953), а у воді ці відмінності складають 0,7 ‰ (O'Leary, 1984). Здатність до дифузії є масо-залежною і цей фактор фракціонування важких і легких ізотопів вуглецю може бути виражений у наступному рівнянні:

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{1000 + \delta_a}{1000 + \delta_i}$$

Де: α_{diff} – показник ізотопного фракціонування вуглецю, пов'язаний з відмінностями в швидкостях дифузії важких та легких ізотопів вуглецю в складі CO_2 до місця фотосинтезу; δ_a – показник ізотопного фракціонування вуглецю $\delta^{13}C$ в атмосфері в складі вуглекислого газу; δ_i – показник ізотопного фракціонування вуглецю $\delta^{13}C$ в складі CO_2 всередині рослини при підході до місця фотосинтезу.

У процесі фіксації вуглекислого газу в ході фотосинтезу молекула CO_2 приєднується до молекули рибулозо-1,5-біфосфату. Експерименти, проведені в лабораторіях, показали, що *in vitro* (тобто в дослідах в пробірках) має місце 29 ‰ фракціонування ізотопів вуглецю в сторону кращої фіксації рослинами легкого ізотопу вуглецю-12 (Roeske & O'Leary, 1985). *In vivo*, тобто в живих системах, для судинних рослин цей показник склав - 27 ‰ (Evans et al., 1986; Farquhar et al., 1982), а для фітопланктону – 25 ‰ (Laws et al., 1995; Bidigare et al., 1997; Popp et al., 1998; Hayes et al., 1999). Ці відмінності пов'язані зі зниженням концентрації CO_2 під час його руху від внутрішньоклітинного простору до місця фіксації і 10 ‰ фракціонування пов'язані з вибіркоким зв'язуванням легкого ізотопу вуглецю-12 ферментними системами клітин (Farquhar & Richards, 1984). Встановлений тип фракціонування може бути відображено в наступному рівнянні:

$$\alpha_f = \frac{1000 + \delta_i}{1000 + \delta_p}$$

Де: α_f – показник кінетичного фракціонування вуглецю в процесі фіксації вуглекислого газу; δ_p – показник ізотопного фракціонування вуглецю $\delta^{13}C$ під час фотосинтезу; δ_i – показник ізотопного фракціонування вуглецю $\delta^{13}C$ під час руху CO_2 всередині рослини при підході до місця фотосинтезу.

Необхідно підкреслити, що показник фракціонування вуглецю, пов'язаний з процесом фотосинтезу - є досить стабільним. Однак, в стресових умовах (наприклад, при водному стресі для наземних рослин, при харчовому стресі) - він може варіювати в межах 15 ‰.

Отже, мають місце два найбільш важливих фактора фракціонування ізотопів вуглецю: фактор дифузії молекул CO_2 і фактор хімічного зв'язування молекул CO_2 в ході фотосинтезу. Нижче наведено сумарне рівняння, що враховує вплив обох факторів на характер фракціонування ізотопів вуглецю (за Farquhar et al., 1982; Popp et al., 1989):

$$\alpha_p = \alpha_{diff} + (\alpha_f - \alpha_{diff}) \cdot p_i/p_a,$$

Де: α_p – інтегральний показник фракціонування ізотопів вуглецю (т.т. показник, який враховує дію двох фракціонуючих факторів); p_i – парціальний тиск CO_2 всередині листя рослини; p_a – парціальний тиск CO_2 в атмосфері.

Це рівняння також може бути представлено в іншому вигляді (через показник ϵ , пов'язаний з показником α наступним співвідношенням: $\epsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000$ ‰):

$$\epsilon_p = \epsilon_{diff} + (\epsilon_f - \epsilon_{diff}) \cdot p_i/p_a.$$

Для фітопланктону данне рівняння набуває наступний вигляд: $\epsilon_p = 0,7 + 24,3 \cdot p_i/p_a$.

У судинних рослин продихи забезпечують регуляцію надходження CO_2 в лист. При зростанні концентрації CO_2 в навколишньому середовищі або при зниженні швидкості фотосинтезу - рослина зменшує провіт продихів, що обмежує надходження CO_2 в рослину, і навпаки. NB! При відкритих продихах відбувається втрата вологи рослинами, тому при найменшій можливості - рослина продихи закриває. Це в свою чергу призводить до того, що співвідношення p_i/p_a , як правило, залишається приблизно рівним 0,7, як мінімум для не

стресованих рослин (за Polley et al., 1993; Ehleringer & Cerling, 1995; Beerling, 1996; Bettarini et al., 1997; Arens et al., 2000).

Фітопланктон, на відміну від судинних рослин, не має продохів і, відповідно, має значно менше можливостей контролювати співвідношення рі/ра. Більше того, дифузія CO₂ у воді відбувається в 10⁴ разів повільніше, ніж у повітрі, що також свідчить про менші можливості внутрішнього контролю співвідношення рі/ра. Таким чином, для фітопланктону можна очікувати більш істотну кореляцію між концентрацією CO₂ у воді і інтегральним показником фракціонування ізотопів вуглецю ϵ_p .

McCabe B. (1985) експериментально на змішаній популяції водоростей з декількох озер Нової Зеландії встановив співвідношення між концентрацією CO₂ у воді і значеннями показника ϵ_p в фітопланктоні. Встановлене співвідношення дослідник представив у вигляді наступного рівняння:

$$\epsilon_p = (17,0 \pm 2,2) \cdot \log[\text{CO}_{2\text{aq}}] - 3,4$$

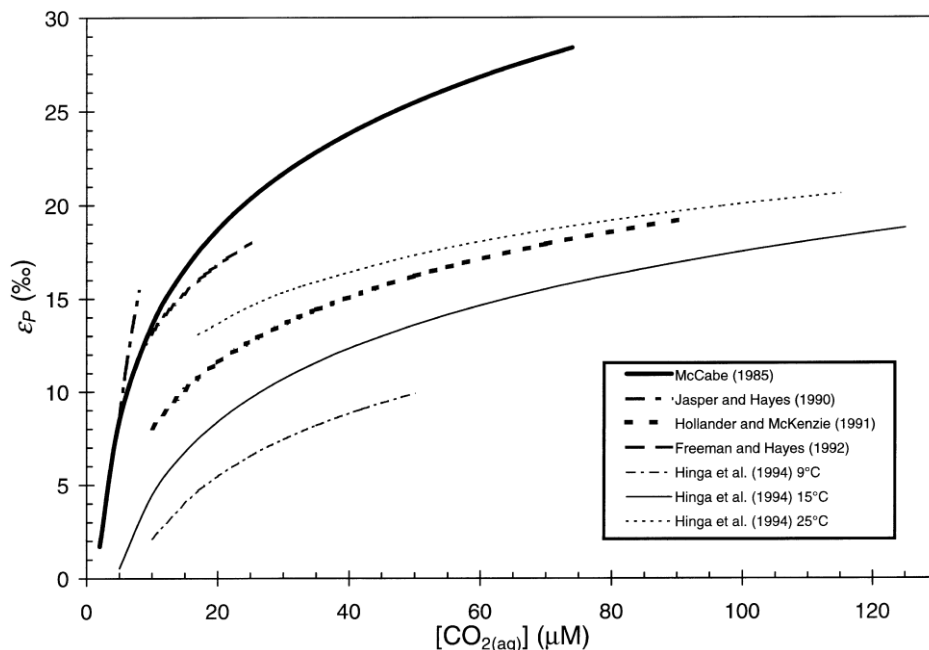
де: [CO_{2aq}] – концентрація CO₂ у воді. Це рівняння дає коректні результати для наступного діапазона концентрацій вуглекислого газу: 2 мкМ ≤ [CO_{2aq}] ≤ 74 мкМ.

Експериментальні дослідження були проведені і іншими вченими: Rau et al., 1989, 1991b - на фітопланктоні Південної Атлантики; Holland & McKenzie, 1991 - на фітопланктоні озера Грейф, Швейцарія; Freeman & Hayes, 1992 - на скомпільованих даних по фітопланктону кількох океанів; Hinga et al., 1994 - на експериментально вирощеному при трьох різних температурах фітопланктоні з діатомових водоростей *Skeletonema costatum*. Jasper J.P. та Hayes J.M. (1990) для обчислення показника ϵ_p - досліджували седименти пізнього Антропогену, а значення концентрації CO₂ ними були розраховані на підставі аналізу крижаного ядра зі станції Схід, Антарктида. Результати всіх п'яти досліджень представлені на графіку (за Royer et al., 2001). Як видно з малюнка, серед побудованих калібрувальних кривих мають місце суттєві відмінності, що призводить до принципових відмінностей в кінцевих результатах досліджень. Так, Міоценові значення показника ϵ_p склали 15,8 ‰ (Freeman & Hayes, 1992). Однак, перерахунок на концентрацію CO₂ у воді, а потім і на значення парціального тиску CO₂ в навколишньому середовищі, дав результати, які достовірно відрізняються один від одного: за калібрувальною кривою McCabe B. (1985) - концентрація CO₂ в навколишньому середовищі в Міоцені становила 400 ppmv, тоді як за калібрувальною шкалою Hollander D.J. та McKenzie J.A. (1991) - майже 1400 ppmv. Аналіз Крейдяних відкладень дав значення $\epsilon_p = 21,2$ ‰ (Freeman & Hayes, 1992). Однак, перерахунок за калібрувальною шкалою McCabe B. (1985) дав концентрацію CO₂ в атмосфері Крейдяного періоду рівну 1000 ppmv, а за шкалою Hollander & McKenzie (1991) - 4900 ppm.

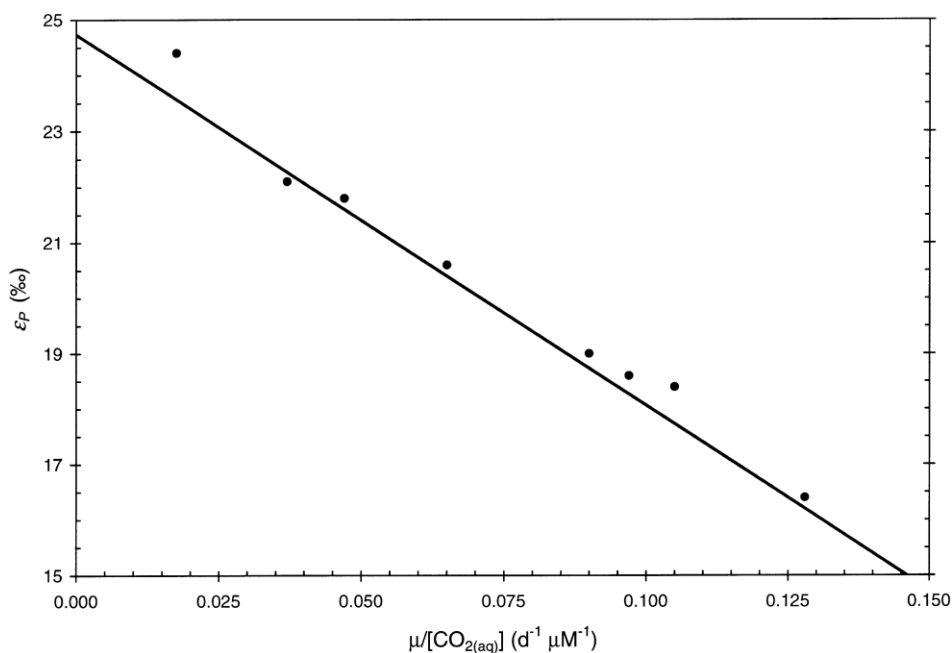
Обмеження методу. У морські осадові відкладення можуть потрапляти і наземні рослини, що зносяться в океан потоком поверхневих вод. Оскільки для наземних судинних рослин через регуляторну роль продигового апарату відсутня залежність показника фракціонування вуглецю від концентрації CO₂ в навколишньому середовищі, то виникла необхідність у встановленні біомаркеру, який би дозволяв розрізняти в морських седиментах залишки морських і наземних рослин. Таким біомаркером стали геопорфірини - похідні від ароматичних ядер хлорофілу (Ekstrom et al., 1983; Hayes 1993). Наземні рослини є основним джерелом геопорфіринів в седиментах. Тоді як виключно водоростеві седименти містять дуже малі кількості геопорфіринів (Haas et al., 1989b). Таким чином, геопорфірини є одним з біомаркерів, що використовуються сьогодні в реконструкції палеоатмосферних концентрацій CO₂ (Popp et al., 1989; Freeman & Hayes, 1992).

Іншим обмеженням використання методу є те, що проведені дослідження показали залежність фракціонування ізотопів вуглецю від температури навколишнього середовища. У зв'язку з цим, в сучасних палеодослідженнях фахівці використовують показник ізотопного

фракціонування кисню $\delta^{18}\text{O}$, що дозволяє реконструювати палеотемператури для вирішення даної проблеми (Freeman & Hayes, 1992; Pagani et al., 1999a, b).



Калібрувальні криві, які дозволяють встановити співвідношення між концентрацією вуглекислого газу у воді і величиною ϵ_P - інтегральним показником, що враховує ізотопне фракціонування вуглецю, пов'язане і з особливостями дифузії важких і легких ізотопів вуглецю в навколишньому середовищі, і з особливостями хімічної фіксації вуглецю в процесі фотосинтезу для сучасного і викопного фітопланктону. Де: $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$ - концентрація вуглекислого газу у воді; ϵ_P - інтегральний показник ізотопного фракціонування вуглецю, $\delta\text{‰}$ (за Royer et al., 2001). У наступних роботах при побудові калібрувальної кривої був врахований показник μ - інтенсивності росту фітопланктону. У сучасних морях швидкість росту фітопланктону чітко корелює з концентрацією фосфат-аніонів (PO_4^{3-}) в морській воді (Bidigare et al., 1997, 1999a). Встановлення концентрації фосфат-аніонів у викопних рештках дозволяє опосередковано виявити швидкість росту фітопланктону в минулі геологічні епохи (за Pagani et al., 1999 a,b).



Калібрувальна крива, яка дозволяє встановлювати співвідношення між інтегральним показником ізотопного фракціонування вуглецю (ϵ_P , ‰) та відношенням показника швидкості росту μ (d^{-1}) до концентрації вуглекислого газу у воді $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$ (цитовано за Royer et al., 2001).

Таким чином, в ряді досліджень оцінки концентрацій CO_2 в палеоатмосфері в геологічному минулому Землі були зроблені з використанням інтегрального показника ізотопного фракціонування вуглецю $\delta^{13}\text{C}$ в морському фітопланктоні як в Антропогеновому періоді (Jasper & Hayes, 1990; Rau et al., 1991a; Jasper et al., 1994), так і в Дочетвертинні епохи (Freeman & Hayes, 1992; Pagani et al., 1999a,b). Цікаво відзначити, що White et al (1994) використовували аналогічну техніку для мохів, які не мають листових продихів і, як наслідок, не мають обмежень у використанні даного методу (на відміну від судинних наземних рослин).

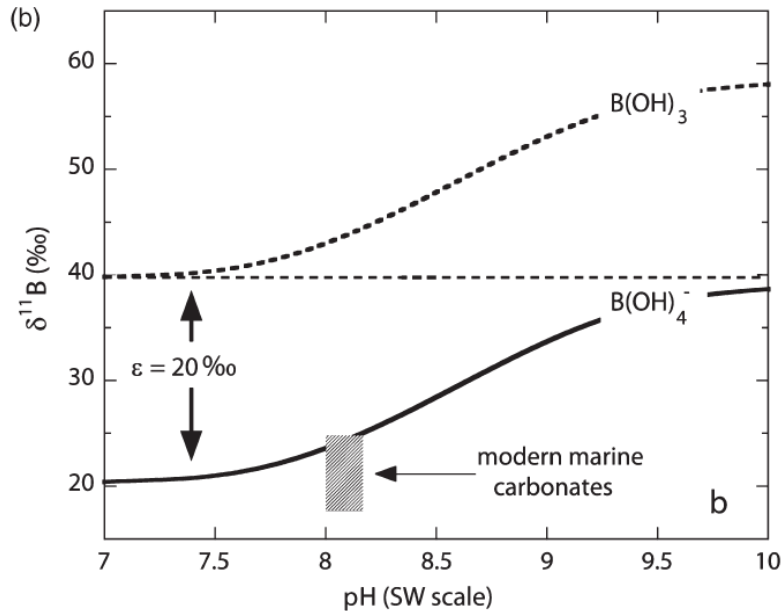
У даного методу досить висока часова роздільна здатність. Тому, при врахуванні всіх лімітуючих факторів (відмінності наземних рослин від водоростей, вплив палеотемператур, вплив інтенсивності росту фітопланктону в геологічному минулому Землі і т.н.) - метод може бути ефективно використаний для оцінки концентрації вуглекислого газу в палеоатмосфері в різні геологічні періоди Фанерозою.

Палеобарометр для визначення концентрації вуглекислого газу в палеоатмосфері, оснований на аналізі показника ізотопного фракціонування бору, $\delta^{11}\text{B}$.

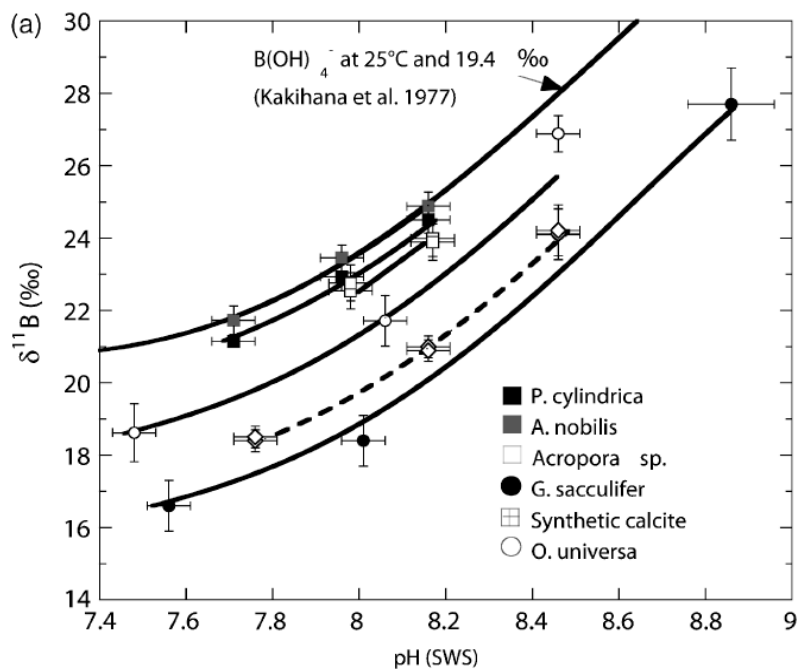
У морській воді бор знаходиться в двох водорозчинних формах - $\text{B}(\text{OH})_3$ і $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Ці дві сполуки розрізняються за співвідношенням в них легких і важких ізотопів бору, ^{10}B і ^{11}B . Польові спостереження та експериментальні дослідження (Hemming & Hanson, 1992; Sanyal et al., 1996) показали, що вбудовування бору в біогенний карбонат кальцію - відображає ізотопну композицію $\text{B}(\text{OH})_4^-$ океанічної води з невеликою ізотопною дискримінацією. Співвідношення в океанічній воді двох розчинних форм бору залежить від рН океанічної води. Ступінь ізотопного фракціонування між двома ізотопами бору $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ у складі сполуки $\text{B}(\text{OH})_4^-$ теж варіює залежно від рН океанічної води (Hemming & Hanson, 1992; Sanyal et al., 1996). Якщо бор вбудовується в фосилізовані організми з кальцієвим скелетом - то ізотопна композиція бору, який вбудувався, відображає ізотопну композицію $\text{B}(\text{OH})_4^-$ в давніх океанах.

Таким чином, аналіз ізотопної композиції бору в фосиліях дозволяє встановити значення рН для давніх океанів; однак, при цьому необхідна температурна корекція отриманих даних (Spivack et al., 1993; Sanyal et al., 1995, 1996; Palmer et al., 1998; Pearson & Palmer, 1999, 2000). А виходячи зі значень палео-рН океанічної води дослідники спроможні зробити певні висновки щодо поведінки розчиненого вуглецю в морській воді, що дозволяє обчислити палеоатмосферну концентарцію CO_2 виходячи зі значень палео-рН і передбачуваних значень загального розчиненого неорганічного вуглецю в морській воді. Цей підхід є основою борного ізотопного методу оцінки палеоконцентрацій CO_2 .

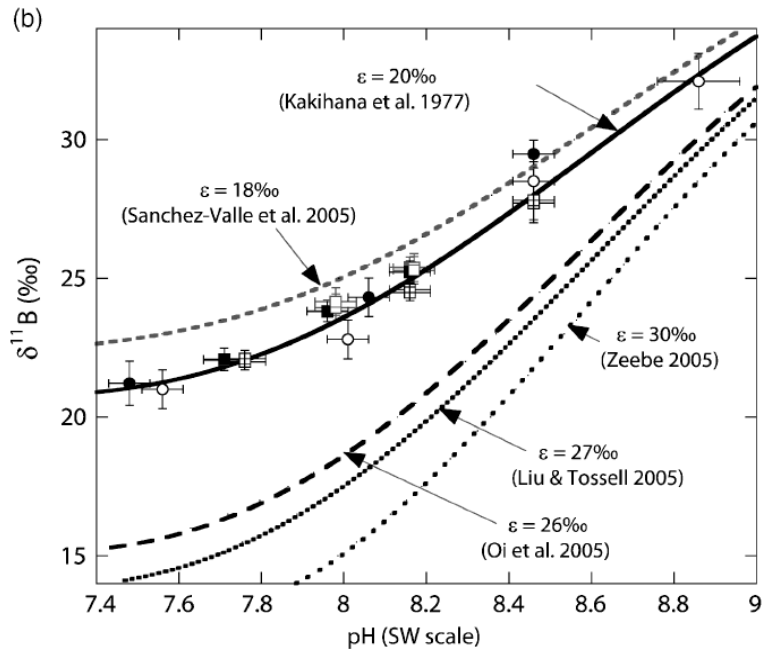
У роботі Hemming N. і Honisch B. (2007) наведені калібрувальні криві, які показують співвідношення між значеннями показника ізотопного фракціонування бору в сучасних морських карбонатах і величиною рН морської води (див. рис.). Крім того, в даній роботі авторами наведені калібрувальні криві, отримані іншими дослідниками (див. рис.). Другий етап роботи дослідників включав оцінку концентрації вуглекислого газу в атмосфері на підставі результатів рН-метрії вод океанів (Hemming & Honisch, 2007 і ін.).



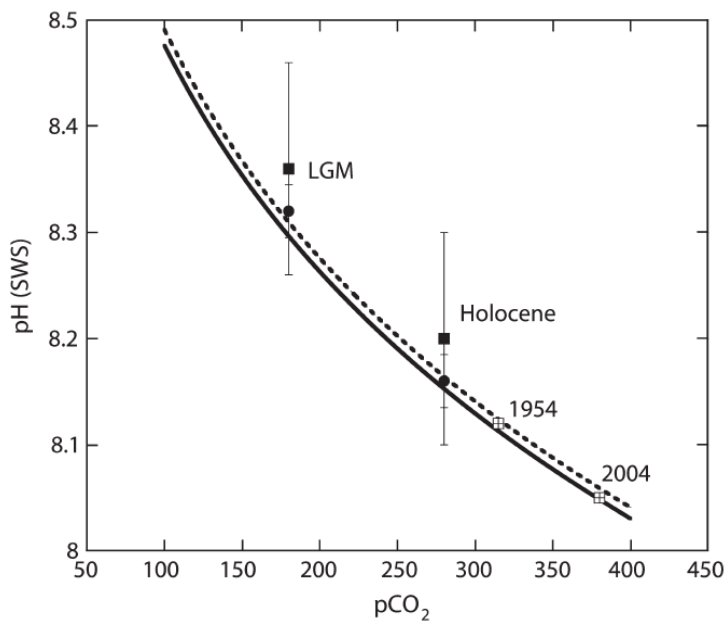
Ізотопна композиція двох домінуючих водорозчинних форм бору в морській воді (розрахована з використанням теоретичного фактора фракціонування за Kakihana et al., 1977). Де: по осі ОХ - значення рН морської води; по осі ОУ - значення показника ізотопного фракціонування бору в сучасних морських карбонатах, $\delta^{11}\text{B}$, ‰. Прямокутником вказані результати аналізів, проведених на сучасних карбонатах Hemming & Hanson (1992) і включають двостулкових молюсків, корали, голкошкірих, кальцифіковані водорості і ооліти (за Hemming & Honisch, 2007).



а - дані для всіх опублікованих калібрувальних досліджень (зафарбовані і зарештовані квадрати - за Honisch et al., 2004, не зафарбовані квадрати - за Reynaud et al., 2004, не зафарбовані кола - за Sanyal et al., 2001, не зафарбовані ромби - за Sanyal et al., 2000; зафарбовані кола - за Sanyal et al., 1996); зверніть увагу на те, що всі емпіричні криві паралельні одна одній, але показують деякі дистанційні відмінності одна до одної і щодо теоретичної боратної кривої за Kakihana et al., 1977.



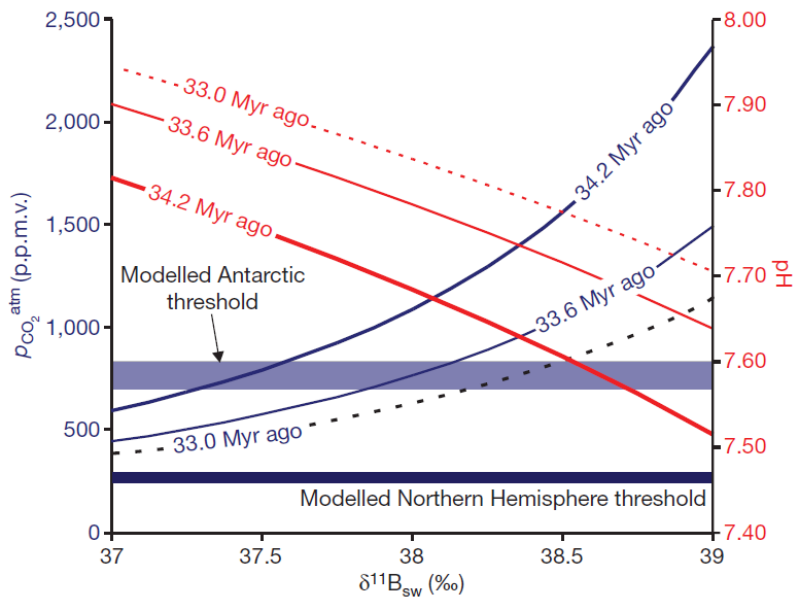
б - відкориговані емпіричні дані з малюнка а і п'ять теоретичних боратних кривих; зверніть увагу на те, що відмінності між теоретичними і емпіричними кривими, мабуть, є результатом відмінностей в експериментальних умовах температури і солоності (за Hemming & Honisch, 2007).



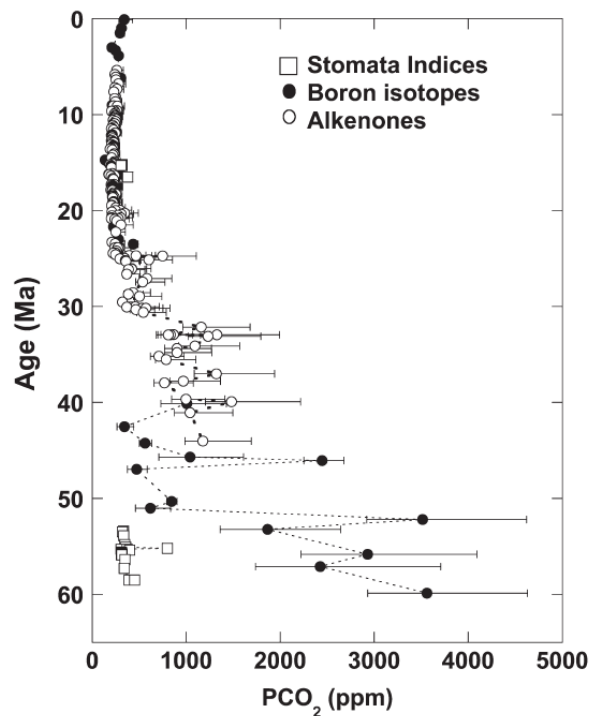
Калібрувальна крива, яка дозволяє встановити співвідношення між кислотністю морської води (pH) і концентрацією вуглекислого газу в атмосфері ($p\text{CO}_2$). Дві криві розраховані для конкретних умов солоності і температури відкритих тропічних вод в Голоцені ($+27^\circ\text{C}$, 2300 $\mu\text{M}/\text{kg}$) і LGM ($+25^\circ\text{C}$, 2370 $\mu\text{M}/\text{kg}$) (де LGM - останній гляціальний максимум). На графіку також зазначені реконструйовані pH-дані по планктонних форамініферах (чорні квадрати - за Sanyal., Et al., 1995 і чорні кола - за Honisch & Hemming, 2005). NB! Відмінності в результатах, представлених в даних роботах (Sanyal., Et al., 1995 і Honisch & Hemming, 2005) пов'язані з використанням різних аналітичних протоколів. Крім того, показані атмосферні дані для 1954 р. і 2004 р. (за Keeling & Whorf, 2005).

Оцінки рівня CO_2 в межах Палеоцену - Плейстоцену з використанням борного методу були зроблені Pearson і Palmer (1999, 2000). Дослідження, проведені P.N. Pearson з колегами (Pearson et al., 2009) на карбонатних мікрофосиліях, дозволили на підставі значень показника ізотопного фракціонування бору встановити значення pH в океані на кордоні Еоцен - Олігоцен (з використанням методик Hemming & Hanson, 1992; Foster, 2008), і потім на

підставі значень рН води давніх океанів визначити значення парціального тиску вуглекислого газу в палеоатмосфері Палеогенового періоду (див. рис.).



Залежності між величинами показника ізотопного фракціонування бору ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}},\text{‰}$), кислотністю морської води (рН) і парціальним тиском вуглекислого газу в палеоатмосфері (pCO_2atm , ppmv) (за Pearson et al., 2009). Де: червоні лінії - реконструкція величин рН океанічної води на підставі значень показника ізотопного фракціонування бору для трьох часових інтервалів (зверху вниз: 33,0 млн.р.т., 33,6 млн.р.т., 34,2 млн.р.т); блакитні лінії - реконструкція парціального тиску вуглекислого газу в палеоатмосфері для трьох часових інтервалів (знизу вгору: 33,0 млн.р.т., 33,6 млн.р.т., 34,2 млн.р.т.). NB: 34,2 млн.р.т. були найнижчі значення рН океанічної води і найвищі значення концентрації CO_2 в палеоатмосфері. Modelled Antarctic threshold - порогова концентрація CO_2 в атмосфері, при якій розвивається покривне зледеніння в Антарктиді.



Значення парціального тиску вуглекислого газу в палеоатмосфері (pCO_2), отримані за допомогою трьох різних методів палеобарометрії: з використанням ізотопів бору (Pearson & Palmer, 2000), алкенонів (Pagani et al., 1999, 2005) та продихового індексу (Royer et al., 2001) (ілюстрація за Hemming & Honisch, 2007).

Література:

- Anderson J.M., Anderson H.M. Palaeoflora of Southern Africa, Molteno Formation (Triassic). Vol. 2. *Gymnosperm* (excluding *Dicroidium*) (Balkema, Rotterdam, 1989).
- Arens N.C., Jahren A.H., Amudson R. Can C₃ plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? // *Paleobiology*. – 2000. – Vol. 26. – P. 137 -164.
- Beerling D.J. ¹³C discrimination by fossil leaves during the late-glacial climate oscillation 12 -10 ka BP // *Oecologia*. – 1996. – Vol. 108. – P. 29 -37.
- Beerling D.J., McElwain J.C., Osborne C.P. Stomatal responses of the “living fossil” *Ginkgo biloba* L. to changes in atmospheric CO₂ concentrations // *J. Exp. Bot.* – 1998. – Vol. 49. –P. 1603 – 1607.
- Berner R.A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂ // *Science*. – 1997. – Vol. 276. – P. 543 – 546.
- Bettarini I., Miglietta F., Raschi A. Studying morphophysiological responses of *Scirpus lacustris* from naturally CO₂-enriched environments. In: Rachi A., Miglietta F., Tognetti R., van Gardingen P.R. (Eds.). *Plant responses to elevated CO₂*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 134 – 147. – 1997.
- Bidigare R.R., Fluegge A., Freeman K.H., et al. Consistent fractionation of ¹³C in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1997. – Vol. 11. – P. 279 -292.
- Bidigare R.R., Fluegge A., Freeman K.H., et al. Corection to “Consistent fractionation of ¹³C in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae” by R.R. Bidigare et al. // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1999a. – Vol. 13. – P. 251 - 252.
- Cowling S.A. Plants and temperature: CO₂ uncoupling // *Science*. – 1999. – Vol. 285. – P. 1500 - 1501.
- Craig H. The geochemistry of stable carbon isotopes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1953. – Vol. 15. – P. 105 – 111.
- Ehleringer J.R., Cerling T.E. Atmospheric CO₂ and the ratio of intercellular to ambient CO₂ concentrations in plants // *Tree Physiology*. – 1995. – Vol. 15. – P. 105 – 111.
- Ekart D.P., Cerling T.E., Montanez I.P., Tabor N.J. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide // *Am. J. Sci.* – 1999. – Vol. 299. – P. 805 – 827.
- Ekstrom A., Fookes C.J.R., Hambley T., Loehh J., Miller S.A., Taylor J.C. Determination of the crystal structure of a petroporphyrin isolated from oil shale // *Nature*. – 1983. – Vol. 306. – P. 173 – 174.
- Evans J.R., Sharkey T.D., Berry J.A., Farquhar G.D. Carbon isotope discrimination measured concurrently with gas exchange to investigate CO₂ diffusion in leaves of higher plants // *Australian J. Plant Physiol.* – 1986. – Vol. 13. – P. 281 – 292.
- Farquhar G.D., Richards R.A. Isotopic composition of plant carbon correlates with water-use efficiency of wheat genotypes // *Australian J. Plant Physiol.* – 1984. – Vol. 11. – P. 539 – 552.
- Farquhar G.D., O’Leary M.H., Berry J.A. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves // *Australian J. Plant Physiol.* – 1982. – Vol. 9. – P. 121 – 137.
- Foster G.L. Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: a boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2008. – Vol. 271. – P. 254 – 266.
- Freeman K.H., Hayes J.M. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO₂ levels // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1992. – Vol. 6. – P. 185 – 198.
- Gomankov A.V., Meyen S.V. Tatarinovaya flora (sostav i rasprostranenie v pozdnei permii Evrazi) [Tatarian flora (composition and distribution in the late Permian of Eurasia)]. (Trudy Akademia Nauk SSSR. – 1986. – Vol. 401.
- Hayes J.M. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence // *Marine Geology*. – 1993. – Vol. 113. – P. 111 – 125.
- Hayes J.M., Popp B.N., Takigiky E., Johnson M.W. An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989b. – Vol. 53. – P. 2961 – 2972.
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. The abundance of ¹³C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma // *Chemical Geology*. – 1999. – Vol. 161. – P. 103 – 125.
- Hemming N.G., Hanson G.N. Boron isotope composition and concentration in modern marine carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1992. – Vol. 59. – P. 371 – 379.

- Hemming N.G., Honisch B. Boron isotopes in marine carbonate sediments and the pH of the ocean // *Developments in Marine Geology*. – 2007. – Vol. 1. – P. 717 – 734.
- Hinga K.R., Arthur M.A., Pilson M.E.Q., Whitaker D. Carbon isotope fractionation by marine phytoplankton in culture: the effects of CO₂ concentration, pH, temperature, and species // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1994. – Vol. 8. – P. 91 – 102.
- Hollander D.J., McKenzie J.A. CO₂ control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: a paleo-pCO₂ barometer // *Geology*. – 1991. – Vol. 19. – P. 929 – 932.
- Honisch B., Hemming N.G., Grotoli A.G., Amat A., Hanson G.N., Bijma J. Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68. – P. 3675 -3685.
- Honisch B., Hemming N.G. Surface ocean pH response to variations in pCO₂ through two full glacial cycles // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Vol. 236. – P. 305 -314.
- Jahren A.H., Arens N.C., Sarmiento G., Guerro J., Amundson R. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous // *Geology*. – 2001. – Vol. 29. – P. 159 – 162.
- Jasper J.P., Hayes J.M. A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary // *Nature*. – 1990. – Vol. 347. – P. 462 – 464.
- Jasper J.P., Hayes J.M., Mix A.C., Prahl F.G. Photosynthetic fractionation of ¹³C and concentrations of dissolved CO₂ in the central equatorial Pacific during the last 255,000 years // *Paleoceanography*. – 1994. – Vol. 9. – P. 781 – 798.
- Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M., Okamoto M. Fundamental studies on the ion-exchange of boron isotopes // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1977. – Vol. 50. – P. 158 -163.
- Keeling C.D., Whorf T.P. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO sampling network, in trends: A compendium of data on global change. C.D.I.A. Center, Oak Ridge National Laboratory, TN: U.S. Department of Energy. – 2005.
- Khalil M.A.K. (ed.) Atmospheric methane 86 (Springer, Berlin, 2000).
- Krull E.S., Retallack G.J., Campbell H.J., Lyon G.L. δ¹³C_{org} chemostratigraphy of the Permian-Triassic boundary in the Maitai Group, New Zealand: evidence for high-latitude methane release // *NZ J. Geol. Geophys.* – 2000. – Vol. 43. – P. 21 – 32.
- Kurscher W.M., van der Burgh J., Visscher H., Dilcher D.L. Oak leaves as biosensors of late Neogene and early Pleistocene paleoatmospheric CO₂ concentrations // *Mar. Micropaleont.* – 1996. – Vol. 27. – P. 299 – 312.
- Laws E.A., Popp B.N., Bidigare R.R., Kennicutt M.C., Macko S.A. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO₂]_{aq}: theoretical considerations and experimental results // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59. – P. 1131 – 1138.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E., Allegre C.J. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. – P. 951 – 954.
- Meyen S.V. *Fundamentals of Palaeobotany* (Chapman & Hall, London, 1987).
- McCabe B. The Dynamics of ¹³C in Several New Zealand Lakes. PhD Thesis. University of Waikato, New Zealand. – 1985.
- McGowan B., Li Q.-Y. Miocene climatic oscillation recorded in the Lakes Entrance oil shaft, southern Australia // *Aust. J. Earth Sci.* – 1997. – Vol. 43. – P. 129 -148.
- O'Leary M.H. Measurement of the isotope fractionation associated with diffusion of carbon dioxide in aqueous solution // *J. Physic. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – P. 823 – 825.
- Pagani M., Arthur M.A., Freeman K.H. Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide // *Paleoceanography*. – 1999a. – Vol. 14. – P. 273 – 292.
- Pagani M., Freeman K.H., Arthur M.A. Late Miocene atmospheric CO₂ concentrations and the expansion of C₄ grasses // *Science*. – 1999b. – Vol. 285. – P. 876 – 879.
- Pagani M., Lemarchand D., Spivack A., Gaillardet J. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005a. – Vol. 69. – P. 953 – 961.
- Pagani M., Zachos J.C., Freeman K.H., Tipple B., Bohaty S. Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene // *Science*. – 2005b. – Vol. 309. – P. 600 – 603.
- Palmer M.R., Pearson P.N., Cobb S.J. Reconstructing past ocean pH-depth profiles // *Science*. – 1998. – Vol. 282. – P. 1468 -1471.
- Pearson P.N., Foster G.L., Wade B.S. Atmospheric carbon dioxide through the Eocene – Oligocene climate transition // *Nature*. – 2009. – Vol. 461. – P. 1110 – 1114.
- Pearson P.N., Palmer M.R. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentrations // *Science*. – 1999. – Vol. 284. – P. 1824 -1826.

- Pearson P.N., Palmer M.R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years // *Nature*. – 2000. – Vol. 406. – P. 695 - 699.
- Polley H.W., Johnson H.B., Marino B.D., Mayeux H.S. Increase in C₃ plant water-use efficiency and biomass over Glacial to present CO₂ concentrations // *Nature*. – 1993. – Vol. 361. – P. 61 – 64.
- Popp B.N., Takigiku R., Hayes J.M., Louda J.W., Baker E.W. The post-Paleozoic chronology and mechanism of ¹³C depletion in primary marine organic matter // *American J. Sci.* – 1989. – Vol. 289. – P. 436 -454.
- Popp B.N., Laws E.A., Bidigare R.R., Dore J.E., Hanson K.L., Wakeham S.G. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62. – P. 69 -77.
- Rau G.H., Takahashi T., Des Marais D.J. Latitudinal variations in plankton δ¹³C: implications for CO₂ and productivity in past oceans // *Nature*. – 1989. – Vol. 341. – P. 516 – 518.
- Rau G.H., Froelich P.N., Takahashi T., Des Marais D.J. Does sedimentary organic δ¹³C record variations in Quaternary ocean [CO_{2(aq)}]? // *Paleoceanography*. – 1991a. – Vol. 6. – P. 335 – 347.
- Rau G.H., Takahashi T., Des Marais D.J., Sullivan C.W. Particulate organic matter δ¹³C variations across the Drake Passage // *J. Geophys. Res.* - 1991b. – Vol. 96. – P. 15131 – 15135.
- Retallack G.J. Postapocalyptic greenhouse revealed by earliest Triassic paleosols in the Sydney Basin, Australia // *Geol. Soc. Am. Bull.* – 1999. – Vol. 111. – P. 52 – 70.
- Retallack G.J. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles // *Nature*. – 2001. – Vol. 411. – P. 287 – 290.
- Retallack G.J., Bestland E.A., Fremd T. Eocene and Oligocene paleosols in central Oregon // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* – 2000. – Vol. 344. – P. 1 – 192.
- Reynaud S., Hemming N.G., Juillet-Leclerc A., Gattuso J.-P. Effect of pCO₂ and temperature on the boron isotopic composition of a zooxanthellate coral: *Acropora* sp. // *Coral Reefs*. - 2004. – Vol. 23. – P. 539 -546. doi:10.1007/s00338-00004-00399.
- Roeske C.A., O'Leary M.H. Carbon isotope effect on carboxylation of ribulose biphosphate catalyzed by ribulosebiphosphate carboxylase from *Rhodospirillum rubrum* // *Biochemistry* . – 1985. – Vol. 24. – P. 1603 – 1607.
- Royer D.L., Berner R.A., Beerling D.J. Phanerozoic atmospheric CO₂ change: evaluating geochemical and paleobiological approaches // *Earth-Science Reviews*. – 2001. – Vol. 54. – P. 349 – 392.
- Royer D.L., Berner R.A., Hickey L.J. Estimating latest Cretaceous and early Tertiary atmospheric pCO₂ from stomatal indices // *Geol. Soc. Am. Abstr.* – 2000. – Vol. 32(7). A 196.
- Royer D.L., Wing S.L., Beerling D.J., Jolley D.W., Koch P.L., Hickey L.J., Berner R.A. Paleobotanical evidence for near present-day levels of atmospheric CO₂ during part of the tertiary // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – P. 2310 – 2313.
- Sanyal A., Bijma J., Spero H.J., Lea D.W. Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *G. sacculifer*: Implications for the boron isotope paleo-pH proxy // *Paleoceanography*. – 2001. – Vol. 16. – P. 515 -519.
- Sanyal A., Hemming N.G., Hanson G.N., Broecker W.S. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera // *Nature*. - 1995. – Vol. 373. – P. 234 – 236.
- Sanyal A., Hemming N.G., Broecker W.S., Lea D.W., Spero H.J., Hanson G.N. Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments // *Paleoceanography*. - 1996. – Vol. 11. – P. 513 – 517.
- Sanyal A., Nugent M., Reeder R.J., Bijma J. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: Evidence from inorganic calcite precipitation experiments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64. – P. 1551 – 1555.
- Spivack A.J., You C.-F., Smith H.J. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr // *Nature*. - 1993. – Vol. 363. – P. 149 – 151.
- Thomas E., Zachos J.C., Bralower T.J. in *Warm Climates in Earth History* (eds Huber B.T., MacLeod K.G., Wing S.L.). – P. 132-160. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000).
- Utescher T., Mossbrugger U., Ashraf A.R. Terrestrial climate evolution in northwest Germany over the last 25 million years // *Palaios*. – 2000. – Vol. 15. – P. 430 - 449.
- Veizer J., Godderis Y., Francois L.M. Evidence for decoupling of atmospheric CO₂ and global climate during the Phanerozoic eon // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. - P. 698 – 701.
- White J.W.C., Ciais P., Figge R.A., Kenny R., Markgraf V. A High-resolution record of atmospheric CO₂ content from carbon isotopes in peat // *Nature*. – 1994. – Vol. 367. – P. 153 – 156.