

ПРОБЛЕМЫ ИЗОТОПНОЙ ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИИ ДЛЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

А.А. Бердникова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геоморфологии и палеогеографии, аспирант; e-mail: alinaberdnikowa@yandex.ru

Изотопно-кислородный анализ является важным инструментом корреляции палеогеографических событий как внутри Каспийского региона, так и при комплексном рассмотрении истории развития Каспия на фоне глобальных изменений климата. Применение изотопно-кислородного метода в качестве палеотемпературного для Каспийского региона при нынешнем уровне знаний теоретически не может быть обосновано, такие реконструкции для Каспийского моря требуют особого подхода. Необходимых специальных исследований в регионе до настоящего момента проведено не было. Практическая попытка осуществления расчетов палеотемператур для позднего плейстоцена – голоцена была проведена на основании изотопно-кислородных данных по двум скважинам в северной части Каспийского моря. В качестве материала для измерений выбраны раковины остракод, которые считаются одними из наиболее надежных индикаторов палеоэкологических параметров. В работе осуществлена попытка решения ряда вариаций уравнений палеотемпературной шкалы с некоторой степенью условности несколькими способами, путем принятия поправки на водный фон за ноль, расчетом водного фона через показатель солености и учета таксономических и метаболических особенностей раковин остракод. Полученные в результате значения, согласно которым температура воды в позднем плейстоцене – голоцене могла составлять от 12,8 до 99,7°C в первом, от 5,4 до 49,9°C – во втором и порядка 35,4–62,3°C – в голоцене в третьем случае, аномально завышены. Вычисленные палеотемпературы нельзя считать достоверными. Сделан вывод о неприменимости рассмотренных методов для вычисления палеогидрологических параметров в Каспийском регионе. Показаны важность и необходимость подбора и введения специальных поправок, так как изменение изотопного состава воды в закрытом водоеме подчиняется гораздо более сложным тенденциям, нежели в океане, и требует детального изучения всех влияющих на него факторов.

Ключевые слова: палеотемпературные реконструкции, стабильные изотопы, поздний плейстоцен, голоцен, остракоды, Северный Каспий

ВВЕДЕНИЕ

Изучение стабильных изотопов кислорода и углерода в морских карбонатах получило широкое распространение с тех пор, как впервые было предложено Г.К. Юри в 1947 г. [Urey, 1947] и с первых исследований [Emiliani, 1955; Epstein et al., 1951, 1953; McCrea, 1950]. Оно дало бесценную информацию о климате прошлого, об изменениях уровня моря и о природных условиях в целом, послужило основой для климатостратиграфии плейстоцена. На основании развитого А. Ньером [Nier, 1947] метода масс-спектрометрии для измерения различий изотопных составов природных соединений и расчетов термодинамических свойств и фракционирования изотопов Г.К. Юри [Urey, 1947] была разработана методика использования изотопного состава кислорода кальцита в качестве палеотермометра [Epstein et al., 1953]. Изотопно-кислородный метод стал рассматриваться как палеотемпературный, а для расчетов были выведены различные формулы.

Изотопно-кислородная стратиграфия плейстоцена Каспия не разработана. Изотопные исследования крайне немногочисленны, обычно они являются частью комплексных исследований в отдельном районе для узкого временного интервала

[Николаев, 1995; Федоров, 1999; Ferronsky et al., 1995, 1997; Froehlich et al., 1999; Shkatova, 2010; Abreu, Nummedal, 2007]. Основной целью изотопно-кислородного анализа, как правило, является реконструкция палеотемператур, а основным материалом – карбонатные раковины организмов. Важная проблема для палеотермометрии Каспия – отсутствие специальных исследований изотопного состава раковин биогенных карбонатов, которые позволили бы ввести коэффициенты в расчеты для калибровки вычислений палеопоказателей.

Цель данного исследования – установление применимости и обоснованности существующих способов вычисления палеотемператур для Каспийского моря, выяснение возможности проведения расчетов с учетом сложности эволюции изучаемого региона и без учета поправки на фоновые значения воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Практическая попытка осуществления расчетов была проведена на основании изотопно-кислородных данных по двум скважинам в северной части Каспийского моря (рис.). Скважина КОР-4

пробурена в обширной плоскодонной котловине Широтной. Глубина водоема в этом месте составляет 11 м. Забой керна – 56,4 м. Скважина ИГС-1 глубиной 60 м с отметкой устья –34,9 м пробурена на структуре Филановского [Berdnikova et al., 2018; 2019].

Современные среднегодовые показатели солёности составляют от 2–3 до 10‰ в зависимости от сезона и положения точки измерения. Существенное опресняющее влияние оказывают впадающие реки. В районе устья Волги солёность составляет лишь 1–3‰. Изотопный состав вод Волги – 9,5‰. Влияние на показатель солёности также оказывает льдообразование, южная граница которого примерно совпадает с границей Северного Каспия. Зимой солёность Каспия повышается. Температура морской воды в Северном Каспии наиболее нестабильна по сравнению с другими участками. Средний показатель изотопно-кислородного состава атмосферных осадков составляет порядка – 7,9‰. Показатели $\delta^{18}\text{O}$ грунтовых вод в районе Северного Прикаспия колеблются в интервале от –15,5 до –13,5‰. Анализ открытых источников позволяет предположить, что в придонном слое изотопный состав воды Северного Каспия в среднем составляет от –2 до –3‰.

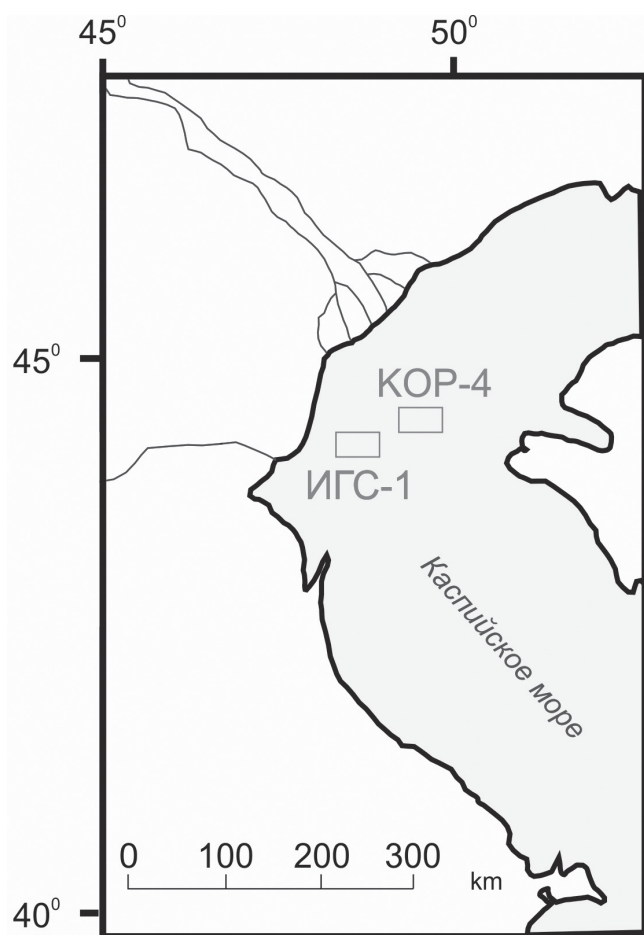


Рис. Местоположение скважин на схеме
Fig. Borehole locations on the map

Изучение вариации изотопного состава воды Каспийского моря в прошлом возможно посредством анализа изотопного состава морских карбонатных раковин. В качестве материала для измерений выбраны раковины остракод, использование которых имеет ряд преимуществ. Раковина остракоды состоит из богатого хитиноидным веществом низкомагнезиального кальцита, что в работе позволяет избежать проблем, связанных со сложной минералогией. Створки легко выделить из отложений, они обладают хорошей сохранностью, характеризуются высокой частотой встречаемости по сравнению с макрофауной, что особенно важно при работе с кернами скважин. Остракоды расселяются независимо от донных течений и, являясь весьма тонкими биоиндикаторами, хорошо реагируют изменениями своего состава и внешнего облика даже на незначительные вариации состояния водной среды. От других представителей мейобентоса, имеющих раковину, остракоды выгодно отличаются тем, что они имеют различные экологические особенности распространения, что позволяет успешно применять их при фациальном анализе [Morkhoven van, 1962]. Остракоды также характеризуются высокими темпами эволюции, что является важнейшим условием для детальных стратиграфических исследований.

Развитие организма на каждой возрастной стадии сопровождается линькой с полной регенерацией раковины в течение короткого времени. При этом кальций в CaCO_3 раковины полностью усваивается из окружающей воды, поэтому раковина отражает дискретные палеоэкологические условия [Turpen, Angell, 1971]. Крайне важно оговорить физические и/или химические параметры, которые влияют на фракционирование изотопов кислорода между кальцитом остракод и средой их обитания (в данном случае, морской водой). Это поможет избежать неопределенности при реконструкции палеоэкологической среды на основании изотопно-кислородных данных. Последние исследования, посвященные этим вопросам [Chivas et al., 2001], показывают, что помимо температуры важную роль могут играть pH воды, солёность и/или ее ионный состав. Строение раковин находится в термодинамическом равновесии с гидродинамическими условиями водной среды [Xia et al., 1997; Grafenstein von et al., 1999]. Однако важно понимать, что это равновесие все же условно, так как не существует организмов, изотопный состав которых не несет в себе следов метаболических эффектов. В данной работе изучены морские виды, которые не дышат атмосферным воздухом, т. е. не обогащаются за его счет изотопом ^{18}O . Остракоды необычны тем, что их створки обогащены ^{18}O [Xia et al., 1997] по сравнению с медленно осаждающимся неорганическим кальцитом,

тогда как большинство других кальцифицирующих организмов обеднены ^{18}O . Отклонения между значениями $\delta^{18}\text{O}$ остракод и $\delta^{18}\text{O}$, ожидаемой для неорганического кальцита, зависят от таксономии и колеблются от +1,5 до +3‰ в зависимости от вида [Grafenstein von et al., 1999]. Случайными метаболическими эффектами такие отклонения в раковинах остракод объясняться не могут.

Для измерений использовались раковины взрослых особей, т. к. скорость кальцификации, которая выше для ранневозрастных стадий, также может влиять на фракционирование изотопов кислорода [Chivas et al., 1983]. В целом остракоды считаются одним из наиболее надежных индикаторов палеоэкологических параметров, а их раковины могут быть использованы для изотопно-кислородных реконструкций.

В рамках данной работы предварительно было проведено таксономическое определение используемых для изотопного анализа створок остракод. Все дальнейшие построения проведены для двух часто встречающихся видов: *Paracyprideis sp.* и *Bacunella dorsoarcuata*. В ситуации смены фаунистических комплексов и отсутствия раковин указанных видов или их плохой сохранности использовались такие фаунистически близкие им виды, как *Amnicythere quinquetuberculata*, *Loxosconcha gibboides*, или широко распространенный в некоторых отложениях вид *Cypredeis torosa*. Кроме того, были измерены живые заспиртованные экземпляры вида *Euxinocythere virgata*.

Измерения содержания $\delta^{18}\text{O}$ в раковинах остракод относительно стандартов – аналогов международного стандарта PDB (а именно, IAEA-CO-1, NaHCO₃, NBS) из керна скважины ИГС-1 проводилось в изотопной лаборатории геологического факультета МГУ, из керна скважины КОР-4 – в лаборатории Geolab Утрехтского университета. В обеих лабораториях для этих целей использовалась система GasBench II, подключенная непосредственно к масс-спектрометру (Thermo Fisher Scientific в лаборатории Утрехтского университета, Delta V Advantage в лаборатории МГУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование изотопно-кислородного метода в качестве палеотермометра стало возможно благодаря тому, что Г.К. Юри [Urey, 1947] установил зависимость коэффициента фракционирования обменной реакции при образовании карбоната кальция в воде от ее температуры. Проблема расчета константы равновесия была решена экспериментальным путем в силу неполноты теоретических данных. В результате был создан палеотермометр и так называемое уравнение палеотемпературной шкалы.

Наиболее уязвимым местом изотопной палеотермометрии является неопределенность изотопного состава воды прошлого или «водный фон» [Тейс, Найдин, 1973]. В связи с этим любые вариации уравнения палеотемпературной шкалы можно решить лишь с некоторой степенью условности. В своей работе мы использовали наиболее распространенные из них:

$$T = 16,5 - 4,3(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,14(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Epstein et al., 1951];

$$T = 16,2 - 4,2(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Epstein et al., 1953];

$$T = 16,9 - 4,2(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Craig, 1965];

$$T = 16,9 - 4,38(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,1(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[O'Neil et al., 1969];

$$T = 16,9 - 4,38(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,1(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Shackleton, 1974];

$$T = 17 - 4,52(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,03(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Erez, Luy, 1983];

$$T = 16 - 4,14(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Anderson, Athur, 1983];

$$T = 16,9 - 4,2(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Xia et al., 1997];

$$T = 16 - 4,14(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}})^2$$

[Leng, Marshall, 2004],

где T – температура воды, в которой образовывался карбонат кальция ($^{\circ}\text{C}$), $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ok}}$ – изотопный состав кислорода углекислого газа, полученного из карбоната кальция путем разложения его 100%-й ортофосфорной кислотой и измеренного относительно стандарта PDB, а $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ow}}$ – изотопный состав углекислого газа, изотопно уравновешенного с водой, в которой образовывался карбонат кальция, и измеренный относительно SMOW.

Одним из способов решения проблемы считается принятие поправки на водный фон за ноль. Предприняв такую попытку, как видно из табл. 1, по материалам обеих скважин мы получили для Северного Каспия крайне завышенные, нереалистичные результаты, согласно которым температура воды в позднем плейстоцене – голоцене могла составлять от 12,8 до 99,7 $^{\circ}\text{C}$. Такой результат наглядно доказывает неприменимость этой методики в Каспийском регионе. Вероятно, проблема в первую очередь связана с тем, что в ходе ледниково-межледниковых циклов фон воды Каспия играл важную роль и был крайне изменчив (так как $\delta^{18}\text{O}$ льда резко отличалась от $\delta^{18}\text{O}$ океанической воды).

Еще одним способом является расчет водного фона через другие показатели, например соленость. Исходя из имеющихся в настоящий момент работ, посвященных Каспийскому морю, мы предложили единственно возможную для таких расчетов схему, которая заключается в использовании математи-

ческой связи между $\delta^{18}\text{O}$ карбоната и соленостью водоема, описанной в исследованиях Т.С. Азизова [1989]. Вычислив соленость с помощью уравнения В.Н. Еремеева [1974], выведенного для 20–40° с. ш. Атлантики, был определен показатель $\delta^{18}\text{O}$ воды, после чего рассчитанные значения подставлены в вариации уравнения палеотемпературной шкалы. Нами была предпринята попытка реализовать описанную схему, однако достаточно обосновать применение такой методики для Каспийского моря невозможно в связи с тем, что в отличие от океана соленость в закрытом водоеме не определяется ис-

ключительно лишь балансом выпадающих осадков и испарения, важную роль играет приток пресных вод с водосбора, имеющих более легкий изотопный состав. Данная методика, как видно из табл. 2, позволяет получить более узкий диапазон палеотемператур для позднего плейстоцена – голоцена: от 5,4 до 49,9°C. Несмотря на то что лишь некоторые полученные значения аномально завышены, вычисленные палеотемпературы нельзя считать достоверными как по причине недостаточной обоснованности использования метода, так и по причине аномальности результатов.

Таблица 1

Палеотемпературы, рассчитанные путем принятия поправки на фон воды за ноль

Название образца	$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$ ‰	Температура, °C								
		[Epstein, 1951]	[Epstein, 1953]	[Graig, 1965]	[O'Neil, 1969]	[Shackleton, 1974]	[Erez, Luz, 1983]	[Anderson, Athur, 1983]	[Xia, 1997]	[Leng, Marshall, 2004]
IGS-10	–3	30,7	30,0	30,7	30,9	30,9	30,8	29,6	30,7	29,6
IGS-19,7	–3,6	33,8	33,0	33,7	34,0	34,0	33,7	32,6	33,7	32,6
IGS-19,8	–4,6	39,2	38,3	39,0	39,2	39,2	38,4	37,8	39,0	37,8
IGS-111,3	–4,5	38,7	37,7	38,4	38,6	38,6	37,9	37,3	38,4	37,3
IGS-114,3	–0,6	19,1	18,8	19,5	19,6	19,6	19,7	18,5	19,5	18,5
IGS-15	–5,3	43,2	42,1	42,8	42,9	42,9	41,8	41,6	42,8	41,6
IGS-17,4	–7,9	59,2	57,5	58,2	57,7	57,7	54,6	56,8	58,2	56,8
IGS-33	0,05	16,3	16,0	16,7	16,7	16,7	16,8	15,8	16,7	15,8
IGS-33,4	–2,15	26,4	25,8	26,5	26,8	26,8	26,9	25,5	26,5	25,5
IGS-37,6	0,4	14,8	14,5	15,2	15,2	15,2	15,2	14,4	15,2	14,4
IGS-39	–6,2	48,5	47,2	47,9	47,9	47,9	46,2	46,7	47,9	46,7
IGS-43,2	–5,7	45,6	44,4	45,1	45,1	45,1	43,7	43,8	45,1	43,8
IGS-47,4	0,8	13,1	12,9	13,6	13,5	13,5	13,4	12,8	13,6	12,8
IGS-50,2	0,35	15,0	14,7	15,4	15,4	15,4	15,4	14,6	15,4	14,6
KOP-4157	–5,86	46,5	45,3	46,0	46,0	46,0	44,5	44,7	46,0	44,7
KOP-43	–6,24	48,8	47,5	48,2	48,1	48,1	46,4	46,9	48,2	46,9
KOP-410	–1,62	23,8	23,3	24,0	24,3	24,3	24,4	23,0	24,0	23,0
KOP-413	–13,46	99,7	96,3	97,0	94,0	94,0	83,3	95,3	97,0	95,3
KOP-427	–6,3	49,1	47,8	48,5	48,5	48,5	46,7	47,2	48,5	47,2
KOP-431	–4,5	38,7	37,7	38,4	38,6	38,6	37,9	37,3	38,4	37,3
KOP-436	–1,46	23,1	22,6	23,3	23,5	23,5	23,7	22,3	23,3	22,3
KOP-437	–2,97	30,5	29,8	30,5	30,8	30,8	30,7	29,4	30,5	29,4
KOP-439	0,8	13,1	12,9	13,6	13,5	13,5	13,4	12,8	13,6	12,8
KOP-445	0,48	14,5	14,2	14,9	14,8	14,8	14,8	14,0	14,9	14,0
KOP-454	–9,84	72,4	70,1	70,8	69,7	69,7	64,4	69,3	70,8	69,3
KOP-475	–10,87	79,8	77,2	77,9	76,3	76,3	69,7	76,4	77,9	76,4
KOP-458	–5,65	45,3	44,1	44,8	44,8	44,8	43,5	43,5	44,8	43,5
KOP-461	–2,54	28,3	27,7	28,4	28,7	28,7	28,7	27,4	28,4	27,4
KOP-462	–1,91	25,2	24,7	25,4	25,6	25,6	25,7	24,4	25,4	24,4

Таблица 2

Палеотемпературы, вычисленные путем вывода фона воды через соленость

Название образца	$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{воды}}$ ‰	Температура, °C								
			[Epstein, 1951]	[Epstein, 1953]	[Graig, 1965]	[O'Neil, 1969]	[Shackleton, 1974]	[Erez, Luz, 1983]	[Anderson, Athur, 1983]	[Xia, 1997]	[Leng, Marshall, 2004]
IGS-10	-3	-3,2	15,6	15,3	16,0	16,0	16,0	16,1	15,2	16,0	15,2
IGS-19,7	-3,6	-3,4	17,3	16,9	17,6	17,7	17,7	17,8	16,7	17,6	16,7
IGS-19,8	-4,6	-3,8	20,1	19,7	20,4	20,5	20,5	20,7	19,4	20,4	19,4
IGS-111,33	-4,5	-3,8	19,8	19,4	20,1	20,2	20,2	20,4	19,2	20,1	19,2
IGS-114,3	-0,6	-2,3	9,5	9,3	10,0	9,6	9,6	9,3	9,2	10,0	9,2
IGS-15	-5,3	-4,0	22,1	21,7	22,4	22,5	22,5	22,7	21,4	22,4	21,4
IGS-17,4	-7,9	-5,0	30,1	29,5	30,2	30,4	30,4	30,4	29,1	30,2	29,1
IGS-33	0,05	-2,1	7,9	7,8	8,5	8,0	8,0	7,5	7,7	8,5	7,7
IGS-33,4	-2,15	-2,9	13,4	13,1	13,8	13,7	13,7	13,6	13,0	13,8	13,0
IGS-37,6	0,4	-2,0	7,1	7,0	7,7	7,1	7,1	6,5	6,9	7,7	6,9
IGS-39	-6,2	-4,4	24,8	24,3	25,0	25,2	25,2	25,3	24,0	25,0	24,0
IGS-43,2	-5,7	-4,2	23,3	22,8	23,5	23,7	23,7	23,9	22,5	23,5	22,5
IGS-47,4	0,8	-1,8	6,2	6,1	6,8	6,1	6,1	5,4	6,1	6,8	6,1
IGS-50,2	0,35	-2,0	7,2	7,1	7,8	7,2	7,2	6,6	7,1	7,8	7,1
KOP-4157	-5,86	-4,3	23,8	23,3	24,0	24,2	24,2	24,3	23,0	24,0	23,0
KOP-43	-6,24	-4,4	24,9	24,4	25,1	25,3	25,3	25,5	24,1	25,1	24,1
KOP-410	-1,62	-2,7	12,0	11,8	12,5	12,3	12,3	12,1	11,7	12,5	11,7
KOP-413	-13,46	-7,0	49,9	48,5	49,2	49,2	49,2	47,3	48,0	49,2	48,0
KOP-427	-6,3	-4,4	25,1	24,6	25,3	25,5	25,5	25,6	24,3	25,3	24,3
KOP-431	-4,5	-3,8	19,8	19,4	20,1	20,2	20,2	20,4	19,2	20,1	19,2
KOP-436	-1,46	-2,6	11,6	11,4	12,1	11,9	11,9	11,7	11,3	12,1	11,3
KOP-437	-2,97	-3,2	15,5	15,3	16,0	15,9	15,9	16,0	15,1	16,0	15,1
KOP-439	0,8	-1,8	6,2	6,1	6,8	6,1	6,1	5,4	6,1	6,8	6,1
KOP-445	0,48	-1,9	6,9	6,8	7,5	6,9	6,9	6,3	6,8	7,5	6,8
KOP-454	-9,84	-5,7	36,6	35,8	36,5	36,7	36,7	36,2	35,3	36,5	35,3
KOP-475	-10,87	-6,1	40,3	39,3	40,0	40,1	40,1	39,3	38,8	40,0	38,8
KOP-458	-5,65	-4,2	23,1	22,7	23,4	23,6	23,6	23,7	22,4	23,4	22,4
KOP-461	-2,54	-3,0	14,4	14,1	14,8	14,7	14,7	14,8	14,0	14,8	14,0
KOP-462	-1,91	-2,8	12,8	12,5	13,2	13,1	13,1	13,0	12,4	13,2	12,4

Другой способ расчета палеотемператур основан на положении, изложенном в [Devriendt et al., 2017], согласно которому соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в раковинах остракод отрицательно коррелирует с концентрацией карбонат-иона их среды обитания и с отношением растворенного неорганического углерода ($[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{DIC}]$), а также на модели фракционирования изотопов кислорода между кальцитом остракод и водой. В рамках данного положения отклонения между значениями $\delta^{18}\text{O}$ остракод и $\delta^{18}\text{O}$, ожидаемой

для неорганического кальцита, формирующегося в условиях изотопного равновесия с водой, зависят от таксономии и колеблются от +1,5 до +3‰. Внеся такие коррективы, поправку на фон воды можно принять за ноль.

В своей работе мы применили данную методику для живых и позднеголоценовых створок, так как в рамках описанной модели должны выполняться многие требования к водной среде, о большей части которых в более раннее геологическое время судить

по имеющимся данным невозможно. Так, придонные температуры воды, pH, соленость, состояние насыщения кальцитом и концентрации растворенного неорганического углерода ([DIC]) современного Северного Каспия входят в поле данных, на которые можно распространить результаты моделирования. Результаты осредненных расчетов палеотемператур при указанных допущениях продемонстрированы в таблице 3. Все показатели аномально завышены, диапазон полученных температур находится в пределах от 35,4 до 62,3°C. Известно, что ни в настоящее время, ни в позднем голоцене таких среднегодовых температурных показателей в Северном Каспии быть не могло, что в очередной раз свидетельствует в пользу неприменимости общепринятых формул для Каспийского региона, в частности, для такого сложного с палеогидрологической точки зрения бассейна, как Северный Каспий.

В целом, в Каспийском регионе сложно охарактеризовать среднегодовые параметры, т. к. велик диапазон изменения значений температуры и солености в разные сезоны и в каждом конкретном месте. Заметим, что рассчитанная по живым или современным раковинам остракод температура воды отличается от реальной в лучшем случае на 1°C, а в худшем – более чем на 6°C (табл. 3). Разница между вычисленными и реальными показателями солености несколько меньше. В Северном Прикаспии она составляет не более 2–3‰. Таким образом, на изотопный состав карбоната кальция и воды бассейна в палеовремени оказывала влияние не только температура воды, но гораздо большее количество факторов, выявить влияние которых возможно лишь на качественном уровне и путем задействования в исследованиях комплекса методов, дополняющих изотопно-кислородный анализ.

Таблица 3

Палеотемпературы, рассчитанные с учетом таксономии и метаболических процессов остракод

Название образца	$\delta^{18}\text{O}$ с допущениями, ‰	Температура, °C								
		[Epsstein, 1951]	[Epsstein, 1953]	[Graig, 1965]	[O'Neil, 1969]	[Shackleton, 1974]	[Erez, Luz, 1983]	[Anderson, Arthur, 1983]	[Xia, 1997]	[Leng, Marshall, 2004]
IGS-10	–5,3	35,4	42,1	42,8	42,9	42,9	41,8	41,6	42,8	41,6
KOP-4157	–8,2	42,3	59,1	59,8	59,3	59,3	55,9	58,4	59,8	58,4
KOP-43	–8,5	43,0	61,6	62,3	61,6	61,6	57,8	60,9	62,3	60,9

Применение изотопно-кислородного анализа для палеореконокструкций основано на фракционировании изотопов кислорода при фазовых переходах воды, в первую очередь при испарении и конденсации. Изотопный анализ в целях палеогеографических реконструкций применительно к изолированным водоемам осложнен по сравнению с изучением открытых морей и океанов. В первую очередь, проблема связана со сложностью динамики самого водоема. Так, например, уровень может поддерживаться переменным количеством грунтовых и поверхностных вод, размеры водоема могут варьировать в широком диапазоне, в ходе эволюции могут устанавливаться и исчезать связи с другими водоемами или океаном. В связи с этим изменение изотопного состава закрытого водоема подчиняется гораздо более сложным тенденциям нежели в океане и требует детального изучения всех факторов, которые могут оказывать на них влияние. Кроме того, изотопный состав кислорода воды в таких водоемах заметно изменялся во времени. Этим объ-

ясняется более сложная интерпретация результатов и более редкое использование изотопно-кислородного метода для водоемов, в той или иной мере изолированных от океана. В этом отношении изучение сложной истории развития Каспийского моря с точки зрения анализа стабильных изотопов вызывает немалые затруднения, чем, вероятно, объясняется небольшое количество исследований, посвященных данной теме.

Каждый бассейн индивидуален и требует особого подхода. Изотопный состав вод разных водоемов формируется не в идеальных (модельных) условиях, а оказывается под влиянием многих факторов, которые по-разному изменяются в различных районах океанов и морей, тем самым усложняя взаимосвязи с изотопным составом. По этой причине применение любых количественных методов требует введения поправок. Возникает необходимость эмпирического выведения связи изотопного состава и гидрометеорологических параметров в разных частях акватории в зависимости от конкретных кли-

матических условий и перемешивания вод. Необходимых специальных исследований для Каспийского моря до настоящего момента проведено не было, а существующие методики неприменимы для Каспия по нескольким причинам.

Моделирование, равно как и любые вычисления, требует упрощающих допущений, которые применительно к изолированным водоемам могут вводиться, если объем бассейна не изменяется более чем на 10% в пределах каждого временного шага, т. к. описание изотопного состава жидкости строится на уравнении Рэлея [Carroll, Bohacs, 1999; Ibarra, Chamberlain, 2015]. Поэтому одной из причин невозможности применения разработанных расчетных процедур для Каспия является существенное (на несколько порядков) изменение площади моря и его уровня в палеовремени, в частности в позднем плейстоцене.

Закрытые бассейны могут рассматриваться как среды с высоким или переменным отношением $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{DIC}]$, они подвержены сильному влиянию испарения воды, которое обычно увеличивает $\delta^{18}\text{O}$ воды, соленость и pH. Более высокая соленость и pH увеличивают $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{DIC}]$ и, таким образом, уменьшают $\delta^{18}\text{O}$ раковин остракод, компенсируя эффект увеличения $\delta^{18}\text{O}$ воды, отраженного в записи $\delta^{18}\text{O}$ остракод. В то же время записи $\delta^{18}\text{O}$ остракод в открытых и пресноводных системах менее подвержены влиянию $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{DIC}]$, поскольку в таких средах этот показатель низок. Однако известно, что в палеовремени Каспийское море проходило через стадии изолированного водоема и водоема со стоком в Атлантику. Такая перестройка в ходе эволюции Каспия, несомненно, оказывала влияние на все элементы водного баланса моря, его физические и химические параметры. Кроме того, в модели [Devriendt et al., 2017] даже в течение голоцена допускаются возможные вариации $\delta^{18}\text{O}$ остракод на ~2–3‰, вызванные изменениями $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{DIC}]$. Тем самым, любое использование тех или иных допущений, моделей и в целом способов расчета палеотемператур в Каспийском море без соответствующих специальных исследований затруднено. Из этого делается вывод о неприменимости рассмотренных методов для вычисления палеогидрологических параметров в Каспийском регионе.

При интерпретации результатов изотопно-кислородного анализа важно учитывать, что $\delta^{18}\text{O}$ может также корректироваться в зависимости от солености морской воды. Этот факт имеет особую значимость в контексте палеогеографии Каспийского моря, т. к. неоднократные, порой драматичные изменения конфигурации самого бассейна приводили к перестройке гидрометеорологических процессов в акватории. Так, например, в ходе трансгрессив-

ного этапа должно было происходить улучшение водообмена между Северным и Средним Каспием [Николаев, 1995] как следствие поднятия уровня моря. В результате более активной циркуляции и смешивания вод соленость Северного Каспия возрастала, что неизбежно оказывало влияние на утяжеление изотопно-кислородного состава.

Эксперименты над остракодами *in vitro* [Chivas et al., 2001] показали, что при различных температурах отклонение от изотопного равновесия различалось у раковин, которые росли в условиях разной солености. Эта закономерность представляет интерес для измерения содержания ионов K^+ , Na^+ и Cl^- . При создании палеогеографической реконструкции такое изменение хода кривой крайне важно отличать от изменения, вызванного увеличением испарения как компоненты водного баланса. По опыту предыдущих изотопно-кислородных исследований автора в Северном Каспии неоднородный, скачкообразный ход кривой на фоне единообразной литофациальной характеристики осадков, соответствующей спокойному приглубому осадконакоплению, может указывать на важный вклад изменения уровня солености в колебания изотопно-кислородной кривой. Однако достоверно оценить этот вклад, используя исключительно изотопные данные, невозможно. В связи с этим потенциальное проведение измерения содержания ионов K^+ , Na^+ и Cl^- служит получению более достоверных интерпретаций результатов, т. к. позволит оценить влияние изменения солености на изотопный состав воды.

ВЫВОДЫ

Палеотемпературные реконструкции для Каспийского моря требуют особого подхода. Благодаря проведенной работе наглядно продемонстрирована важность и необходимость подбора и введения специальных поправок в уравнение палеотемпературной шкалы для Каспийского региона. Обосновать применимость исключения из расчетов поправок на водный фон в Каспийском регионе не удалось. Использовать данные об отклонении $\delta^{18}\text{O}$ у различных видов остракод для исключения поправки на водный фон без специальных исследований в Каспийском море не удалось. Обосновать вычисления изотопного состава воды Каспийского моря в палеовремени через другие параметры водной среды в настоящее время не удалось. Вероятно, до проведения экспериментальных работ с целью установления специальных «региональных» коэффициентов, введения в уравнения необходимых поправок и т. д. с уверенностью полагаться на палеотемпературные вычисления для рассматриваемого региона нельзя.

Для реализации будущих палеотемпературных исследований в Каспийском регионе в первую оче-

редь необходимо детальное изучение всех факторов, которые могут оказывать влияние на изотопный состав водной среды в палеовремени, например: приток пресных вод, соотношение испарения и выпадения осадков, наличие связи с Мировым океаном, концентрации карбонат-иона и растворенного неорганического углерода, содержание ионов K^+ , Na^+ и Cl^- и др. После чего крайне важно установить особенности таксономии (следовательно, и метаболических процессов) тех организмов, которые используются для изотопно-кислородных измерений.

Изотопно-кислородный анализ является важным инструментом корреляции палеогеографических событий как внутри Каспийского региона, так и при комплексном рассмотрении истории развития Каспия на фоне глобальных изменений климата. Комплексное использование изотопно-кислородного метода с другими методами палеогеографических исследований служит уточнению как региональных, так и глобальных палеогеографических корреляций Каспийского региона.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору, докт. геогр. н. Т.А. Яниной; докт. геол.-минерал. н. В.М. Сорокину за обеспечение фактическим материалом и предоставленную возможность провести изотопно-кислородные исследования и канд. биол. н. М.А. Зениной за помощь в проведении микрофаунистического анализа. Автор признателен рецензентам, чьи замечания и рекомендации привели к повышению качества статьи. Аналитические исследования выполнены по проекту РФФИ 20-35-90020; расчеты и обобщение материала – по проекту РНФ № 21-44-04401.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азизов Т.С. Связь изотопного состава подземных вод с нефтегазоносностью морских месторождений акватории Каспийского моря. Изотопно-кислородная обстановка акватории Каспийского моря // XXII Все-союзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М.: Наука, 1989. С. 197–198.
- Еремеев В.Н. Основные черты широтного распределения $\delta^{18}O$ в поверхностных водах Атлантического океана // Морские гидрофизические исследования. 1974. С. 214–217.
- Николаев С.Д. Изотопная палеогеография внутриконтинентальных морей. М.: ВНИРО, 1995. 127 с.
- Тейс Р.В., Найдин Д.П. Палеотермометрия и изотопный анализ кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 278 с.
- Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ ЦЕНТР «Истина», 1999. 370 с.
- Abreu V., Nummedal D. Miocene to Quaternary sequence stratigraphy of the South and Central Caspian basins, *Oil and gas of the Greater Caspian area: AAPG Studies in Geology*, 2007, no. 55. p. 65–86, DOI: 10.1306/1205845St553000.
- Anderson T.F., Arthur M.A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems, *Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Course*, 1983, no. 10, p. 1–151, DOI: 10.2110/scn.83.01.0000.
- Berdnikova A.A., Garova E.S., Wesselingh F.P., Yanina T.A., Stoica M., Velde van de S. First results of stable oxygen isotope analysis of Late Pleistocene sediments in the North Caspian basin, *Proceedings of UNESCO-IUGS-IGCP 610 and INQUA POCAS Joint Plenary Conference and Field Trip (Antalya, Turkey, October 14–21, 2018)*, Istanbul, Dokuman Evi, Avcilar Istanbul, 2018, p. 34–36.
- Berdnikova A.A., Yanina T.A., Zenina M.A., Sorokin V.M. Correlation of the Ponto-Caspian basins during the MIS 2 based on stable oxygen isotope analysis. Ponto-Caspian stratigraphy and geochronology, *Proceeding of Third plenary meeting and field trip of INQUA IFG 1709F POCAS (Tehran and Guilan Province, I.R. Iran, October 11–18, 2019)*, Tehran, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science Tehran, 2019, p. 14–17.
- Carroll A.R., Bohacs K.M. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls, *Geology*, 1999, no. 27 (2), p. 99–102, DOI: 10.1130/0091-7613(1999)027<0099: SCOALB>2.3.CO;2.
- Chivas A.R., Garcia A., Kaars van der S., Couapel M.J.J., Holt S., Reeves J.M., Wheeler D.J., Switzer A.D., Murray-Wallace C.V., Banerjee D., Price D.M., Wang S.X., Pearson G., Edgar N.T., Beaufort L., De Deckker P., Lawson E., Cecil C.B. Sea-level and environmental changes since the last interglacial in the Gulf of Carpentaria, Australia: an overview, *Quaternary International*, 2001, no. 83, p. 19–46, DOI: 10.1016/S1040-6182(01)00029-5.
- Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperature, *Stable Isotope in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Tongiogi E. Spoleto, 1965, p. 3–24.
- Devriendt L.S., McGregor H.V., Chivas A.R. Ostracod calcite records the $^{18}O/^{16}O$ ratio of the bicarbonate and carbonate ions in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, no. 214, p. 30–50, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.044.
- Emiliani C. Pleistocene temperatures, *Journal Geology*, 1955, no. 63, p. 538–578, DOI: 10.1177/030913339602000404.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1951, no. 63, p. 417–426, DOI: 10.1130/0016-7606(1951)62 [417:CITS]2.0.CO;2.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1953, no. 64, p. 1315, DOI: 10.1130/0016-7606(1953)64 [1315:RCITS]2.0.CO;2.
- Erez J., Luy B. Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, vol. 47, no. 6, p. 1025–1031, DOI: 10.1016/0016-7037 (83)90232-6.

- Ferronsky V.I., Brezgunov V.S., Romanov V.V., Vlasova I.S., Polykov V.A., Bobkov V.F. Isotopes studies of Caspian Sea level rise implication, *Proceedings of the UNESCO-IHP-IOC-LAEA workshop on Sea level rise and the multidisciplinary studies of environmental processes in the Caspian Sea region (Paris, May 9–12, 1995): Workshop Report. Intergovernmental Oceanographic Commission*, 1995, p. 28–40.
- Ferronsky V.I., Polykov V.A., Froehlich K., Lobov A.L., Batov V.I., Petrošius R., Kuprin P.N., Varuschenko A.N., Bobkov V.F. Isotope studies of the Caspian Sea Climatic record from bottom sediments (preliminary results), *Proceedings of a Symposium Isotope techniques in the study of environmental change*, 1997, p. 633–644.
- Froehlich K., Rozanski K., Povinec P., Oregioni B., Gastaud J. Isotope studies in the Caspian Sea, *The Science of the Total Environment*, 1999, no. 237/238, p. 419–427, DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00154-0.
- Grafenstein von U., Erlernkeuser H., Trimborn P. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, no. 148, p. 133–152, DOI: 10.1016/S0031-0182(98)00180-1.
- Ibarra D.E., Chamberlain C.P. Quantifying closed-basin lake temperature and hydrology by inversion of oxygen isotope and trace element paleoclimate records, *American Journal of Science*, 2015, no. 315(9), p. 781–808, DOI: 10.2475/09.2015.01.
- Leng M.J., Marshall J.D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives, *Quaternary Science Reviews*, 2004, no. 23, p. 811–831, DOI: 10.1016/j.quascirev.2003.06.012.
- McCrea J.M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, *Journal of Chemical Physics*, 1950, no. 18, p. 849–857, DOI: 10.1063/1.1747785.
- Morkhoven van F.P.C.M. *Post-palaeozoic Ostracoda: Their Morphology, Taxonomy and Economic Use*, Elsevier Publishing Company, 1962, 478 p., DOI: 10.1086/404561.
- Nier A.O.C. A mass spectrometer for isotope and gas analysis, *Rev. Sci. Instr.*, 1947, no. 18, p. 398–411, DOI: 10.1063/1.1740961.
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *Journal of Chemical Physics*, 1969, no. 51, p. 5547–5558, DOI: 10.1063/1.1671982.
- Shackleton N.J. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*; isotopic changes in the ocean during the last glacial, *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique*, 1974, no. 219, p. 203–209, DOI: 10013/epic.41396.
- Shkatova V.K. Paleogeography of the Late Pleistocene Caspian Basins: Geochronometry, paleomagnetism, paleotemperature, paleosalinity and oxygen isotopes, *Quaternary International*, 2010, no. 225, p. 221–229, DOI: 10.1016/j.quaint.2009.05.001.
- Turpen J.B., Angell R.W. Aspects of molting and calcification in the ostracode *Heterocypris*, *Biological Bulletin of the Marine Biology Laboratory*, 1971, no. 140, p. 331–338, DOI: 10.2307/1540077.
- Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal Chem. Soc.*, 1947, p. 562–581, DOI: 10.1039/JR9470000562.
- Xia J., Ito E., Engstrom D.R. Geochemistry of ostracode calcite, part 1, An experimental determination of oxygen isotope fractionation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, no. 61, p. 377–382, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00351-1.

Поступила в редакцию 21.08.2020

После доработки 04.05.2021

Принята к публикации 02.06.2021

ISOTOPE PALAEOTHERMOMETRY PROBLEMS FOR THE CASPIAN SEA

A.A. Berdnikova

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Geomorphology and Paleogeography,
Ph.D. student; e-mail: alinaberdnikowa@yandex.ru

The oxygen isotope analysis is an important tool for the correlation of palaeogeographic events both within the Caspian region and while considering the Caspian history against the background of global climate changes. At the current level of knowledge, the oxygen isotope application as a palaeotemperature method for the Caspian region cannot be substantiated theoretically; such reconstructions for the Caspian Sea require a special approach. The necessary special studies have not been carried out yet in the region. A practical attempt to calculate palaeotemperatures for the Late Pleistocene – Holocene was carried out on the basis of oxygen isotope data from two boreholes in the northern part of the Caspian Sea. Ostracod shells are one of the most reliable indicators of palaeoecological parameters, so they were chosen as a material for isotope measurements. An attempt to solve several variations of the palaeotemperature equations with a certain degree of convention was made, by applying zero correction for the water background, calculating water background through salinity values and considering taxonomic and metabolic features of ostracod shells. The resulting water temperatures in the Late Pleistocene – Holocene were from 12.8 to 99.7°C in the first case, from 5.4 to 49.9°C in the second, and about 35.4–62.3°C during the Holocene in the third case. The calculated palaeotemperatures values are definitely overestimated and cannot be considered reliable. We conclude that the considered methods are not

applicable for calculating palaeohydrological parameters in the Caspian region. The importance and necessity of the selection and introduction of special corrections is shown, since the changes in the isotopic composition of a closed reservoir undergo much more complex trends than in the ocean, and require a detailed study of all factors that can influence them.

Keywords: palaeotemperature reconstructions, stable isotopes, Late Pleistocene, Holocene, ostracods, North-Caspian Sea

Acknowledgments. The author is deeply grateful to Professor T.A. Yanina; Professor V.M. Sorokin for providing factual materials and making isotope-oxygen studies possible; and to M.A. Zenina who assisted in the microfaunistic analysis. The author is grateful to the reviewers, whose comments and recommendations allowed the improvement of the article. Analytical studies were financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 20-35-90020). Calculations and generalization of the material were financially supported by the Russian Science Foundation (project 21-44-04401).

REFERENCES

- Abreu V., Nummedal D. Miocene to Quaternary sequence stratigraphy of the South and Central Caspian basins, *Oil and gas of the Greater Caspian area: AAPG Studies in Geology*, 2007, no. 55, p. 65–86, DOI: 10.1306/1205845St553000.
- Anderson T.F., Arthur M.A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and palaeoenvironmental problems, *Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Course*, 1983, no. 10, p. 1–151, DOI: 10.2110/scn.83.01.0000.
- Azizov T.S. Relationship between the isotopic composition of groundwater and the oil and gas content of offshore fields in the Caspian Sea. Oxygen isotope situation in the Caspian Sea, *XXII Vsesoyuznyi Simpozium po stabil'nyim izotopam v geokhimi* [XXII All-Russian Symposium on stable isotopes in geochemistry], Moscow, Nauka Publ., 1989, p. 197–198. (In Russian)
- Berdnikova A.A., Garova E.S., Wesselingh F.P., Yanina T.A., Stoica M., Velde van de S. First results of stable oxygen isotope analysis of Late Pleistocene sediments in the North Caspian basin, *Proceedings of UNESCO-IUGS-IGCP 610 and INQUA POCAS Joint Plenary Conference and Field Trip (Antalya, Turkey, October 14–21, 2018)*, Istanbul, Dokuman Evi, Avclar Istanbul, 2018, p. 34–36.
- Berdnikova A.A., Yanina T.A., Zenina M.A., Sorokin V.M. Correlation of the Ponto-Caspian basins during the MIS 2 based on stable oxygen isotope analysis. Ponto-Caspian stratigraphy and geochronology, *Proceeding of Third plenary meeting and field trip of INQUA IFG 1709F POCAS (Tehran and Guilan Province, I.R. Iran, October 11–18, 2019)*, Tehran, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science Tehran, 2019, p. 14–17.
- Carroll A.R., Bohacs K.M. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls, *Geology*, 1999, no. 27 (2), p. 99–102, DOI: 10.1130/0091-7613(1999)027<0099:SCOALB>2.3.CO;2.
- Chivas A.R., Garcia A., Kaars van der S., Couapel M.J.J., Holt S., Reeves J.M., Wheeler D.J., Switzer A.D., Murray-Wallace C.V., Banerjee D., Price D.M., Wang S.X., Pearson G., Edgar N.T., Beaufort L., De Deckker P., Lawson E., Cecil C.B. Sea-level and environmental changes since the last interglacial in the Gulf of Carpentaria, Australia: an overview, *Quaternary International*, 2001, no. 83, p. 19–46, DOI: 10.1016/S1040-6182(01)00029-5.
- Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperature, *Stable Isotope in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Tongiogi E. Spoleto, 1965, p. 3–24.
- Devriendt L.S., McGregor H.V., Chivas A.R. Ostracod calcite records the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of the bicarbonate and carbonate ions in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, no. 214, p. 30–50, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.044.
- Emiliani C. Pleistocene temperatures, *Journal Geol.*, 1955, no. 63, p. 538–578, DOI: 10.1177/030913339602000404.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1951, no. 63, p. 417–426, DOI: 10.1130/0016-7606(1951)62[417:CITS]2.0.CO;2.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1953, no. 64, p. 1315, DOI: 10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2.
- Eremeev V.N. Osnovnye cherty shirotnogo raspredeleniya $\delta^{18}\text{O}$ v poverkhnostnykh vodakh Atlanticheskogo okeana [Main features of the latitudinal distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the surface waters of the Atlantic Ocean], *Morskie gidrofizicheskie issledovaniya*, Sevastopol, Marine Hydrophysical Institute of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR Publ., 1974, p. 214–217. (In Russian)
- Erez J., Luy B. Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, vol. 47, no. 6, p. 1025–1031, DOI: 10.1016/0016-7037(83)90232-6.
- Fedorov Yu.A. *Stable isotopes and evolution of the hydrosphere*, Moscow, Ministry of Defense of the Russian Federation, CENTER “Truth” Publ., 1999, 370 p.
- Ferronsky V.I., Brezgunov V.S., Romanov V.V., Vlasova I.S., Polykov V.A., Bobkov V.F. Isotopes studies of Caspian Sea level rise implication, *Proceedings of the UNESCO-IHP-IOC-IAEA workshop on Sea level rise and the multidisciplinary studies of environmental processes in the Caspian Sea region* (Paris, May 9–12, 1995): Workshop Report. Intergovernmental Oceanographic Commission, 1995, p. 28–40.
- Ferronsky V.I., Polykov V.A., Froehlich K., Lobov A.L., Batov V.I., Petrošius R., Kuprin P.N., Varuschenko A.N., Bobkov V.F. Isotope studies of the Caspian Sea Climatic record from bottom sediments (preliminary results), *Proceedings of a Symposium Isotope techniques in the study of environmental change*, 1997, p. 633–644.
- Froehlich K., Rozanski K., Povinec P., Oregioni B., Gastaud J. Isotope studies in the Caspian Sea, *The Science of the Total Environment*, 1999, no. 237/238, p. 419–427, DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00154-0.

- Grafenstein von U., Erlernkeuser H., Trimborn P. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, no. 148, p. 133–152, DOI: 10.1016/S0031-0182(98)00180-1.
- Ibarra D.E., Chamberlain C.P. Quantifying closed-basin lake temperature and hydrology by inversion of oxygen isotope and trace element paleoclimate records, *American Journal of Science*, 2015, no. 315(9), p. 781–808, DOI: 10.2475/09.2015.01.
- Leng M.J., Marshall J.D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives, *Quaternary Science Reviews*, 2004, no. 23, p. 811–831, DOI: 10.1016/j.quascirev.2003.06.012.
- McCrea J.M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, *Journal of Chemical Physics*, 1950, no. 18, p. 849–857, DOI: 10.1063/1.1747785.
- Morkhoven van F.P.C.M. *Post-palaeozoic Ostracoda: Their Morphology, Taxonomy and Economic Use*, Elsevier Publishing Company, 1962, 478 p. DOI: 10.1086/404561.
- Nier A.O.C. A mass spectrometer for isotope and gas analysis, *Rev. Sci. Instr.*, 1947, no. 18, p. 398–411, DOI: 10.1063/1.1740961.
- Nikolaev S.D. *Izotopnaya paleogeografiya vnutrikontinental'nykh morei* [Isotope paleogeography of the inland seas], Moscow, Russian Scientific Research Institute of Fisheries and Oceanography Publ., 1995, 127 p. (In Russian)
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *Journal of Chemical Physics*, 1969, no. 51, p. 5547–5558, DOI: 10.1063/1.1671982.
- Shackleton N.J. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*; isotopic changes in the ocean during the last glacial, *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique*, 1974, no. 219, p. 203–209, DOI: 10013/epic.41396.
- Shkatova V.K. Paleogeography of the Late Pleistocene Caspian Basins: Geochronometry, paleomagnetism, paleotemperature, paleosalinity and oxygen isotopes, *Quaternary International*, 2010, no. 225, p. 221–229, DOI: 10.1016/j.quaint.2009.05.001.
- Teis R.V., Naidin D.P. *Paleotermometriya i izotopnyi analiz kisloroda organogennykh karbonatov* [Paleotermometry and oxygen isotope analysis of organogenic carbonates], Moscow, Nauka Publ., 1973, 278 p. (In Russian)
- Turpen J.B., Angell R.W. Aspects of molting and calcification in the ostracode *Heterocypris*, *Biological Bulletin of the Marine Biology Laboratory*, 1971, no. 140, p. 331–338, DOI: 10.2307/1540077.
- Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal Chem. Soc.*, 1947, p. 562–581, DOI: 10.1039/JR9470000562.
- Xia J., Ito E., Engstrom D.R. Geochemistry of ostracode calcite: part 1. An experimental determination of oxygen isotope fractionation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, no. 61, p. 377–382, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00351-1.

Received 21.08.2020

Revised 04.05.2021

Accepted 02.06.2021