

ВИТАЛЬНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ СМЕЩЕНИЯ КИСЛОРОДА ОСТРАКОД КАСПИЙСКОГО РЕГИОНА

А.А. Ткач¹, Н.Т. Ткач², М.А. Зенина³, Т.А. Янина⁴

^{1,4} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, лаборатория новейших отложений и палеогеографии плейстоцена

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра нефтегазовой седиментологии и морской геологии

³ Институт океанологии РАН, лаборатория палеоокеанологии

¹ Мл. науч. сотр., канд. геогр. наук; e-mail: tkachaa@my.msu.ru

² Инженер; e-mail: tkachgeo@gmail.com

³ Ст. науч. сотр., канд. биол. наук; e-mail: maria_zenina@mail.ru

⁴ Проф., зав. лабораторией, д-р геогр. наук; e-mail: paleo@inbox.ru

В работе измерены показатели $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ для шести наиболее часто встречающихся в современных донных осадках видов остракод из 33 точек отбора проб со всей акватории Каспийского моря. Установлено, что изотопно-кислородный состав раковин каспийских остракод несет следы метаболических эффектов, связанных с их жизненным циклом. Величина витального изотопного смещения составляет $-0,11\text{‰}$ ($\pm 0,7$) для *Euxinocythere virgata*, $-0,25\text{‰}$ ($\pm 1,14$) для *Tyrrhenocythere amnicola donetziensis*, $+2,94\text{‰}$ ($\pm 0,16$) для *Candona schweyeri*, $+1,55\text{‰}$ ($\pm 1,12$) для *Paracyprideis* sp., $+1,77\text{‰}$ ($\pm 0,22$) для *Bakunella dorsoarciata* и $+2,45\text{‰}$ ($\pm 0,95$) для *Camptocypria* sp. Искомое изотопное смещение по смешанному комплексу остракод оказалось эквивалентно среднему изотопному смещению по изученной выборке и составило $+1\text{‰}$ ($\pm 0,5$). Проведенная работа доказывает, что метаболические процессы остракод провоцируют смещения в ожидаемом фракционировании изотопов кислорода между CaCO_3 и водой. Возникаемое при этом изотопное смещение необходимо учитывать при палеогеографических исследованиях для корректной интерпретации палеоклиматических изменений в Каспийском регионе на основании изотопно-кислородной летописи.

Ключевые слова: $\delta^{18}\text{O}$, геохимия стабильных изотопов, изотопно-кислородный анализ, метаболические эффекты

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.79.6.4

ВВЕДЕНИЕ

Каспийское море является уникальным, крупнейшим в мире бессточным внутренним водоемом, региональное положение которого во многом предопределило особенности его развития [Квасов, 1975; Рычагов, 1997; Yanina, 2014]. Четвертичная история Каспия описывается трансгрессивно-регрессивными циклами различной амплитуды и продолжительности [Свиточ, 1991; Рычагов, 1997; Янина, 2012; Krijgsman et al., 2019]. По особенностям рельефа дна и гидрологического режима Каспийское море подразделяется на три участка: Северный, Центральный (или Средний) и Южный. Глубина моря увеличивается от нескольких метров в Северной акватории до 1025 м на юге [Каспийское море..., 1986]. Соленость вод Каспийского моря увеличивается от 1–4‰ на севере вблизи дельты Волги до 13‰ на юге [Тужилкин и др., 1997]. Наибольшая соленость отмечается вдоль восточного побережья Средней и Южной частей моря, где достигает 13,5‰ (без учета залива Кара-Богаз-Гол),

в то время как вблизи устьев крупных рек показатели солености уменьшаются. Вертикальные изменения солености незначительны. В температурном отношении толща воды до глубины 350 м подвержена сезонным колебаниям; на большей глубине температура воды колеблется от $+3,80^\circ\text{C}$ до $+5,35^\circ\text{C}$, при среднем значении $+4,5^\circ\text{C}$ [Каспийское море..., 1986]. Верхняя 100-метровая толща воды подвержена наиболее сильным сезонным изменениям: летом мелководья прогреваются до $+25...26^\circ\text{C}$ как в Северной, так и в Южной котловине. Зимой акватория Северного Каспия частично покрыта льдом. В Каспийском море преобладают ветровые течения. Наряду с ветрами основными факторами, влияющими на течения, являются пространственная неоднородность плотности воды, конфигурация береговой линии и рельефа дна, а также приток речной воды [Гинзбург и др., 2021]. Течения в Каспийском море представлены в виде общей циклонической циркуляции, охватывающей всю глубоководную часть моря и состоящей из двух циклонических

круговоротов в Среднем и Южном Каспии. Течения в Северном Каспии определяются ветровым полем, стоком рек и распределением поля плотности воды [Лебедев и др., 2015]. По данным некоторых исследователей [Ferronsky et al., 2014], средние изотопно-кислородные показатели придонных вод (здесь и далее $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) Центрального и Южного Каспия составляют порядка 1,7–1,5‰.

Стабильные изотопы кислорода морских карбонатных микрофоссилий – в первую очередь, фораминифер – широко используются для выявления изменений глобального объема льда, циркуляции океана и температуры. В то же время остракоды, мелкие двустворчатые ракообразные, в контексте изотопно-кислородных исследований остаются несколько в стороне. Идея использования остракод для изотопно-кислородных исследований Каспия в первую очередь объясняется более широкой встречаемостью их раковин и створок в четвертичных осадках региона по сравнению с фораминиферами. Секреция раковины остракоды происходит быстро, в течение нескольких часов [Turpen, Angell, 1971] или нескольких дней [Chivas et al., 1983]. Таким образом, значения $\delta^{18}\text{O}$ кальцита их раковин (здесь и далее $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$) обеспечивают «моментальную» запись состояния воды конкретного времени – времени кальцификации [Holmes, DeDeckker, 2012]. Раковины обладают хорошей сохранностью и их легко выделить из отложений [Бердникова, 2021].

В карбонатах кальция $\delta^{18}\text{O}$ определяется несколькими факторами. Важнейшие из них определяют применимость изотопно-кислородного метода для палеогеографических реконструкций. К ним относятся температура окружающей среды, в данном случае каспийской воды, и ее изотопный состав [Urey, 1947; Epstein et al., 1953]. Однако, для того чтобы перейти к анализу взаимосвязи изотопно-кислородного состава раковины с условиями среды, в которой она формировалась, необходимо исключить влияние других немаловажных аспектов. Если минеральный состав раковин остракод определен, однороден и стабилен – раковина состоит из богатого хитиноидным веществом низкомagneзильного кальцита, что в работе позволяет избежать осложнений, связанных со сложной минералогией, то возможные метаболические эффекты самих организмов требуют предметного изучения.

В целом для изотопно-кислородных измерений можно использовать только те организмы, которые формируют свою раковину с соблюдением изотопного равновесия с водой. Однако важно отметить, что это равновесие все же условно, так как не существует организмов, изотопный состав которых не несет в себе следов метаболических эффектов. Такие витальные эффекты (от англ. *vital*, т. е. свя-

занные с жизненным циклом организма, метаболически обусловленные) могут провоцировать смещения в ожидаемом фракционировании изотопов кислорода между CaCO_3 и водой, что приводит к возникновению изотопного смещения и осложняет палеоклиматическую интерпретацию изотопно-кислородных данных [Epstein et al., 1953].

В целом механизмы, вызывающие изотопные смещения, обусловленные жизненным циклом остракод, изучены недостаточно [Gemery et al., 2022]. Предполагается [Kim, O'Neil, 1997], что они связаны с фракционированием изотопов в результате биологических процессов. Согласно мнению [Xia et al., 1997a], этому фракционированию способствуют физиологические факторы (например, скорость метаболизма, количество пищи, проникновение света сквозь водную толщу). Авторы в [Decrouy, Vennemann, 2013] предположили, что обусловленные жизненными эффектами изотопные смещения в пределах таксона (ими изучены пресноводные и солоноватоводные виды) из разных мест отбора могут быть связаны с различиями в химическом составе воды: солености, щелочности, Mg/Ca , а также степени насыщения воды кальцитом (концентрации ионов CO_3^{2-} в воде). О роли щелочности воды и степени насыщения кальцитом также писали другие исследователи [Devriendt et al., 2017].

Несмотря на эти неопределенности, влияние витальных эффектов на фракционирование изотопов кислорода известно для многих видов остракод. Согласно литературным данным, остракоды, как правило, демонстрируют смещения в сторону утяжеления изотопного состава [Xia et al., 1997a; Grafenstein von et al., 1999; Simstich et al., 2004]. Предыдущие исследования [Gemery et al., 2022] показали, что значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$, как правило, отражают средние летние свойства водной массы (в том числе, значения $\delta^{18}\text{O}$ воды – $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$), т. е. периода, на который приходится достижение организмами зрелости и пик их продуктивности. Считается, что влияние метаболических эффектов на фракционирование изотопов кислорода зависит от рода или вида, однако до сих пор остается нерешенным вопрос, в какой степени значения стабильных изотопов контролируются родовой/видовой принадлежностью [Xia et al., 1997a, 1997b; Grafenstein von et al., 1999; Simstich et al., 2004; Decrouy et al., 2011].

Для использования результатов изотопно-кислородного анализа изотопные смещения, обусловленные метаболическими эффектами, должны быть предварительно установлены – этому посвящена настоящая работа. Кроме того, в интересах палеогеографических исследований, в частности для интерпретации палеоклиматических измене-

ний в Каспийском регионе на основании изотопно-кислородной летописи, необходимо показать, что данные $\delta^{18}\text{O}$ действительно отражают среднее состояние современной воды Каспия, а значит, могут дать необходимую информацию об изменениях, происходивших в прошлом. Ранее нами были проведены работы по установлению влияния способа очищения и пробоподготовки на измеряемый изотопно-кислородный состав раковин остракод [Бердникова, Джавадова, 2022], а также по возможности проведения палеотемпературной реконструкции для Каспийского региона по $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ [Бердникова, 2021; Tkach et al., 2024]. Настоящая работа продолжает взятый нами курс на изотопно-кислородные исследования Каспийского региона, начатые С.А. Горбаренко [1972], С.Д. Николаевым [1995] и В.И. Ферронским [Ферронский и др., 1999] с коллегами, имеющие целью проследить влияние изменений в водном балансе Каспия на изотопный состав его воды и проследить общие принципы, применяемые к изотопным реконструкциям, на примере Каспийского моря.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положено изучение коллекции остракод Е.А. Гофман, которая была передана в распоряжение НИЛ новейших отложений и палеогеографии плейстоцена (географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова). Микрофауна для этой коллекции была отобрана с помощью дночерпателя из верхней 5-сантиметровой толщи осадка со дна Каспийского моря в 1961–1963 гг. Составление коллекции было завершено к маю 1964 г. По материалам исследований опубликован отчет [Гофман, 1964], содержащий описания изученных видов остракод и условий их обитания. Однако работа с исходными материалами не была полностью завершена, о чем писала сама Е.А. Гофман [Гофман, 1964, с. 5]. Аналогов данной коллекции, содержащей раковины и створки остракод со всей акватории Каспийского моря, на сегодняшний день создано не было. Согласно данным Н.В. Козиной [2015], максимальное время накопления 5-сантиметрового слоя осадков в Каспии может достигать 180 лет (в зависимости от местоположения точки отбора проб). Этот период в настоящем исследовании принимается за современный.

Микрофаунистический анализ Е.А. Гофман проводила на 100 г сухого осадка. В случаях, когда навеска по какой-либо причине отличалась, производился перерасчет на 100 г. К сожалению, не весь исходный материал, с которым она работала, вошел в коллекцию и имелся в нашем распоряжении. Пробоподготовка образцов была реализована в соответствии с общепринятыми в настоящее вре-

мя этапами, согласно которым после взвешивания образца осуществляется его промывка на ситах. Полученный осадок полностью высушивается, а затем из сухого образца проводится отбор фауны остракод. После завершения подготовительных операций экземпляры остракод, хранившиеся в закрытых емкостях – аналогах камер Кранца (Krantz-Cells), были изучены для определения их видовой принадлежности с помощью бинокля.

Изотопные измерения проводились в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН (Владивосток, Россия) на масс-спектрометре Finnigan MAT 252 (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) под управлением программы Finnigan Isotope Data acquisition (ISODAT) с использованием международных стандартов NBS-18 ($\delta^{13}\text{C VPDB} = -5,01\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O VPDB} = -23,0\text{‰}$), NBS-19 ($\delta^{13}\text{C VPDB} = +1,95\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O VPDB} = -2,2\text{‰}$) и лабораторного стандарта Coral-1 ($\delta^{13}\text{C VPDB} = -0,28\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O VPDB} = -3,69\text{‰}$) [Velivetskaya et al., 2009], полученного из арагонита современного коралла *Porites lutea* (Новая Каледония), калиброванного по международным стандартам NBS-18, NBS-19 и CO-8 при использовании традиционной техники выделения CO_2 в фосфорной кислоте при 25°C и измерении на двойной системе напуска масс-спектрометра MAT 252. В указанной лаборатории результаты $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для международных и лабораторного стандартов имели одинаково хорошую воспроизводимость $\leq \pm 0,05\text{‰}$. Для измерения применялась технология, описанная в работе сотрудников центра [Velivetskaya et al., 2009], соединяющая в себе классические принципы выделения CO_2 из карбонатов в вакуумных условиях и современную технику измерения малого количества газа в постоянном (непрерывном) потоке гелия (continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS)), подразумевающая ряд технических модификаций, направленных на улучшение воспроизводимости результатов анализа микрограммовых количеств карбоната. Возможность метода проводить высокоточные изотопные измерения позволяет выявить индивидуальные нюансы в записях $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ остракод. Для подготовки проб использована автоматизированная система GasBench II (ThermoFinnigan, Bremen, Germany).

Для измерения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ использовались раковины шести наиболее часто встречающихся в изученных пробах видов остракод: *Euxinocythere virgata* и *Tyrrhenocythere amnicola donetziensis*, живущих на мелководье, и более глубоководных видов – *Candona schweyeri*, *Paracyprideis* sp., *Bakunella dorsoarcuata* и *Camptocyprina* sp. Также была изучена смесь указанных видов.

Таблица 1

Физико-географические характеристики Каспийского моря в точках отбора проб

Номер пробы	Широта, град.	Долгота, град.	Глубина моря, м	$S_{\text{ср}}, \text{‰}$	$S_{\text{лет}}, \text{‰}$	$S_{\text{зим}}, \text{‰}$	$T_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{лет}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зим}}, ^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}, \text{‰ SMOW}$
B44	43,470	50,768	100	13	12,5	13,5	8	23	4	-1,64
B45	43,409	50,636	150	13	12,5	13,5	7	10	4	-1,64
B46	43,114	48,161	33	12	12	12	13,5	23	4	-1,7
B47	43,100	51,131	25	13,5	13,5	13,5	12	19	5	-1,79
B48	42,979	51,266	70	13,25	13	13,5	12	19	5	-1,62
B49	42,956	50,979	50	13,25	13	13,5	12,5	20	5	-1,7
B50	42,794	50,711	150	13	13	13	7	8	6	-1,64
B51	42,526	51,315	148	13	13	13	7	8	6	-1,64
B52	42,508	52,001	30	13,5	13,5	13,5	11,5			-1,79
B53	42,367	51,491	119	13	13	13	7	8	6	-1,64
B54	42,259	48,660	203	12,5			9			-1,59
B55	41,970	52,342	28	13,25	13,5	13,5	12	19	5	-1,79
B56	41,684	52,061	75	13	13	13	11	16	6	-1,62
B57	41,627	49,998	780	12,5	12,5	12,5	4,5	4,5	4,5	-1,42
B58	41,235	49,994	127	12,5	12,5	12,5	10	14	6	-1,64
B59	41,082	50,068	300	12,5	12,5	12,5	5,5	6	5	-1,52
B60	40,870	49,595	25	12,5	12,5	12,5	14,5	23	6	-1,79
B61	40,851	50,806	100	12,5	12,5	12,5	14,5	21	8	-1,64
B62	40,736	49,829	25	12,25	12,5	12	14,5	4	6	-1,79
B63	40,650	49,605	8,8	12,25			15,5			-1,71
B64	40,168	49,528	13,8	12,25			15,5			-1,66
B65	39,929	49,523	16,2	12,25			15,5			-1,64
B66	39,927	49,740	14,2	12,25			15,5			-1,66
B67	39,893	49,455	15	12,25			15,5			-1,66
B68	39,787	49,614	12,4	12,25			15,5			-1,66
B69	39,706	49,614	12	12,25	12,5	12	15,5	24	7	-1,66
B70	39,640	49,428	10,6	12,25			15,5			-1,71
B71	39,591	49,500	16	12,25			15,5			-1,64
B72	39,471	49,359	11,8	12,5			15,5			-1,71
B73	39,344	50,248	690	12,25			4,5			-1,45
B74	39,305	51,747	150	13,25	13	13,5	11	11	11	-1,61
B75	39,061	50,753	750	12,5	12,5	12,5	4,5	4,5	4,5	-1,47
B76	38,053	52,645	25	13,25	13	13,5	18	25	11	-1,84

В настоящий момент среди исследователей стабильных изотопов кислорода в остракодах нет единства мнений о согласованности значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ в створках ювенильных и взрослых особей. Так, например, [Mazzini, 2005] обнаружил между ними значимые расхождения, а [Bornemann et al., 2012] отмечают, что изменчивость $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ увеличивалась, когда в анализ включалась молодь. В то же время работы других исследователей [Didie, Bauch, 2002] свидетельствуют об отсутствии существенных различий между результатами измерения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ раковин раз-

ных возрастных стадий. В более поздней работе [Gemery et al., 2022] обнаружено, что среди некоторых арктических видов (*Normanicythere leioderma* и *Paracyprideis pseudopunctillata*) средняя разница смещения между молодыми и взрослыми особями составляет 0,2 и 0,1‰ соответственно, т. е. находится в пределах погрешности измерения. Для других видов она увеличивается до 0,6‰. Исследования неморских остракод показывают, что разница $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ у ювенильных и взрослых особей одного и того же вида может быть связана с отличиями в процессе

кальцификации [Xia et al., 1997b; Keatings et al., 2002] и в скорости метаболизма [Xia et al., 1997a]. Поскольку для каспийских видов остракод таких исследований проведено не было, раковины ювенильных особей необходимо было исключить из анализа для достоверности интерпретации данных. Изучение изменений $\delta^{18}\text{O}$ в раковинах остракод в зависимости от возрастной стадии является задачей будущих исследований. В настоящей работе изучены только раковины взрослых остракод, не несущие следов переотложения или каких-либо деформаций.

Для выяснения закономерностей состава стабильных изотопов раковин современных остракод крайне важно иметь представление об условиях, в которых они жили и в которых в процессе линьки или отмирания организмов откладывались их створки. В современных пробах возможно изучить эффект витального изотопного смещения в раковинах остракод благодаря тому, что известна температура и $\delta^{18}\text{O}_w$ в точках отбора этих проб, а также измерены величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$. Важно было использовать информацию, хронологически соответствующую времени отбора образцов, для этих целей мы использовали искомые показатели, измеренные параллельно отбору проб в 1960-х гг. и опубликованные в ряде работ (табл. 1) [Фурман, 1961; Гофман, 1964]. К сожалению, мы не располагаем данными об $\delta^{18}\text{O}_w$ на момент отбора проб, поэтому используем наиболее близкие во времени данные об изотопном составе воды Каспийского моря, опубликованные С.А. Горбаренко [1972] (см. табл. 1), которые дают достаточно подробную картину распределения $\delta^{18}\text{O}_w$. Более 60 измерений $\delta^{18}\text{O}$ поверхностных и придонных вод хорошо соответствуют меньшему количеству данных, полученных позже другими исследователями [Froehlich et al., 1999], поэтому мы полагаем, что показатель $\delta^{18}\text{O}_w$ не претерпел существенных изменений за период времени около 10 лет, который разделяет момент отбора проб в коллекцию Е.А. Гофман и измерения $\delta^{18}\text{O}_w$. Поскольку точки измерения $\delta^{18}\text{O}_w$ не идентичны точкам отбора проб на микрофаунистические исследования, каждому из участков отбора проб мы присвоили значение $\delta^{18}\text{O}_w$, придерживаясь следующих принципов: 1) значение $\delta^{18}\text{O}_w$ было получено не далее чем в 40 км от соответствующей точки проб; 2) значение $\delta^{18}\text{O}_w$ было получено на той же глубине, что и соответствующая точка отбора проб; 3) значение $\delta^{18}\text{O}_w$ было получено в том же геоморфологическом положении, что и соответствующая точка отбора проб.

Среди всех сохранившихся в коллекции Е.А. Гофман проб указанным критериям удовлетворяли 33 точки отбора, которые были рассмотрены в рамках настоящей работы для выяснения величин

ны витального изотопного смещения каспийских остракод. Их местоположение представлено на рис. 1 (см. также табл. 1). Всего изотопный состав остракод измерен в 71 пробе.

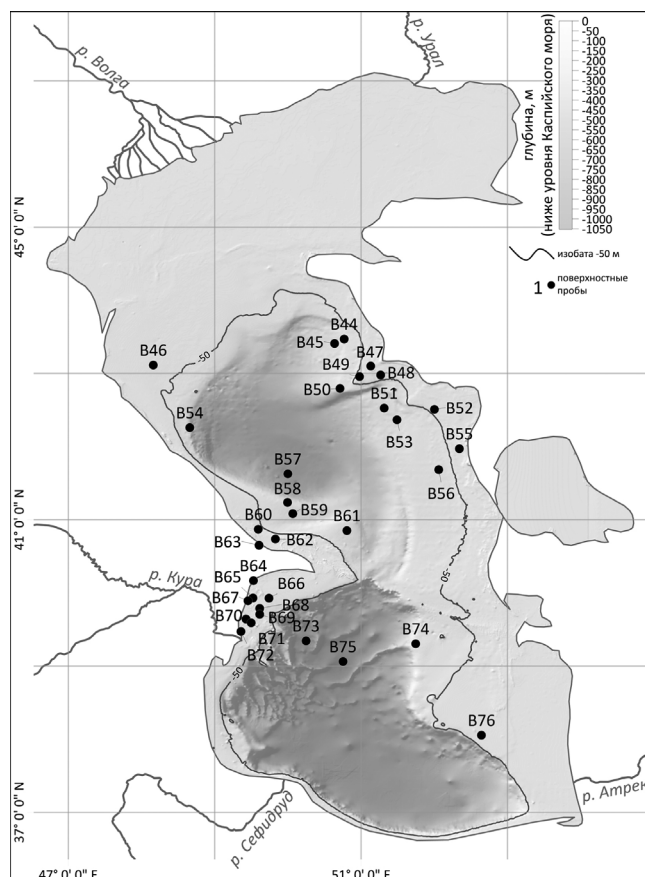


Рис. 1. Местоположение изученных точек отбора проб

Fig. 1. Location of the studied sampling sites

Поскольку $\delta^{18}\text{O}_w$ измеряется относительно Венского стандарта SMOW (VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water, стандарт средней океанической воды), для дальнейших расчетов необходимо было перейти от значений $\delta^{18}\text{O}_w$ VSMOW к значениям относительно Венского стандарта PDB. Для этого использовано уравнение [Hut, 1987]:

$$\delta^{18}\text{O}_w \text{ VPDB} = 0,99973 \cdot \delta^{18}\text{O}_w \text{ VSMOW} - 0,27. \quad (1)$$

Витальное изотопное смещение представляет собой разницу между $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ и средним ожидаемым значением $\delta^{18}\text{O}$ равновесного кальцита ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ожидаемая}}$), т. е. $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ожидаемая}}$. Среднее ожидаемое значение $\delta^{18}\text{O}$ равновесного кальцита (образовавшегося в изотопном равновесии с водой) можно определить по уравнению [O'Neil et al., 1969]:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ожидаемая}} \text{ VPDB} = [21,9 - 3,16 \cdot (31,061 + T)^{0,5}] + \delta^{18}\text{O}_w. \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ представлены в табл. 2. В случае, когда измерение по одному образцу проводилось неоднократно, строка, содержащая дополнительную информацию о номере, виде и местоположении точки, а также глубине моря, дублирована, и приведены данные по второму измерению или измерению по другому виду остракод.

Средние значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ по каждому виду составили $-1,42\text{‰}$ ($\pm 0,75$) для *Euxinocythere virgata*, $-1,37\text{‰}$ ($\pm 1,42$) для *Tyrrhenocythere amnicola donetziensis*, $+1,65\text{‰}$ ($\pm 1,01$) для *Candona schweyerei*,

$+1,29\text{‰}$ ($\pm 0,44$) для *Paracyprideis* sp., $+2,25\text{‰}$ ($\pm 0,66$) для *Bakunella dorsoarcuata* и $+2,83\text{‰}$ ($\pm 0,66$) для *Camptocypria* sp. (рис. 2А). Полученные данные измерений позволили рассчитать витальное изотопное смещение (рис. 2Б). Результаты подтвердили, что изученные остракоды несут следы метаболических эффектов – положительное смещение составляет около 1‰. Это хорошо согласуется с данными, установленными другими исследователями, которые в среднем варьируют от +2 до +0,5‰ [Xia et al., 1997a, 1997b; Grafenstein von et al., 1999; Didie, Bauch, 2002; Simstich et al., 2004; Gemery et al., 2022].

Таблица 2

Результаты измерения стабильных изотопов кислорода и углерода, в том числе с введенной поправкой на витальное изотопное смещение, установленное в работе

Номер пробы	Остракоды	Номер измерения	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$, ‰ VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ost}}$, ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$, ‰ VPDB (с поправкой на витальное изотопное смещение)
B44	<i>Paracyprideis</i> sp.	1	3,07	−0,31	0,34
B45	<i>B. dorsoarcuata</i>	1	2,73	1,90	0,96
B45	<i>Camptocypria</i> sp.	1	2,88	1,19	0,15
B45	<i>Camptocypria</i> sp.	2	2,80	−0,49	0,07
B46	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	1,35	−2,60	1,60
B46	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	0,54	−2,75	0,79
B47	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	0,44	−2,23	0,69
B47	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	0,74	−2,04	0,99
B48	<i>Camptocypria</i> sp.	1	3,52	0,28	0,79
B49	<i>Camptocypria</i> sp.	1	3,08	0,87	0,35
B49	<i>Camptocypria</i> sp.	2	2,70	1,07	−0,03
B50	<i>B. dorsoarcuata</i>	1	2,73	1,05	0,96
B50	<i>B. dorsoarcuata</i>	2	2,59	−0,32	0,82
B50	<i>Camptocypria</i> sp.	1	3,18	0,17	0,45
B51	<i>B. dorsoarcuata</i>	1	2,74	1,39	0,97
B51	<i>B. dorsoarcuata</i>	2	2,36	−0,39	0,59
B52	<i>Camptocypria</i> sp.	1	2,70	0,37	−0,03
B52	<i>Camptocypria</i> sp.,	2	2,95	−0,26	0,22
B52	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	−0,44	−1,83	−0,19
B52	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	1,06	−3,02	1,31
B53	<i>Camptocypria</i> sp.	1	2,81	0,81	0,08
B54	<i>Camptocypria</i> sp.	1	1,43	1,67	−1,30
B54	<i>Camptocypria</i> sp.	2	1,44	1,56	−1,29
B55	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	−0,07	−2,34	0,18
B55	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	0,74	−3,86	0,99
B56	<i>C. shweyery</i>	1	2,61	1,09	−0,20
B56	<i>C. shweyery</i>	2	2,84	1,52	0,03
B56	<i>Paracyprideis</i> sp.	1	0,66	−4,03	−0,89

Продолжение таблицы 2

Номер пробы	Остракоды	Номер измерения	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}} \text{‰ VPDB}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ost}} \text{‰ VPDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}} \text{‰ VPDB}$ (с поправкой на витальное изотопное смещение)
B56	<i>Paracyprideis sp.</i>	2	1,88	-2,46	0,33
B57	Смесь видов	1	2,35	-2,86	1,32
B57	Смесь видов	2	2,87	-3,08	1,84
B58	<i>Camptocypria sp.</i>	1	3,42	-0,30	0,69
B58	<i>Camptocypria sp.</i>	2	3,67	0,07	0,94
B59	<i>Paracyprideis sp.</i>	1	1,19	0,05	-0,36
B60	<i>E. virgata</i>	1	0,07	-2,04	0,18
B60	<i>E. virgata</i>	2	-0,49	-2,17	-0,38
B61	<i>Paracyprideis sp.</i>	1	1,43	-2,81	-0,12
B61	<i>Paracyprideis sp.</i>	2	1,29	-2,63	-0,26
B62	<i>C. shweieri</i>	1	0,65	1,80	-2,16
B63	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,55	-1,92	-2,30
B63	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-2,15	-1,36	-1,90
B64	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,60	-1,45	-2,35
B65	<i>E. virgata</i>	1	-0,97	-4,20	-0,86
B65	<i>E. virgata</i>	2	-1,33	-2,89	-1,22
B65	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,75	-0,53	-2,50
B66	<i>E. virgata</i>	1	-1,86	-2,46	-1,75
B66	<i>E. virgata</i>	2	-1,55	-2,56	-1,44
B66	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,21	-1,15	-1,96
B66	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-1,59	-1,79	-1,34
B67	<i>E. virgata</i>	1	-2,04	-2,11	-1,93
B67	<i>E. virgata</i>	2	-2,28	-2,11	-2,17
B68	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,26	-1,63	-2,01
B68	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,14	-1,66	-1,89
B68	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-2,73	-2,16	-2,48
B69	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,05	-2,64	-1,80
B69	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-1,77	-2,18	-1,52
B70	<i>E. virgata</i>	1	-1,92	-1,96	-1,81
B70	<i>E. virgata</i>	2	-1,78	-2,74	-1,67
B70	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-3,15	-2,13	-2,90
B70	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-1,75	-1,93	-1,50
B70	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-2,14	-1,04	-1,89
B70	<i>T. amnicola donetziensis</i>	2	-1,79	-2,67	-1,54
B71	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,33	-1,48	-2,08
B72	<i>T. amnicola donetziensis</i>	1	-2,73	-1,17	-2,48
B73	Смесь видов	1	3,00	-0,37	1,97
B73	Смесь видов	2	3,07	0,47	2,04
B74	<i>B. dorsoarcuata</i>	1	1,40	1,32	-0,37
B74	<i>B. dorsoarcuata</i>	2	1,23	1,08	-0,54
B75	Смесь видов	1	1,92	0,05	0,89
B76	<i>C. shweieri</i>	1	0,85	0,39	-1,96
B76	<i>C. shweieri</i>	2	1,32	2,05	-1,49

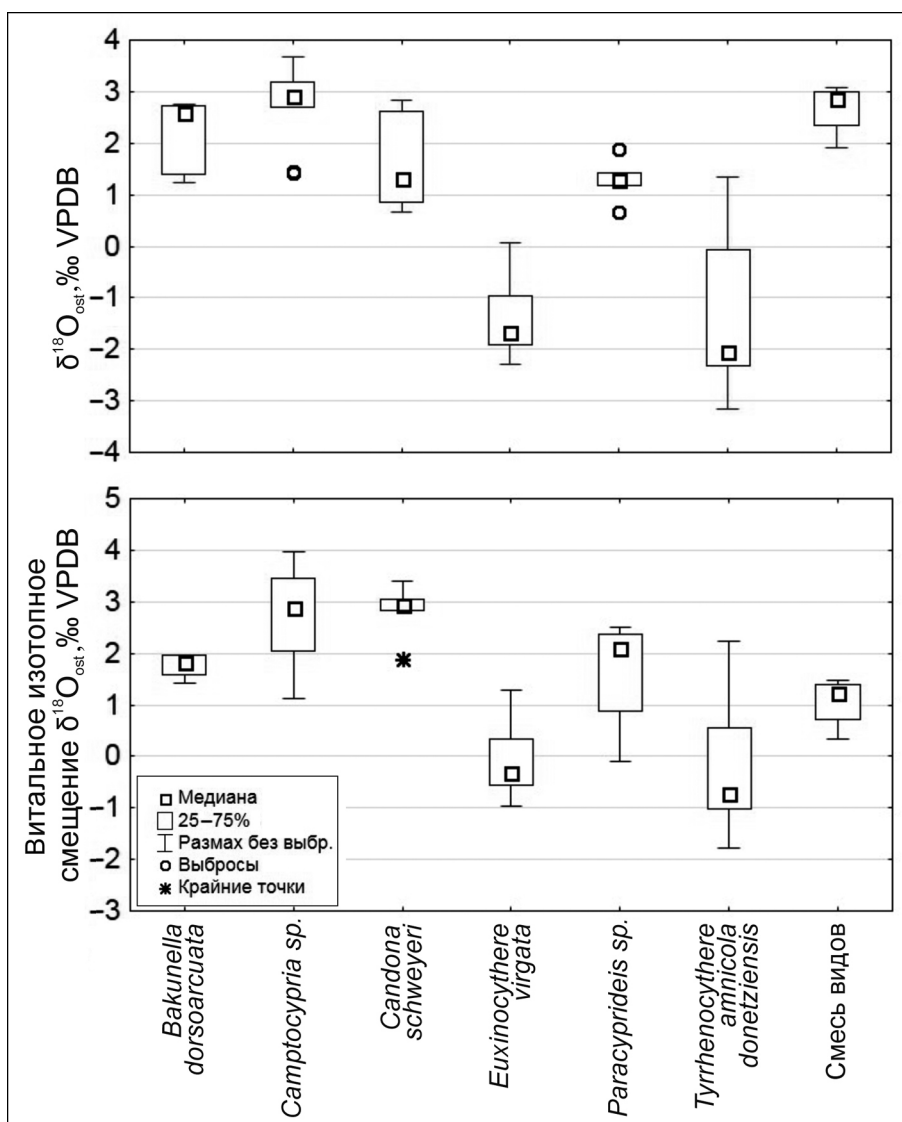


Рис. 2. Результаты измерения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ и расчетные витальные смещения для изученных видов

Fig. 2. Results of $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ measurements and calculated vital offsets for the studied species

Согласно литературным данным, значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$, как правило, отражают средние летние свойства воды (главным образом температуру) – периода, на который приходится достижение организмами зрелости и пик их продуктивности [Hogne, 1983; Gemery et al., 2022]. Однако проведенная нами работа, напротив, свидетельствует о существовании более тесной связи $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ с зимними температурами: средняя разница ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ожидаемая}}$) оказалась наименьшей при расчетах $\delta^{18}\text{O}_{\text{ожидаемая}}$ по средним температурам воды зимних месяцев и составила +0,98‰, в то время как для летних месяцев средняя разница составила +3,16‰. Среднее изотопное смещение, рассчитанное по среднегодовым температурам воды Каспийского моря (для поля, по которому имеются данные о $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$), близко к таковому для зимних месяцев и составляет +0,99‰.

Важно отметить, что для точек отбора проб, расположенных на больших глубинах, где сезонные перепады температуры невелики, изотопное смещение также постоянно – в среднем около +1‰, в то время как на мелководье, где вода летом прогревается до +20...25°C, а зимой температура опускается в среднем до +4°C, разница вычисленного изотопного смещения для летних и зимних месяцев может достигать 4,5‰. Эти выводы согласуются с наблюдениями других исследователей [Erlenkeuser, Grafenstein von, 1999; Simstich et al., 2004], которые заметили, что более высокая гидрологическая изменчивость на малых глубинах вызывает более заметные отклонения значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ от равновесия.

Для *B. dorsoarcurata*, изотопное смещение которой составляет в среднем +1,77‰, стандартное отклонение составило всего 0,22‰. Наибольшее

утяжеление изотопного состава в связи с жизненными эффектами зарегистрировано для *C. schweyeri* (+2,81‰), однако стандартное отклонение для вида составило всего 0,57‰ (см. рис. 2). Этот факт позволяет утверждать, что, несмотря на высокий показатель смещения, такой результат стабильно получается для большинства изученных остракод этого вида, а значит, с точки зрения палеогеографических реконструкций вид хорошо подходит для изотопно-кислородных измерений и изучения наряду с *B. dorsoarcuata*.

Для *Camptocypria* sp. зарегистрировано высокое изотопное смещение (2,73‰), стандартное отклонение также выше и составляет 0,95‰. Аналогичная картина наблюдается и для *Paracyprideis* sp. Несмотря на относительно невысокое смещение (+1,55‰), разброс значений велик (стандартное отклонение достигает 1,12‰ – выше оно только для *T. amnicola donetziensis* (1,14‰).

Пожалуй, одним из важнейших наблюдений стало изотопное смещение по пробам, представляющим собой смесь изученных видов. Оно оказалось эквивалентно среднему изотопному смещению, рассчитанному по среднегодовым и зимним температурам воды Каспия, и составило +1‰ ($\pm 0,5$). Для сравнения, этот показатель составляет –2,25‰ в раковинах моллюсков *Cardium edule* и *Didacna trigonoides* и –3,27‰ в карбонатных илах [Ферронский и др., 1999]. Можно заключить, что использованием в одном измерении раковин нескольких видов, можно добиться сглаживания сигнала, вызванного жизненными эффектами остракод. Значит, в случае, когда невозможно отобрать один и тот же вид для исследования, например, при работе с материалами бурения, допустимо отбирать для анализа стабильных изотопов разные виды остракод, желательно близкородственные.

Интересно отметить, что у изученных мелководных видов *E. virgata* и *T. amnicola donetziensis* витальные эффекты приводят к формированию изотопно более легкого состава кислорода, т. е. величина изотопного смещения характеризуется не просто наименьшими, но отрицательными значениями (–0,11 и –0,25‰ соответственно). Наибольшее стандартное отклонение метаболических эффектов также зарегистрировано для *T. amnicola donetziensis* (1,14‰), довольно велико оно и для *E. virgata* (0,7‰). Такая закономерность легко объяснима местоположением исследуемых образцов, многие из которых были отобраны вблизи впадения Куры, в то время как оставшиеся были удалены от подобных источников пресной изотопно легкой воды. Более того, глубина моря в точках отбора данных проб не превышала 33 м, между тем известно, что у бентосных и бо-

лее глубоководных остракод, как правило, происходит смещение в сторону утяжеления изотопного состава [Xia et al., 1997a; Grafenstein von et al., 1999; Simstich et al., 2004], в то время как за счет высокой гидрологической изменчивости на мелководье изотопно-кислородный состав остракод подвержен большему изменению. Так, например, различия солёности (равно как и температуры) в придонном слое в глубоководной части моря гораздо более сглажены, чем на мелководье. Чтобы исключить (или по меньшей мере снизить) изотопный сигнал этой гидрологической изменчивости и точнее оценить витальные эффекты, некоторые исследователи [Simstich et al., 2004; Gemery et al., 2022] используют в своих работах только образцы, отобранные с глубины более 40–50 м.

Придерживаясь аналогичной стратегии, мы попытались исключить из рассмотрения все образцы, отобранные из зоны мелководья, на глубинах менее 50 м (см. табл. 1). Тогда в исследуемую выборку входит гораздо более ограниченное количество точек исследования, в частности полностью исключаются из рассмотрения виды *E. virgata* и *T. amnicola donetziensis*, не обитающие глубже 50 м. Для *B. dorsoarcuata* показатель изотопного смещения тем не менее не изменился, поскольку все пробы отобраны на глубинах порядка 150 м – это в первую очередь объясняется тем, что данный вид не живет на мелководье. Аналогичная ситуация наблюдалась для *Paracyprideis* sp. и смешанных проб, включающих разные виды остракод. Для *C. schweyeri* изотопное смещение оказалось чуть больше (+2,94‰), однако стандартное отклонение для вида составило всего 0,16‰, что существенно ниже такового по полной выборке. Для *Camptocypria* sp. зарегистрированное изотопное смещение снизилось до +2,45‰, в то время как разброс значений сохранился приблизительно на том же уровне – чуть меньше 1‰.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что витальное изотопное смещение в изученных каспийских остракодах родоспецифично, т. е. оно зависит от родовой принадлежности остракод. Более того, продолжающиеся исследования по изучению нескольких видов рода *Camptocypria* позволяют нам предположить, что эти смещения видоспецифичны.

Отметим также, что по показателям $\delta^{13}\text{C}$ в кальците всех исследованных видов остракод прослеживается более существенное влияние метаболических эффектов. Разница между изотопным составом углерода раковин не только специфична, но и непостоянная для каждого отдельно взятого вида, поэтому требуется отдельное полноценное изучение изотопов углерода, непредусмотренное

данной работой. Связь изменения $\delta^{13}\text{C}$ и глубины моря также не очевидна. Принято считать, что по мере увеличения глубины значения $\delta^{13}\text{C}$ падают до глубины 1 км [Николаев, 1995], что объясняется активным потреблением легкого изотопа углерода живыми организмами, наиболее развитыми в верхнем фотическом слое. Однако по мере отмирания организмов и их опускания на дно моря происходит разложение и поступление легкого изотопа углерода в нижние слои, где деструкция и окисление органического вещества приводят к усиленному поглощению кислорода. Отсюда вытекает четкая корреляция между показателями $\delta^{13}\text{C}$, количеством растворенного O_2 и $\delta^{18}\text{O}$. Изотопный состав углерода карбонатов, вообще, в основном контролируется составом растворенного неорганического углерода (DIC) воды, в которой происходит формирование раковины. Изотопный состав DIC, в свою очередь, является сложной функцией изотопного состава приходящих в бассейн вод, изотопного обмена с атмосферным CO_2 , скорости фотосинтеза, а также скорости и типа органического (бактериального) распада и др. Более детальный разбор закономерностей формирования изотопно-углеродного состава и применение этих выводов для палеогеографических реконструкций является предметом будущих работ.

ВЫВОДЫ

Одним из важнейших факторов, определяющих $\delta^{18}\text{O}$ каспийских остракод, является изотопное смещение, связанное с их жизненным циклом (витальное, метаболически обусловленное). Его влияние на фракционирование изотопов кислорода родоспецифично и в среднем приводит к положительным отклонениям относительно ожидаемого равновесного формирования кальцита на величину около 1‰. Текущие исследования по изучению нескольких видов рода *Camptocypria* позволяют нам предположить, что эти смещения видоспецифичны. Установленное для шести наиболее часто встречающихся в современном Каспии видов остракод изотопное смещение позволит широкому кругу специалистов использовать его в работах, связанных с изучением $\delta^{18}\text{O}$. Одним из важнейших наблюдений стало изотопное смещение по смешанному комплексу остракод, которое оказалось эквивалентно среднему изотопному смещению и составило +1‰ ($\pm 0,5$). Можно заключить, что использованием в одном измерении раковин нескольких видов можно добиться сглаживания сигнала, вызванного жизненными эффектами остракод. Значит, в случае, когда невозможно отобрать один и тот же вид для исследования, например при работе с материалами бурения, допустимо отбирать для анализа стабильных изотопов смесь остракод, желательно близкородственных.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-77-00011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бердникова А.А. Проблемы изотопной палеотермометрии для Каспийского моря // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2021. № 6. С. 51–61.
- Бердникова А.А., Джавадова А. Методика подготовки остракод для изотопно-кислородного анализа в Каспийском регионе // Естественные и технические науки. 2022. Т. 11. № 17(174). С. 162–166. DOI: 10.25633/ETN.2022.11.15.
- Гинзбург А.И., Костяной А.Г., Серых И.В., Лебедев С.А. Климатические изменения гидрометеорологических параметров Каспийского моря (1980–2020) // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2021. Т. 18. № 5. С. 277–291. DOI: 10.21046/2070-7401-2021-18-5-277-291.
- Горбаренко С.А. Применение изотопного кислородного анализа для целей палеогеографического анализа: дис. ... канд. геогр. наук. М., 1972. 147 с.
- Гофман Е.А. Изучение экологии остракод и фораминифер солоноватоводных и пресноводных бассейнов. Каспийское море: Окончательный отчет. М.: ИГИРГИ, 1964. 351 с.
- Каспийское море: Гидрология и гидрохимия / отв. ред. С.С. Байдин, А.Н. Косарев. М.: Наука, 1986. 261 с.
- Квасов Д.Д. Позднечетвертичная история крупных озер и внутренних морей Восточной Европы. Л.: Наука, 1975. 278 с.
- Козина Н.В. Минеральный состав донных отложений и особенности современного осадконакопления в Каспийском море: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2015. 245 с.
- Лебедев С.А., Костяной А.Г., Гинзбург А.И. Динамика Каспийского моря по данным инструментальных измерений, результатам моделирования и данным дистанционного зондирования // III Международная научно-практическая конференция «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий», Майкоп: МГТУ, 2015. С. 146–179.
- Николаев С.Д. Изотопная палеогеография внутриматериковых морей. М.: ВНИРО, 1995. 127 с.
- Рычагов Г.И. Плейстоценовая история Каспийского моря. М.: Изд-во МГУ, 1997. 267 с.
- Свиточ А.А. Колебания уровня Каспийского моря в плейстоцене (классификация и систематическое описание) // Каспийское море. Палеогеография и геоморфология. М.: Наука. 1991. С. 5–100.

- Тужилкин В.С., Косарев А.Н., Трухчев Д.И., Иванова Д.П. Сезонные особенности общей циркуляции вод глубоководной части Каспийского моря // *Метеорология и гидрология*. 1997. № 1. С. 91–99.
- Ферронский В.И., Поляков В.А., Куприн П.Н. и др. Природа колебания уровня Каспийского моря (по результатам изучения донных осадков) // *Водные ресурсы*. 1999. Т. 26. № 6. С. 652–666.
- Фурман Т.И. К характеристике придонных вод среднего и южного Каспия // *Тр. Ин-та географии АН Аз. ССР*. 1961. Т. 10. С. 15–23.
- Янина Т.А. Неоплейстоцен Понто-Каспия: биостратиграфия, палеогеография, корреляция. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 264 с.
- Bornemann A., Pirkenseer C.M., De Deckker P., Speijer R.P. Oxygen and carbon isotope fractionation of marine ostracod calcite from the eastern Mediterranean Sea, *Chem. Geol.*, 2012, vol. 310(311), p. 114–125, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.03.028.
- Chivas A.R., De Deckker P., Shelley J.M.G. Magnesium, strontium, and barium partitioning in nonmarine ostracod shells and their use in paleoenvironmental reconstructions – a preliminary study, R.F. Maddocks (ed.), *Applications of Ostracoda*, Houston, University of Houston, 1983, p. 238–249.
- Decrouy L., Vennemann T.W., Ariztegui D. Controls on ostracod shell geochemistry, part 2, Carbon and oxygen isotope composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, p. 7380–7399, DOI: 10.1016/j.gca.2011.09.008.
- Decrouy L., Vennemann T.W. Potential influence of the chemical composition of water on the stable oxygen isotope composition of continental ostracods, *J. Paleolimnol.*, 2013, vol. 50, p. 577–582, DOI: 10.1007/s10933-013-9719-5.
- 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, vol. 214, p. 30–50, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.044.
- Didie C., Bauch H.A. Implications of upper Quaternary stable isotope records of marine ostracodes and benthic foraminifers for paleoecological and paleoceanographical investigations, J.A. Holmes, A.R. Chivas (eds.), *The Ostracoda: Applications in Quaternary Research Geophysical Monograph Series American Geophysical Union*, Washington DC, 2002, p. 279–299, DOI: 10.1029/131GM15.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1953, vol. 64, p. 13–15, DOI: 10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2.
- Erlennkeuser H., Grafenstein von U. Stable oxygen isotope ratios in benthic carbonate shells of Ostracoda, Foraminifera, and Bivalvia from surface sediments of the Laptev Sea, summer 1993 and 1994, H. Kassens et al. (eds.), *Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999, p. 503–514, DOI: 10.1007/978-3-642-60134-7_39.
- Ferronsky V.I., Polyakov V.N., Kuprin A.P., Vlasova L.S. Hydrotroilite as a bioindicator of paleohydrological and paleoclimatic processes in the Caspian Basin, *Water Resources*, 2014, vol. 41(4), p. 473–487, DOI: 10.1134/S009780781404006X.
- Froehlich K., Rozanski K., Povinec P. et al. Isotope studies in the Caspian Sea, *Sci. Total Environ.*, 1999, vol. 237(238), p. 419–427, DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00154-0.
- Gemery L., Cooper L.W., Magen C. et al. Stable oxygen isotopes in shallow marine ostracodes from the northern Bering and Chukchi Seas, *Mar. Micropaleontol.*, 2022, vol. 165, 101979, DOI: 10.1016/j.marmicro.2021.102001.
- Holmes J.A., De Deckker P. The chemical composition of ostracod shells, D.J. Horne et al. (eds.), *Ostracoda as Proxies for Quaternary Climate Change. Developments in Quaternary Sciences*, Washington DC, 2012, p. 131–143, DOI: 10.1016/B978-0-444-53636-5.00008-1.
- Horne D.J. Life-cycles of podocypid Ostracoda – a review (with particular reference to marine and brackish-water species), R. Maddocks (ed.), *Applications of Ostracoda*, Proceedings of the Eighth International Symposium on Ostracoda, University of Houston, Dept. of Geosciences, Houston, Texas, 1983, p. 581–590.
- Hut G. Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, 16–18.9.1985, *Report to the Director General*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1987.
- Keatings K.W., Heaton T.H.E., Holmes J.A. Carbon and oxygen isotope fractionation in non-marine ostracods: results from a 'natural culture' environment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, vol. 66, p. 1701–1711, DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00894-8.
- Kim S.T., O'Neil J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, vol. 61, p. 3461–3475, DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00169-5.
- Krijgsman W., Tesakov A., Yanina T. et al. Quaternary time scales for the Pontocaspian domain: interbasinal connectivity and faunal evolution, *Earth Sci. Rev.*, 2019, vol. 188, p. 1–40, DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.10.013.
- Mazzini I. Taxonomy, biogeography and ecology of Quaternary benthic Ostracoda (Crustacea) from circumpolar deep water of the Emerald Basin (Southern Ocean) and the S Tasman rise (Tasman Sea), *Senckenberg. Marit.*, 2005, vol. 35(1), p. 1–119, DOI: 10.1007/BF03043180.
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 5547–5558, DOI: 10.1063/1.1671982.
- Grafenstein von U., Erlennkeuser H., Trimborn P. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1999, vol. 148(1–3), p. 133–152, DOI: 10.1016/S0031-0182(98)00180-1.
- Simstich J., Stanovoy V., Bauch D. et al. Holocene variability of bottom water hydrography on the Kara Sea shelf (Siberia) depicted in multiple single-valve analyses of stable isotopes in ostracods, *Mar. Geology*, 2004, vol. 206(1–4), p. 147–164, DOI: 10.1016/j.margeo.2004.01.008.
- Tkach A.A., Tkach N.T., Zenina M.A. Stable oxygen isotopes in modern ostracods from the Caspian Sea, *J. Paleolimnol.*, 2024, vol. 72(2), p. 145–161, DOI: 10.1007/s10933-024-00321-3.
- Turpen J.B., Angell R.W. Aspects of molting and calcification in the ostracode *Heterocypris*, *Biol. Bull. Marine Biol. Laboratory*, 1971, vol. 140, p. 331–338, DOI: 10.2307/1540077.
- Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc. (resumed)*, 1947, DOI: 10.1039/jr9470000562.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate, *Rapid Com-*

- mun. Mass Spectrom.*, 2009, vol. 23, p. 231–239, DOI: 10.1002/rcm.3989.
- Xia J., Engstrom D.R., Ito E. Geochemistry of ostracode calcite: part 1. an experimental determination of oxygen isotope fractionation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997a, vol. 61, p. 377–382, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00351-1.
- Xia J., Engstrom D.R., Ito E. Geochemistry of ostracode calcite, part 2, The effect of water chemistry and seasonal temperature variation on *Candona rawsoni*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997b, vol. 61, p. 383–391, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00354-7.
- Yanina T.A. The Ponto-Caspian region: Environmental consequences of climate change during the Late Pleistocene, *Quaternary International*, 2014, vol. 345, p. 88–99, DOI: 10.1016/j.quaint.2014.01.045.

Поступила в редакцию 22.08.2024

После доработки 10.09.2024

Принята к публикации 15.10.2024

VITAL ISOTOPIC $\delta^{18}\text{O}$ OFFSET IN OSTRACODS OF THE CASPIAN SEA REGION

A.A. Tkach¹, N.T. Tkach², M.A. Zenina³, T.A. Yanina⁴

^{1,4} Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Laboratory of Recent Deposits and Pleistocene Palaeogeography

² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Department of Oil and Gas Sedimentology and Marine Geology

³ P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Science, Laboratory of Paleooceanology

¹ Junior Scientific Researcher, Ph.D. in Geography; e-mail: tkachaa@my.msu.ru

² Engineer; e-mail: tkachgeo@gmail.com

³ Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Biology; e-mail: maria_zenina@mail.ru

⁴ Professor, Head of the Laboratory, D.Sc. in Geography; e-mail: paleo@inbox.ru

The paper examines the stable oxygen isotope values for six most abundant ostracod taxa in present-day Caspian Sea bottom sediments from 33 sampling sites. The oxygen isotopic composition of Caspian ostracod shells was found to reflect metabolic effects related to their life cycle. The average $\delta^{18}\text{O}_{\text{ost}}$ value ($\pm$ standard deviation) for each species is as follows: $-0,11\text{‰}$ ($\pm 0,7$) for *Euxinocythere virgata*, $-0,25\text{‰}$ ($\pm 1,14$) for *Tyrrhenocythere amnicola donetziensis*, $+2,94\text{‰}$ ($\pm 0,16$) for *Candona schweyeri*, $+1,55\text{‰}$ ($\pm 1,12$) for *Paracyprideis* sp., $+1,77\text{‰}$ ($\pm 0,22$) for *Bakunella dorsoarcuata* and $+2,45\text{‰}$ ($\pm 0,95$) for *Camptocypria* sp. The results obtained confirmed that Caspian ostracods do not secrete their carapace in equilibrium with the surrounding water. Rather, the studied species showed a positive vital offset – the observed effect averaged about 1‰ ($\pm 0,5$). The desired isotopic shift for the mixed ostracod assemblage turned out to be equivalent to the average isotopic shift for the studied sample and amounted to $+1\text{‰}$ ($\pm 0,5$). The work demonstrates that ostracod metabolic processes cause shifts in the expected fractionation of oxygen isotopes between CaCO_3 and water. The resulting isotope offsets must be taken into account in paleogeographic studies for correct interpretation of paleoclimatic changes in the Caspian Sea region using the stable oxygen isotope record.

Keywords: $\delta^{18}\text{O}$, stable isotope geochemistry, oxygen isotope analysis, metabolic effects

Acknowledgements. The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project 24-77-00011).

REFERENCES

- Berdnikova A.A. Problemy izotopnoi paleotermometrii dlya Kaspiiskogo morya [Isotope palaeothermometry problems for the Caspian Sea], *Vestn. Mosk. Un-ta, Ser. 5, Geogr.*, 2021, no. 6, p. 51–61. (In Russian)
- Berdnikova A.A., Dzhavadova A. Metodika podgotovki ostrakod dlya izotopno-kislородного analiza v Kaspiiskom regione [Stable oxygen analysis pre-treatment technique for ostracods in the Caspian region], *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2022, vol. 11, no. 17(174), p. 162–166, DOI: 10.25633/ETN.2022.11.15. (In Russian)
- Bornemann A., Pirkenseer C.M., De Deckker P., Speijer R.P. Oxygen and carbon isotope fractionation of marine ostracod calcite from the eastern Mediterranean Sea, *Chem. Geol.*, 2012, vol. 310(311), p. 114–125, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.03.028.
- Chivas A.R., De Deckker P., Shelley J.M.G. Magnesium, strontium and barium partitioning in non-marine ostracod shells and their use in paleoenvironmental reconstructions – a preliminary study, *Applications of Ostracoda*, R.F. Maddocks (ed.), Houston, University of Houston, 1983, p. 238–249.
- Decrouy L., Vennemann T.W. Potential influence of the chemical composition of water on the stable oxygen isotope composition of continental ostracods, *J. Paleolim-*

- mol.*, 2013, vol. 50, p. 577–582, DOI: 10.1007/s10933-013-9719-5.
- Decrouy L., Vennemann T.W., Ariztegui D. Controls on ostracod shell geochemistry, part 2, Carbon and oxygen isotope composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, p. 7380–7399, DOI: 10.1016/j.gca.2011.09.008.
- 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, vol. 214, p. 30–50, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.044.
- Didie C., Bauch H.A. Implications of upper Quaternary stable isotope records of marine ostracodes and benthic foraminifers for paleoecological and paleoceanographical investigations, *The Ostracoda: Applications in Quaternary Research Geophysical Monograph Series American Geophysical Union*, J.A. Holmes, A.R. Chivas (eds.), Washington DC, 2002, p. 279–299, DOI: 10.1029/131GM15.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1953, vol. 64, p. 13–15, DOI: 10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2.
- Erlenkeuser H., Grafenstein von U. Stable oxygen isotope ratios in benthic carbonate shells of Ostracoda, Foraminifera, and Bivalvia from surface sediments of the Laptev Sea, summer 1993 and 1994, *Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic*, H. Kassens et al. (ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999, p. 503–514, DOI: 10.1007/978-3-642-60134-7_39.
- Ferronskii V.I., Polyakov V.A., Kuprin P.N., Lobov A.L. Priroda kolebaniya urovnya Kaspiiskogo morya (po rezul'tatam izucheniya donnykh osadkov) [Nature of the Caspian Sea Level Fluctuations (Based on the Results of Bottom Sediment Studies)], *Vodnye resursy*, 1999, vol. 26, no. 6, p. 652–666. (In Russian)
- Ferronskii V.I., Polyakov V.N., Kuprin A.P., Vlasova L.S. Hydrotroilite as a bioindicator of paleohydrological and paleoclimatic processes in the Caspian Basin, *Water Resources*, 2014, vol. 41(4), p. 473–487, DOI: 10.1134/S009780781404006X.
- Froehlich K., Rozanski K., Povinec P. et al. Isotope studies in the Caspian Sea, *Sci. Total Environ.*, 1999, vol. 237(238), p. 419–427, DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00154-0.
- Furman T.I. [On the Characteristics of Bottom Waters of the Middle and Southern Caspian Sea], *Trudy In-ta geografii AN Az. SSR* [Proc. of the Institute of Geography of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR], 1961, vol. 10, p. 15–23. (In Russian)
- Gemery L., Cooper L.W., Magen C. et al. Stable oxygen isotopes in shallow marine ostracodes from the northern Bering and Chukchi Seas, *Mar. Micropaleontol.*, 2022, vol. 165, 101979, DOI: 10.1016/j.marmicro.2021.102001.
- Ginzburg A.I., Kostyanoi A.G., Serykh I.V., Lebedev S.A. Klimaticheskie izmeneniya gidrometeorologicheskikh parametrov Kaspiiskogo morya (1980–2020) [Climate-induced changes in hydrometeorological parameters of the Caspian Sea (1980–2020)], *Sovremennye problemy distantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa*, 2021, vol. 18, no. 5, p. 277–291, DOI: 10.21046/2070-7401-2021-18-5-277-291. (In Russian)
- Gofman E.A. *Izuchenie ekologii ostrakod i foraminifer solonovатоводных i presnovодных бассейнов. Kaspiiskoe more: Okonchatel'nyi otchet* [Study of ecology of ostracods and foraminifers from brackish and fresh water bodies. The Caspian Sea: Final Report], Moscow, Institute of Geology and Development of Fossil Fuels Publ., 1964, 351 p. (In Russian)
- Gorbarenko S.A. *Primenenie izotopnogo kislorodnogo analiza dlya tselei paleogeograficheskogo analiza* [Application of the oxygen isotope analysis for paleogeographical studies], Ph.D. Thesis in Geography, Moscow, 1972, 147 p. (In Russian)
- Holmes J.A., De Deckker P. The chemical composition of ostracod shells, *Ostracoda as Proxies for Quaternary Climate Change. Developments in Quaternary Sciences*, D.J. Horne et al. (eds.), Washington DC, 2012, p. 131–143, DOI: 10.1016/B978-0-444-53636-5.00008-1.
- Horne D.J. Life-cycles of podocypid Ostracoda – a review (with particular reference to marine and brackish-water species), *Applications of Ostracoda*, Proceedings of the Eighth International Symposium on Ostracoda, R. Maddocks (ed.), University of Houston, Dept. of Geosciences, Houston, Texas, 1983, p. 581–590.
- Hut G. Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, 16–18.9.1985, *Report to the Director General*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1987.
- Kaspiiskoe more: Gidrologiya i gidrokimiya* [The Caspian Sea: Hydrology and hydrochemistry], S.S. Baidin, A.N. Kosarev (eds.), Moscow, Nauka Publ., 1986, 261 p. (In Russian)
- Keatings K.W., Heaton T.H.E., Holmes J.A. Carbon and oxygen isotope fractionation in non-marine ostracods: results from a 'natural culture' environment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, vol. 66, p. 1701–1711, DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00894-8.
- Kim S.T., O'Neil J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, vol. 61, p. 3461–3475, DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00169-5.
- Kozina N.V. *Mineral'nyi sostav donnykh otlozhenii i osobennosti sovremennogo osadkonakopleniya v Kaspiiskom more* [Mineral composition of bottom sediments and particular features of present-day sedimentation in the Caspian Sea], Ph.D. Thesis in Geology, Moscow, 2015, 245 p. (In Russian)
- Krijgsman W., Tesakov A., Yanina T. et al. Quaternary time scales for the Pontocaspian domain: interbasinal connectivity and faunal evolution, *Earth Sci. Rev.*, 2019, vol. 188, p. 1–40, DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.10.013.
- Kvasov D.D. *Pozdnechetvertichnaya istoriya krupnykh ozer i vnutrennikh morei Vostochnoi Evropy* [Late Quaternary history of large lakes and inland seas of Eastern Europe], Leningrad, Nauka Publ., 1975, 278 p. (In Russian)
- Lebedev S.A., Kostyanoi A.G., Ginzburg A.I. [Dynamics of the Caspian Sea based on instrumental measurements, modeling results and remote sensing data], *III Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Prikladnye aspekty geologii, geofiziki i geoekologii s ispol'zovaniem sovremennykh informatsionnykh tekhnologii"* [III International Scientific and Practical Conference "Applied Aspects of Geology, Geophysics and Geoecology Using Modern Information Technologies"], 2015, p. 146–179. (In Russian)
- Mazzini I. Taxonomy, biogeography and ecology of Quaternary benthic Ostracoda (Crustacea) from circumpolar deep water of the Emerald Basin (Southern Ocean) and the S Tasman rise (Tasman Sea), *Senckenberg. Marit.*, 2005, vol. 35(1), p. 1–119, DOI: 10.1007/BF03043180.

- Nikolaev S.D. *Izotopnaya paleogeografiya vnutrikontinental'nykh morei* [Isotope paleogeography of inland seas.], Moscow, Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanology Publ., 1995, 127 p. (In Russian)
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 5547–5558, DOI: 10.1063/1.1671982.
- 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, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1999, vol. 148(1–3), p. 133–152, DOI: 10.1016/S0031-0182(98)00180-1.
- Rychagov G.I. *Pleistotsenovaya istoriya Kaspiiskogo morya* [Pleistocene history of the Caspian Sea], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1997, 267 p. (In Russian)
- Simstich J., Stanovoy V., Bauch D. et al. Holocene variability of bottom water hydrography on the Kara Sea shelf (Siberia) depicted in multiple single-valve analyses of stable isotopes in ostracods, *Mar. Geology*, 2004, vol. 206(1–4), p. 147–164, DOI: 10.1016/j.margeo.2004.01.008.
- Svitoch A.A. [Fluctuations in the Caspian Sea level in the Pleistocene (classification and systematic description)], *Kaspiiskoe more. Paleogeografiya i geomorfologiya* [Caspian Sea. Paleogeography and geomorphology], Moscow, Nauka Publ., 1991, 5–100 p. (In Russian)
- Tkach A.A., Tkach N.T., Zenina M.A. Stable oxygen isotopes in modern ostracods from the Caspian Sea, *J. Paleolimnol.*, 2024, vol. 72(2), p. 145–161, DOI: 10.1007/s10933-024-00321-3.
- Turpen J.B., Angell R.W. Aspects of molting and calcification in the ostracode *Heterocypris*, *Biol. Bull. Marine Biol. Laboratory*, 1971, vol. 140, p. 331–338, DOI: 10.2307/1540077.
- Tuzhilkin V.S., Kosarev A.N., Trukhchev D.I., Ivanova D.P. Sezonnye osobennosti obshchei tsirkulyatsii vod glubokovodnoi chasti Kaspiiskogo morya [Seasonal Features of General Circulation of Waters in the Deep-Water Part of the Caspian Sea], *Meteorologiya i gidrologiya*, 1997, no. 1, p. 91–99 (In Russian)
- Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc. (resumed)*, 1947, DOI: 10.1039/jr9470000562.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, vol. 23, p. 231–239, DOI: 10.1002/rcm.3989.
- Xia J., Engstrom D.R., Ito E. Geochemistry of ostracode calcite: part 1, An experimental determination of oxygen isotope fractionation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997a, vol. 61, p. 377–382, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00351-1.
- Xia J., Engstrom D.R., Ito E. Geochemistry of ostracode calcite, part 2, The effect of water chemistry and seasonal temperature variation on *Candona rawsoni*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997b, vol. 61, p. 383–391, DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00354-7.
- Yanina T.A. *Neopleistotsen Ponto-Kaspiya: biostratigrafiya, paleogeografiya, korrelyatsiya* [Neopleistocene of the Ponto-Caspian basin: biostratigraphy, paleogeography, correlation], Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 2012, 264 p. (In Russian)
- Yanina T.A. The Ponto-Caspian region: Environmental consequences of climate change during the Late Pleistocene, *Quaternary International*, 2014, vol. 345, p. 88–99, DOI: 10.1016/j.quaint.2014.01.045.

Received 22.08.2024

Revised 10.09.2024

Accepted 15.10.2024