

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАКОВИН БЕНТОСНЫХ ФОРАМИНИФЕР КОЛОНКИ LV50-27 (ОХОТСКОЕ МОРЕ)

Утюпин Л.О.,

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

**Аннотация.** В работе представлены результаты изотопно-геохимического исследования ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) раковин бентосных фораминифер вида *Nonionellina labradorica* из колонки донных осадков LV50-27, отобранной на подводном склоне северо-восточного Сахалина (Охотское море). Установлено, что высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  находятся в диапазоне от 3,24 до 4,09‰. В то же время выявлена высокая изменчивость  $\delta^{13}\text{C}$  — от -0,97‰ до -35,56‰. В разрезе колонки идентифицированы два интервала (90–180 см и 230–300 см), характеризующиеся резкими негативными экскурсами  $\delta^{13}\text{C}$ . В данных интервалах раковины фораминифер имеют морфологические признаки вторичного изменения (желтоватая окраска, «морозоподобная» текстура), что в совокупности с геохимическими данными интерпретируется как индикатор эпизодов древней метановой разгрузки (палеосипов). Полученные результаты подтверждают высокую чувствительность вида *N. labradorica* к флюидной активности и вносят вклад в реконструкцию истории метановой дегазации Охотского моря.

**Ключевые слова:** *Фораминиферы, изотопные исследования, метановые обстановки, палеометановые события, Охотское море*

## ISOTOPIC COMPOSITION OF BENTHIC FORAMINIFER SHELLS OF THE CORE LV50-27 (OKHOTSK SEA)

Utyupin L.O.,

*Far East Geological Institute, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok,  
Russia*

**Annotation.** This paper presents the results of an isotopic-geochemical study ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of the tests of the benthic foraminifera species *Nonionellina labradorica* from sediment core LV50-27, collected from the submarine slope of northeastern Sakhalin (Sea of Okhotsk). It was found that the high  $\delta^{18}\text{O}$  values are in the range of 3.24–4.09‰. In contrast, high variability in  $\delta^{13}\text{C}$  was revealed, ranging from -0.97‰ to -35.56‰. Two distinct intervals within the core (90–180 cm and 230–300 cm) were identified, characterized by sharp negative  $\delta^{13}\text{C}$  excursions. In these intervals, the foraminifera tests exhibit morphological signs of secondary alteration (yellowish coloration, "frost-like" texture). Combined with the geochemical data, this is interpreted as an indicator of episodes of ancient methane seepage (paleo-seeps). The obtained results confirm the high sensitivity of the species *N. labradorica* to fluid activity and contribute to the reconstruction of the history of methane degassing in the Sea of Okhotsk

**Keywords:** *Foraminifera, isotope studies, methane seep environments, paleo-methane events, Sea of Okhotsk*

**Введение.** Стабильные изотопы кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) и углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) в карбонатных скелетах морских организмов являются одним из наиболее мощных и широко применяемых инструментов современной палеоокеанологии. С момента своего зарождения, изотопный анализ стал основой для реконструкции температуры и солености древних океанов, колебаний уровня моря, динамики ледниковых щитов, а также для изучения глобального углеродного цикла и стратиграфических корреляций [2, 4]. В частности, соотношение  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонате

кальция позволяет количественно оценивать изменения температуры водной среды и объема континентальных льдов, в то время как  $\delta^{13}\text{C}$  дает информацию о продуктивности, циркуляции водных масс и условиях захоронения органического углерода [4, 14]. Бентосные фораминиферы занимают особое место в этих исследованиях благодаря их широкому географическому распространению, высокой численности в осадках и хорошей сохранности раковин в геологической летописи, охватывающей многие миллионы лет.

Охотское море, характеризующееся мощными залежами газогидратов и широким развитием процессов метановой дегазации, представляет собой уникальный природный полигон для верификации и развития методов палеометановых реконструкций на основе изотопного анализа бентосных фораминифер [5, 16, 18]. Целью настоящей работы является анализ изотопного состава ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) раковин *N. labradorica* из колонки LV50-27, отобранной на подводном склоне северо-восточного Сахалина, и первичная интерпретация выявленных аномалий  $\delta^{13}\text{C}$  в контексте региональной метановой дегазации. Сравнение полученных данных с эталонным разрезом LV50-05 из зоны активных сипов позволит оценить характер и интенсивность влияния флюидной разгрузки на изотопную летопись, а также уточнить критерии разграничения фоновых условий и палеометановых событий при интерпретации изотопных данных.

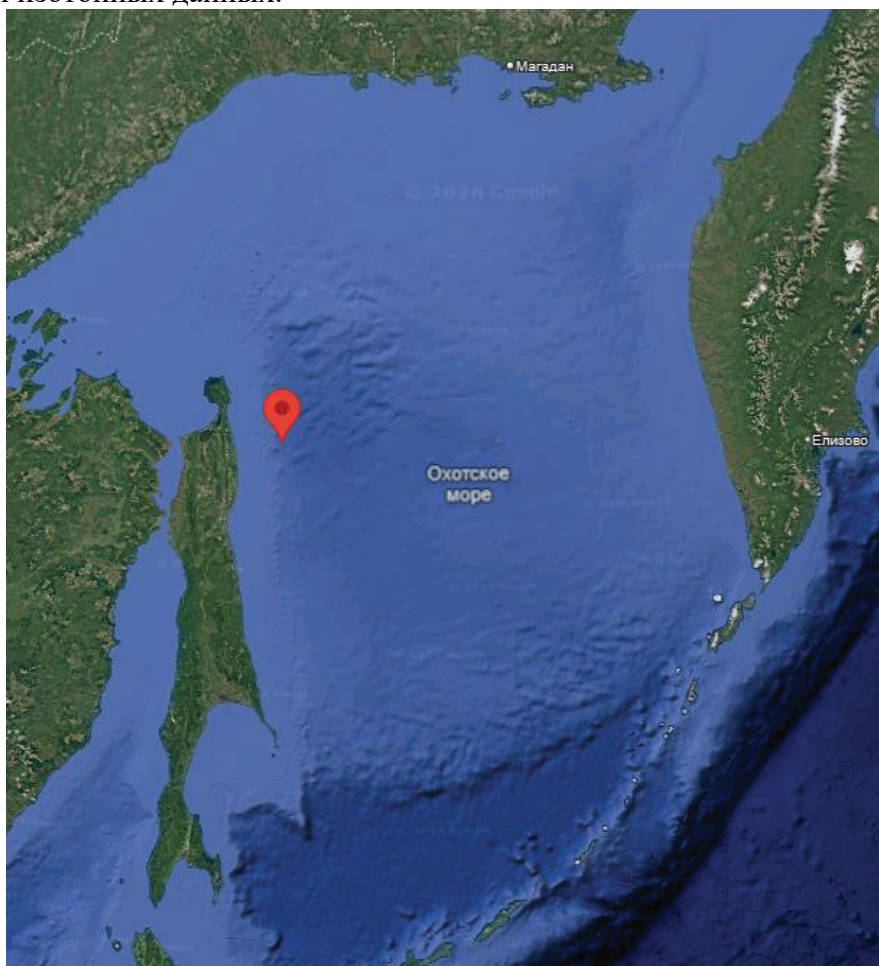


Рис. 1. Карта Охотского моря с указанием места отбора колонки

**Материалы и методы.** В рамках данной работы была исследована колонка LV50-27, отобранная на подводном склоне северо-восточного Сахалина с глубины 677 м в точке с координатами  $53^{\circ}29,329'$  с.ш. и  $144^{\circ}24,581'$  в.д. во время рейса LV50 на НИС «Академик. Лаврентьев» в июне 2010 г (Рис 1). Пробы отбирались через каждые 10 см. Отбор раковин происходил с каждой пробы при их наличии в осадке.

Изотопный анализ ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) проводился методом CF-GC-IRMS на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа Дальневосточного геологического института, г. Владивосток. Масса навески карбоната составляла ~30 мкг, воспроизводимость измерений –  $\pm 0.05\%$  (1 $\sigma$ ). Калибровка метода проводилась в соответствии с лабораторными и международными стандартами NBS-18, NBS-19, IAEA-CO-8.

**Результаты и их обсуждение.** Объектом исследования послужили раковины вида *Nonionellina labradorica* (Dawson, 1860). Данный вид относится к отряду Rotaliida, семейству Nonionidae, подсемейству Nonioninae [6] и обладает характерной планспиральной, двояковыпуклой раковиной с лопастным очертанием и аркообразным устьем, что обеспечивает его надежную диагностику в осадках [3]. *N. labradorica* является типичным представителем холодноводных сообществ и рассматривается как ледниковый реликт в современных акваториях Северной Атлантики и арктических морей [1, 8]. В Охотском море этот вид играет важную роль в сообществах бентосных фораминифер, доминируя в интервале глубин 600–1500 м наряду с такими видами как *Uvigerina peregrina*, *Uvigerina parvocostata*, *Valvulineria sadonica* и агглютинирующим видом *Reophax dentaliniformis* [16, 17]. Исследования последних лет показали, что *N. labradorica* проявляет повышенную толерантность к условиям диффузной метановой фильтрации. В районах активной метановой разгрузки общая численность бентосных фораминифер снижается, однако *N. labradorica* сохраняет свое присутствие и даже может достигать высокой численности на участках с рассеянным метановым потоком, что, вероятно, связано с развитием хемоавтотрофных бактериальных сообществ, служащих дополнительным источником питания [17].

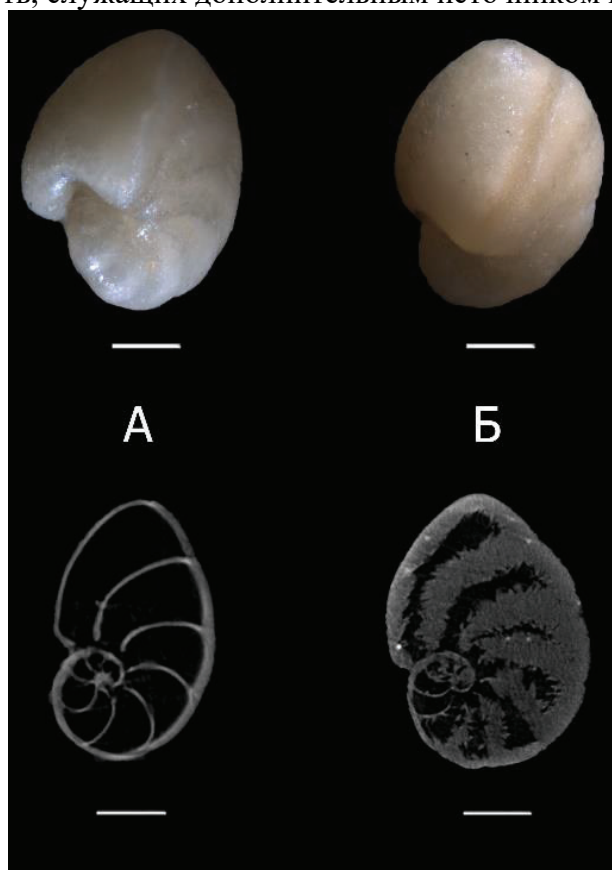


Рис. 2. Раковины вида *Nonionellina labradorica* из горизонтов колонки LV50-05 с фоновыми значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (А) и с аномальными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (Б). Вверху изображения в световом микроскопе. Внизу поперечные срезы раковин полученных с помощью микротомографии.

Особенностью раковин вида *N. labradorica* является его предрасположенность к накоплению аутигенного карбоната, обусловленная морфологией строения раковины [19], что в свою очередь ведет к особо низким значениям  $\delta^{13}\text{C}$  (Рис 2). Детальные исследования колонки донных осадков LV50-05, отобранной на восточном склоне о. Сахалин в зоне активных метановых сипов, выявили в раковинах *N. labradorica* экстремально низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  — до  $-34.5\text{‰}$  — при фоновых значениях около  $-1\text{‰}$  [16]. Эти аномалии интерпретируются как прямое свидетельство эманации метана со дна в периоды биоминерализации. На основе анализа  $\delta^{13}\text{C}$  в раковинах *N. labradorica* и *U. parvocostata* в колонке LV50-05 были реконструированы четыре голоценовых метановых события: два кратковременных (700–900 и 1200–1400 л.н.) и два продолжительных (2500–4700 и 7400–10000 л.н.) [16].

В результате проведенных изотопно-геохимических исследований карбонатного материала колонки LV50-27 установлены следующие закономерности распределения стабильных изотопов кислорода и углерода.

Значения  $\delta^{18}\text{O}$  находятся в диапазоне от  $3,24\text{‰}$  до  $4,09\text{‰}$ , при среднем значении  $3,74\text{‰}$ . Подобные высокие значения, сильно превышающие диапазон значений  $3,28\text{‰}$  до  $3,37\text{‰}$  полученный для современных представителей вида [17], что может говорить о наличии палеометановых событий.

В противоположность кислороду, изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  характеризуется высокой вариабельностью. Значения показателя варьируются в широком диапазоне — от  $-0,97\text{‰}$  до экстремально низких величин  $-35,56\text{‰}$ , со средним значением  $-12,64\text{‰}$ .

Интерпретация изотопных сигналов, зафиксированных в раковинах бентосных фораминифер, представляет собой сложную научную задачу, требующую учета множества факторов, выходящих за рамки простого равновесного осаждения карбоната из морской воды. Накопление изотопов в кальцитовых раковинах определяется комплексным взаимодействием трех групп процессов [4, 7]. Во-первых, это экологические факторы, связанные с местообитанием видов. Эпифаунальные формы, обитающие на поверхности осадка, фиксируют изотопный состав придонной воды, тогда как инфаунальные виды, живущие в толще осадка на различной глубине, отражают состав поровых вод, который может существенно отличаться от придонного из-за разложения органического вещества и сопутствующего обеднения  $\delta^{13}\text{C}$  с глубиной. Во-вторых, это биологические или «витальные» эффекты, связанные с физиологией и механизмами биоминерализации. Фораминиферы активно регулируют pH в месте образования раковины, изменяют соотношение поглощаемых форм неорганического углерода [4]. В-третьих, существенную роль играют постседиментационные процессы, включая частичное растворение карбоната, а также вторичное обрастание раковин аутигенным карбонатом, которое может полностью исказить первичный изотопный сигнал, особенно в древних отложениях [4, 9].

Особый интерес вызывают исследования изотопных сигналов в экстремальных биогеохимических обстановках, к числу которых относятся районы метановых сипов. В этих зонах, где происходит активная разгрузка метана из донных отложений, формируются уникальные условия для формирования изотопного состава поровых вод. Биогенный метан, образующийся при микробном разложении органического вещества или термогенным путем, имеет резко отрицательные значения  $\delta^{13}\text{C}$  — до  $-40\text{‰}$  [4, 5]. В процессе анаэробного окисления метана в зоне сульфатредукции легкий изотоп углерода поступает в состав растворенного неорганического углерода (DIC) поровых вод, что приводит к формированию экстремально низких значений  $\delta^{13}\text{C}$  [4, 12]. Казалось бы, бентосные фораминиферы, обитающие в таких условиях, должны наследовать этот аномально легкий изотопный состав, что делало бы их идеальными индикаторами палеометановых событий. Однако многолетние исследования живых сообществ в активных метановых сипах выявили парадоксальную картину: раковины фораминифер часто демонстрируют лишь умеренное (на несколько промилле) обеднение  $^{13}\text{C}$  по сравнению с фоновыми условиями, а их значения остаются на порядок выше тех, что

характерны для окружающих поровых вод [10, 11]. Для объяснения этого феномена предложено несколько гипотез: селективная кальцификация в периоды ослабления метанового потока, использование альтернативных источников углерода, физиологические барьеры, препятствующие включению метан-производного углерода в карбонат раковины, а также специфика питания [4, 10, 11]. В то же время в ископаемом материале из древних метановых сипов нередко фиксируются резкие негативные экскурсы  $\delta^{13}\text{C}$  в раковинах фораминифер, однако в большинстве случаев они связаны с постседиментационными диагенетическими процессами — образованием аутигенных карбонатных корок на поверхности раковин, которые имеют экстремально легкий изотопный состав и искажают первичный сигнал [11, 13].

На фоне общей изменчивости изотопных сигналов колонки LV50-27 отчетливо выделяются два интервала глубин 90–180 см и 230–300 см, в пределах которых фиксируются резкие негативные аномалии  $\delta^{13}\text{C}$ . Визуальный и микроскопический анализ раковин из данных горизонтов выявил их морфологические отличия: материал имеет характерную желтоватую окраску, а структура стенок раковин приобретает морозоподобную текстуру. Подобная совокупность признаков — как геохимических, так и тафономических (вторичные изменения поверхности раковин) — является диагностическим индикатором. Полученные данные позволяют с высокой долей уверенности предположить, что в районе отбора колонки имели место продолжительные эпизоды метановой разгрузки, приводившие к поступлению в водную толщу изотопно-легкого углерода метанового генезиса

### Заключение

Изотопный анализ раковин *Nonionellina labradorica* из колонки LV50-27 выявил два интервала с экстремально низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (до  $-35,56\text{‰}$ ), сопровождающихся характерными вторичными изменениями стенок раковин. Высокая вариабельность  $\delta^{13}\text{C}$  в сочетании с повышенными содержаниями  $\delta^{18}\text{O}$  свидетельствует о том, что выявленные аномалии связаны не с изменениями океанологических параметров, а с эпизодами метановой разгрузки. Полученные данные подтверждают диагностическую значимость морфологических признаков (желтоватая окраска, «инеевидная» текстура) для идентификации палеосипов и расширяют базу палеометановых реконструкций для Охотского моря.

Работа выполнена в рамках государственного задания Дальневосточного геологического института ДВО РАН тема № 125033104606-3

Автор благодарит С.П. Плетнева (ТОИ ДВО РАН) и участников рейса LV50 за предоставленный материал.

### Литература

1. Cedhagen T. Retention of chloroplasts and bathymetric distribution in the sublittoral foraminiferan *Nonionellina labradorica* // *Ophelia*. 1991. Vol. 34. № 2. P. 109–130.
2. Emiliani C. Pleistocene temperatures // *Journal of Geology*. 1955. Vol. 63. P. 538–578.
3. Holbourn A., Henderson A.S., MacLeod N. Atlas of Benthic Foraminifera. London: Natural History Museum, 2013. 651 p.
4. Hoogakker B., Ishimura T., de Nooijer L., Rathburn A., Schmiedl G. A review of benthic foraminiferal oxygen and carbon isotopes // *Quaternary Science Reviews*. 2024. Vol. 342. P. 108896.

5. Kennett J.P., Cannariato K.G., Hendy I.L., Behl R.J. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials // *Science*. – 2000. – Vol. 288. – № 5463. – Pp. 128–133.
6. Loeblich A.R. Jr., Tappan H. *Foraminiferal Genera and their Classification*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987. – 970 p.
7. McCorkle D.C., Keigwin L.D. The influence of microhabitats on the carbon isotopic composition of deep-sea benthic foraminifera // *Paleoceanography*. – 1990. – Vol. 5. – № 2. – Pp. 161–185.
8. Nordberg K. *Sea-floor deposits, paleoecology and paleoceanography in the Kattegat during the later part of the Holocene*. Göteborg: University of Göteborg, Department of Geology, 1989. Publ. A 65. – 205 p.
9. Pearson P.N. Oxygen isotopes in foraminifera: Overview and historical review // *The Paleontological Society Papers*. – 2012. – Vol. 18. – Pp. 1–38.
10. Rathburn A.E., Levin L.A., Held Z., Lohmann K.C. Benthic foraminifera associated with cold methane seeps on the northern California margin: Ecology and stable isotopic composition // *Marine Micropaleontology*. – 2000. – Vol. 38. – № 3–4. – Pp. 247–266.
11. Rathburn A.E., Pérez M.E., Martin J.B., et al. Relationships between the distribution and stable isotopic composition of living benthic foraminifera and cold methane seep biogeochemistry in Monterey Bay, California // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2003. – Vol. 4. – № 12. – P. 1106.
12. Torres M.E., Mix A.C., Kinports K., et al. Is methane venting at the seafloor recorded by  $\delta^{13}\text{C}$  of benthic foraminifera shells? // *Paleoceanography*. – 2003. – Vol. 18. – № 3. – Pp. 1062–1074.
13. Uchida M., Ohkushi K., Kimoto K., et al. Radiocarbon-based carbon source quantification of anomalous isotopic foraminifera in last glacial sediments in the western North Pacific // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2008. – Vol. 9. – № 4. Q04014.
14. Zachos J., Pagani M., Sloan L., Thomas E., Billups K. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – Pp. 686–693.
15. Zeebe R.E., Bijma J., Wolf-Gladrow D.A. A diffusion-reaction model of carbon isotope fractionation in foraminifera // *Marine Chemistry*. – 1999. – Vol. 64. – Pp. 199–227.
16. Плетнев С. П., Юньхуа Ву. Ю., Романова А. В., Аннин В. К., Уткин И. В., Верещагина О. Ф. Негативные экскурсы  $\delta^{13}\text{C}$  раковин бентосных фораминифер: голоценовая история метановых событий в центральной части Охотского моря // *Геология и геофизика*. – 2020. – Том 61. – №4. – С. 527–545.
17. Плетнев С.П., Аннин В.К., Ву Ю., Тарасова Т.С. Фораминиферы и изотопия ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) их раковин в местах выхода метана на восточном склоне о. Сахалин (Охотское море) // *Известия ТИНРО*. – 2014а. – Т. 178. – С. 180–190.
18. Плетнев С.П., Ву Ю., Аннин В.К. Биоиндикация метановых экосистем на основе анализа фораминифер и изотопии их раковин (Охотское море) // *Вестник Дальневосточного отделения РАН*. – 2014б. – № 3. – С. 82–91.
19. Утюпин Л.О., Ушкова М.А., Романова А.В., Плетнев С.П., Поселюжная А.В. Применение методов рентгеновской микротомографии для изучения ранних диагенетических изменений раковин фораминифер // *Вестн. ДВО РАН*. – 2024. – № 5. – С. 135–146.