

УДК 551(736+761+464.6.02)

ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЗОТА В ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПЕРМИ И ТРИАСА ВЕРХОЯНЬЯ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ АЗИЯ) И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ УСЛОВИЙ МОРСКОЙ СРЕДЫ

© 2021 г. Ю. Д. Захаров^{1, *}, М. Хорачек², А. С. Бяков^{3, 4}

¹Дальневосточный геологический институт (ДВГИ) ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Institute of Lithospheric Research, Vienna University, Vienna, Austria

³Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило (СВКНИИ) ДВО РАН, Магадан, Россия

⁴Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: yurizakh@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 21.05.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Впервые представлены данные об изотопном составе азота в глинистых породах пограничных слоев перми и триаса Верхоянья. Новые N-изотопные данные и опубликованные ранее материалы по другим регионам востока России позволяют выделить ряд $\delta^{15}\text{N}$ интервалов различного ранга в отложениях верхней перми и нижнего триаса востока России. В дополнение к известному методу реконструкции окислительно-восстановительных условий морской среды по N-изотопным данным обосновывается возможность их использования для определения тренда температурных изменений в морской среде. Предполагается, что вариации $\delta^{15}\text{N}$ отражают преимущественно события, связанные с денитрификацией и N_2 -фиксацией, основными процессами глобального азотного биогеохимического цикла (АБЦ). Отклонения в сторону увеличения значений $\delta^{15}\text{N}$ в рассматриваемых разрезах связываются с увеличением активности апвеллинга и поступлением в районы шельфа холодных глубинных вод, обогащенных тяжелым изотопом азота, противоположные отклонения — с замедлением или отсутствием поступлений холодных глубинных вод. Полученные N-изотопные данные, в сочетании с опубликованными материалами по $\delta^{18}\text{O}$ -термометрии Тетической надобласти пермского и триасового времени, свидетельствуют о вероятном совпадении направленности температурных изменений, вызванных как региональными (апвеллинговыми), так и глобальными (климатическими) событиями того времени. В связи с этим проводимые нами реконструкции условий морской среды на примере разрезов пермо-триаса Северо-Восточной Азии (Верхоянье, Колымо-Омолонский регион, Южное Приморье) представляются правомерными, хотя и требующими дополнительного подтверждения на материале из других разрезов мира. Рассмотрены проблемы, связанные с различиями средних значений $\delta^{15}\text{N}$ в разрезах верхней перми и нижнего триаса разных провинций Бореальной надобласти, а также других надобластей.

Ключевые слова: верхняя пермь, нижний триас, изотопы азота и углерода, реконструкции условий морской среды, Северо-Восточная Азия

DOI: 10.31857/S0869592X21020071

ВВЕДЕНИЕ

Изотопные методы имеют большие перспективы в исследованиях, связанных с хемотратиграфией и реконструкцией условий морской среды. При изучении перми и триаса наиболее широкую известность получили результаты C- и O-изотопных исследований.

Изотопный состав кислорода в отложениях верхней перми и нижнего триаса изучен на основании различных объектов: (1) раковин поздне-

пермских брахиопод (кальцит) Закавказья и Северного Кавказа (Zakharov et al., 1999), Омолонского массива (Zakharov et al., 2005, 2008, 2009) и Ирана (Schobben et al., 2014), (2) позднепермских и раннетриасовых конодонтов (апатит) Южного Китая (Sun et al., 2012), Пакистана (Romano et al., 2013), Ирана (Schobben et al., 2014) и Армении (Joachimski et al., 2020), а также (3) раковин оленекских цефалопод (арагонит) Арктической Сибири (Захаров и др., 1975; Zakharov et al., 1999). Полученные результаты по Тетической надобла-

сти свидетельствуют о том, что палеотемпературы раннетриасового времени (28–40°C) были значительно выше позднепермских (20–34°C). Однако возникают проблемы, связанные с интерпретацией низких значений $\delta^{18}\text{O}$, установленных в хорошо сохранившихся раковинах цефалопод Арктической Сибири (Захаров и др., 2018а). Оригинальное объяснение, согласно которому это было вызвано пониженной солесностью вод некоторых морей Бореального бассейна в оленекское и анизийское время (Захаров и др., 1975; Zakharov et al., 1999; Дагис, Козаков, 1984), требует дополнительного подтверждения. Вместе с тем имеются палеонтологические, в том числе палеофлористические, данные (Добрускина, 1970; Красилов, Захаров, 1975; Могучева, 1981; Курушин, Захаров, 1995), свидетельствующие, по-видимому, о достаточно высоких температурах в позднеоленекское время и в Арктической Сибири.

Исследование верхнепермских и нижнетриасовых карбонатных отложений с помощью кальций-магниевого метода для целей палеотермометрии (Берлин, Хабаков, 1966) проведено на материале из разрезов Закавказья (Захаров и др., 2001), Северного Кавказа (Zakharov et al., 2000; Захаров и др., 2001), Южного Приморья (Zakharov et al., 1997, 2000) и Японии (Zakharov et al., 1997).

На фоне этих работ, детальное изучение изотопного состава азота в терригенных отложениях того времени пока очень ограничено, особенно это касается Северо-Восточной Азии. Имеющиеся в настоящее время немногочисленные сведения об N-изотопном составе в терригенных отложениях пермо-триаса получены лишь по некоторым районам Канады (Algeo et al., 2012; Schoepfer et al., 2012, 2013; Knies et al., 2013; Grasby et al., 2016), Шпицбергена (Grasby et al., 2015), Колымо-Омолонского региона (Захаров и др., 2019), Южного Приморья (Захаров и др., 2018а, 2018б; Zakharov et al., 2018b) и Южного Китая (Luo et al., 2011; Jia et al., 2012; Yin et al., 2012; Algeo et al., 2014; Saitoh et al., 2014).

Целью настоящей статьи является N-изотопное исследование глинистых отложений из пограничных (*Otoceras*-содержащих) слоев перми и триаса разреза Правый Суол Южного Верхоянья (рис. 1), одного из наиболее представительных разрезов пермо-триаса России; его корреляция с другими разрезами Бореальной надобласти; а также выявление возможностей использования N-изотопных данных, полученных из разных разрезов востока России (рис. 2), для реконструкции условий морской среды рассматриваемого периода.

Разрезы перми и триаса востока России, использованные для N-изотопных исследований, уникальны по ряду причин: (1) они располагаются в пределах как высоких (Правый Суол, Паутовая), так и средних (Абрек, Каменушка-1, Каменушка-2) па-

леоширот Бореальной и Тетической надобластей; (2) все эти разрезы, за исключением одного (Паутовая), палеонтологически хорошо документированы (Захаров и др., 2014, 2015, 2018а, 2018б, 2019; Zakharov et al., 2018b); (3) в бореальных разрезах установлен непрерывный переход от перми к триасу, охарактеризованный фораминиферами и моллюсками, в том числе аммоноидеями рода *Otoceras* (Захаров и др., 2014, 2015); (4) разрез в Верхоянье (Правый Суол) располагается в относительной близости (чуть более 1 тыс. км) от места излияния сибирских траппов, сведения по которым обычно используют в объяснениях, касающихся позднепермского массового вымирания.

РАЗРЕЗЫ ВЕРХНЕЙ ПЕРМИ И НИЖНЕГО ТРИАСА В БАСЕЙНЕ РЕКИ СЕТОРЫМ (ЮЖНОЕ ВЕРХОЯНЬЕ)

Исследованный район (бассейн р. Сеторым) находится в пределах Южно-Верхоянской зоны Верхоянско-Колымской складчатой области, расположенной вблизи восточной окраины Сибирской платформы (Parfenov, Kuzmin, 2001). Верхи перми и низы нижнего триаса представлены здесь имтачанской и некучанской свитами (Домохотов, 1960; Бяков и др., 2016).

Верхняя часть имтачанской свиты (подзона *Intomodesma postevenicum* зоны *Intomodesma costatum*) состоит из переслаивания песчаников, алевролитов и песчаных алевролитов, содержащих типично высокобореальный фаунистический комплекс. В его составе доминируют иноцерамоподобные двустворчатые моллюски (*Intomodesma postevenicum* Biakov, *Intomodesma* sp., *Maitaia* sp. и др.; Бяков и др., 2016, 2018). Наиболее поздние представители этой фауны были обнаружены в 20 м ниже кровли имтачанской свиты. Прерывающаяся ее некучанская свита в разрезах Правый и Левый Суол, расположенных в 100 м друг от друга, сложена аргиллитами (95–100 м), содержащими редкие прослои песчаников и алевролитов, в нижней ее части присутствуют прослои бентонитовых туфов (в 1.85 и 4.35 м выше ее основания; рис. 3). Здесь же обнаружена зона аутигенного пирита (в интервале 3.2–5.9 м выше основания некучанской свиты; Бяков и др., 2018).

В нижней части некучанской свиты бассейна р. Сеторым различаются следующие аммонитовые зоны (снизу вверх): *Otoceras concavum*, *Otoceras boreale*, *Tomprophiceras morpheous* и ?*Wordieoceras decipiens* (Захаров, 1971; Zakharov, 2002; Захаров и др., 2014; Dags, Ермакова, 1996; Бяков и др., 2018). В разрезе Николкин Ключ, выделяющемся обилием аммоноидей, в пределах зоны *Tomprophiceras morpheous* дополнительно различаются две эпиболь-зоны (*Tomprophiceras rascoe* в нижней части зоны и *Tomprophiceras morpheous* в верхней).

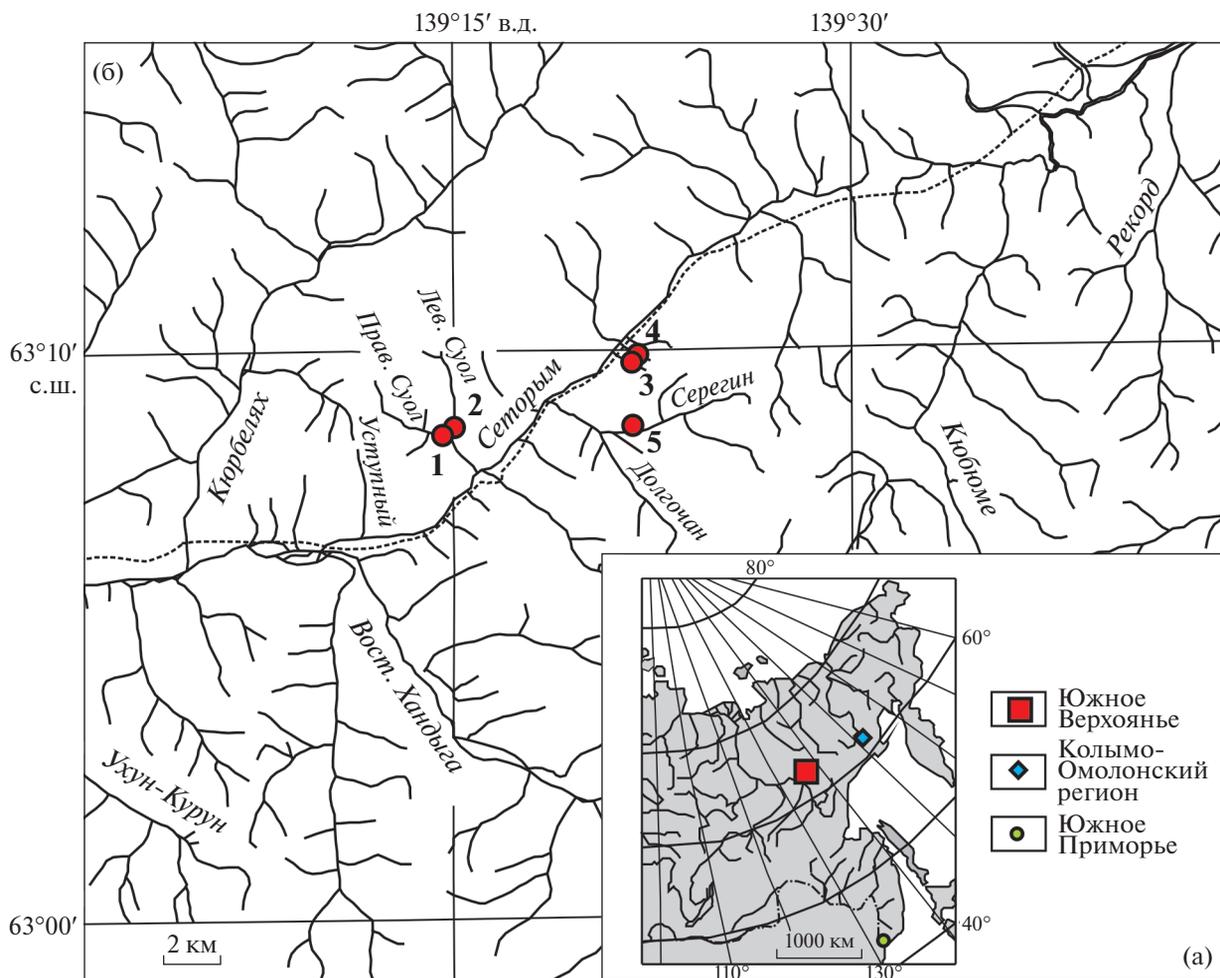


Рис. 1. Районы Южного Верхоянья, Колымо-Омолонского региона и Южного Приморья, для которых проведены N-изотопные исследования (а), и положение основных разрезов верхней перми и нижнего триаса в бассейне р. Сеторым Южного Верхоянья (б).

Разрезы: 1 – Правый Суол, 2 – Левый Суол, 3 – Николкин Ключ, 4 – Инессин Ключ, 5 – Серегин Ручей.

Представители бентоса (фораминиферы, двусторчатые моллюски, гастроподы) в некучанской свите относительно редки (Бяков и др., 2018), а в пределах “пиритового интервала” они вовсе отсутствуют. Наибольшие скопления аммоноидей (преимущественно *Otoceras boreale* Spath) обнаружены вблизи основания зоны *Otoceras boreale*, в 7.3 м выше подошвы некучанской свиты в разрезах Левый и Правый Суол (Бяков и др., 2018) и в 5.6 м выше ее подошвы в разрезе Николкин Ключ, где аммоноидеи были встречены в ассоциации с конодонтами (*Clarkina* cf. *changhsingensis* Wang et Wang и *Hindeodus typicalis* (Sweet); Захаров, 1971; Zakharov, 2002).

Граница перми и триаса в бассейне р. Сеторым первоначально была проведена в основании некучанской свиты (Домохотов, 1960; Захаров, 1971; Zakharov, 2002; Коростелев, 1972; Архипов, 1974; Dagys, Ermakova, 1996), но недавно на основании

C-изотопных данных по разрезу Правый Суол (Захаров и др., 2014) она была перемещена выше по разрезу – ее положение совпало с верхней границей зоны *Otoceras concavum*, расположенной в 6.3 м выше основания некучанской свиты в этом разрезе (Захаров и др., 2014, 2015; Бяков и др., 2016, 2018).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований послужили 145 проб аргиллитов, отобранных из пограничных слоев перми и триаса имтачанской и некучанской свит разреза Правый Суол (бассейн р. Сеторым). Для изотопного анализа азота были использованы те же пробы, в которых ранее был проведен C-изотопный анализ (Захаров и др., 2014, 2015). Образцы были отобраны с интервалом 12.5–14 см в пределах подзоны *Intomodesma postevenicum* имтачанской

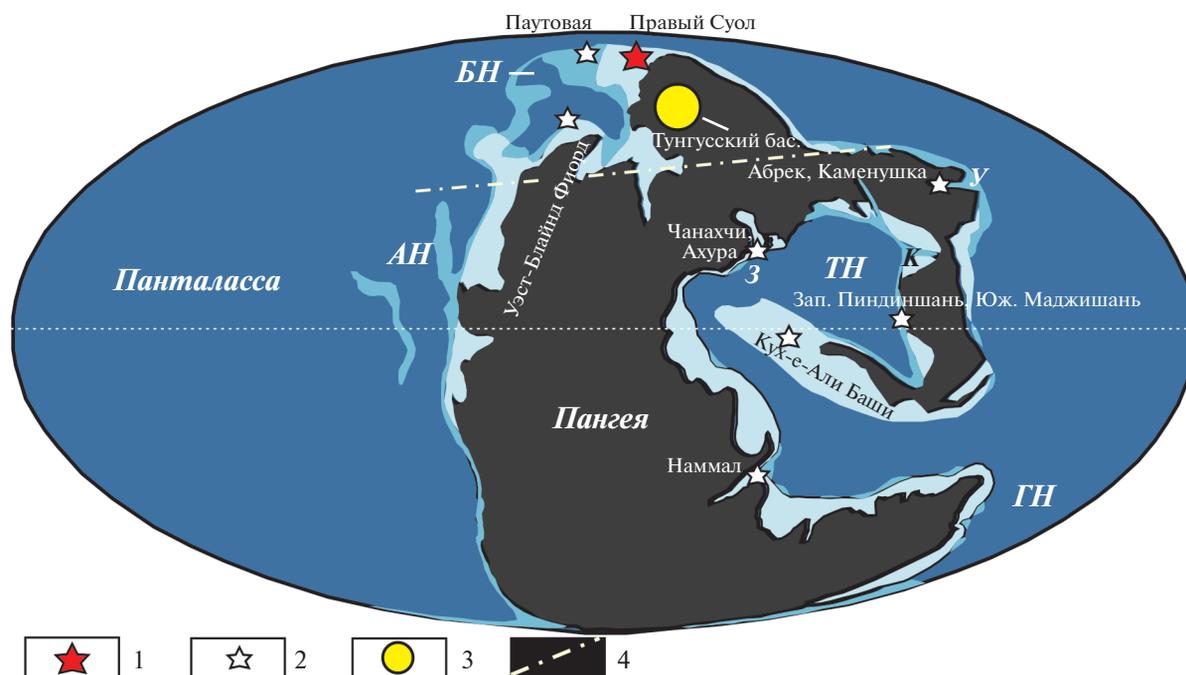


Рис. 2. Схематическая палеогеографическая карта времени рубежа перми и триаса (Scotese, 2014), модифицированная. 1 – основной район исследований; 2 – другие местонахождения, упомянутые в тексте; 3 – местоположение сибирских траппов; 4 – предполагаемое положение границы между тропико-субтропической и умеренно-теплой климатическими зонами в Северном полушарии. Надобласти: БН – Бореальная, ТН – Тетическая, АН – Американская, ГН – Гондванская (Zakharov et al., 2008); провинции: К – Катазиатская, У – Уссурийская, З – Западно-Тетическая.

свиты (пачка 1) и зон *Otoceras concavum*, *Otoceras boreale* и *Tomprohiceras morpheous* (пачки 3–5) некучанской свиты (рис. 3).

Определение изотопного состава азота выполнено в Визельбурге (HBLFA Francisco–Josephinum) с помощью анализатора Flash-EA (Thermo, Bremen/Germany), соединенного через CONFLO IV (Thermo, Bremen/Germany) с масс-спектрометром Delta V Advantage (Thermo, Bremen/Germany). Анализировались измельченные валовые пробы аргиллитов с навеской от 1 до 5 мг (в зависимости от содержания органического вещества в аргиллитах). Пробы и стандартные материалы взвешивали в закупоренных оловянных капсулах. Удаление атмосферного азота из плотно уложенных капсул осуществляли путем сжатия. Результаты измерений регулярно сравнивали со стандартом N-air. Точность измерения пробы была выше, чем $\pm 1\%$ (низкая точность объясняется относительно низкой концентрацией азота в пробах). Точность измерений контролировали повторным измерением (сходимость повторных измерений составляет $\sim 95\%$). Полные таблицы N- и C-изотопных данных по разрезу Правый Суол Южного Верхоянья в версии Excel доступны по запросу к соавтору статьи, ответственному за выполнение аналитической работы: М. Хорачеку (micha.hogasek@josephinum.at).

Известно, что содержание азота в терригенном веществе намного ниже, чем в органическом ве-

ществе морского происхождения (Algeo et al., 2014). В связи с этим при рассмотрении изотопного состава азота морских терригенных осадков основное внимание уделяется изучению органического вещества. Органическое вещество может быть в различной степени гетерогенным в зависимости от его происхождения (поступления материала от организмов, представляющих собой разные звенья пищевой цепи). Предполагается, что накопление органического вещества в глинистых отложениях пограничных слоев перми и триаса происходило в условиях доминирования начального звена пищевой цепи. При этом тип органического вещества, поступавшего в осадок, существенно не менялся. Точная оценка концентраций азота, как и оценка содержания органического вещества, в задачу настоящих исследований не входила.

Диagenетический контроль материала отбираемых проб проводился на первом этапе визуально (отбирался глинистый материал, не содержащий каких-либо кальцитовых, пиритовых и кремнистых образований и не имеющий поверхностных загрязнений). Рентгеноструктурный анализ показал, что в отобранных образцах нет таких примесей сульфидных и сульфатных минералов, которые могли повлиять на интерпретацию полученных N-изотопных данных. Следует учитывать также, что скорость поступления газов N и SO₂ в масс-спектрометр раз-

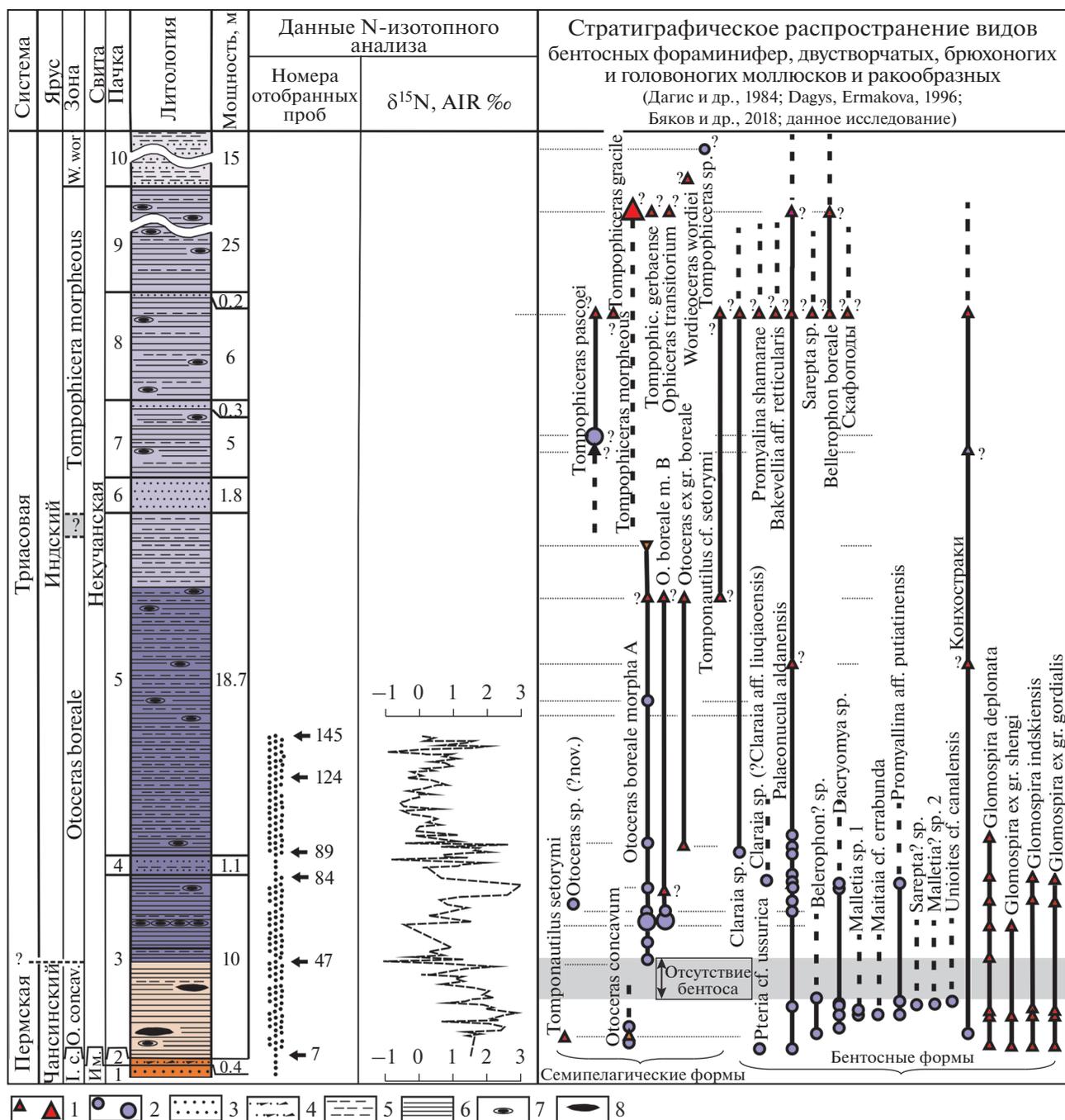


Рис. 3. Сводные литологические, палеонтологические и N-изотопные данные по разрезам Правый и Левый Суол в бассейне р. Сеторым (Южное Верхоянье).

1 – палеонтологические остатки, собранные в разрезе Правый Суол (крупный значок означает доминирование таксона); 2 – палеонтологические остатки, собранные в разрезе Левый Суол (крупный значок означает доминирование таксона); 3 – песчаники; 4 – песчаники с включениями обломков аргиллитов; 5 – алевролиты; 6 – аргиллиты; 7 – конкреции; 8 – туфы. Сокращения: I. c. – *Intomodesma costatum*; O. concav. – *Otoceras concavum*; W. wor – *Wordieoceras wordieri*; Им. – имтачанская.

личается, что препятствует возникновению ошибок, связанных с влиянием соединений серы на значения $\delta^{15}\text{N}$. Поскольку осадочный материал пограничных слоев перми и триаса Южного Вер-

хоянья не подвергался значительному прогреву в диагенезе (это доказывается, в частности, отсутствием рассланцевания пород и удовлетворительной сохранностью ископаемой фауны), постсе-

диментационная модификация N-изотопного состава осадка, по-видимому, отсутствовала.

РЕЗУЛЬТАТЫ N-ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВЕРХОЯНЬЯ

В результате изучения 145 проб глинистых пород из пограничных отложений перми—триаса в разрезе Правый Суол можно выделить три N-изотопных интервала: “а”, “b” и “с” (рис. 4). Границы между N-изотопными интервалами (а в дальнейшем и суперинтервалами) проведены с учетом изгибов на кривой отклонений от средних значений $\delta^{15}\text{N}$.

N-изотопный интервал “а”, установленный в нижней части некучанской свиты, соответствует основной части зоны *Otoceras concavum*, интерпретируемой в настоящее время как верхнее зональное подразделение чансинского яруса (Захаров и др., 2014, 2015). Он характеризуется относительно высокими значениями $\delta^{15}\text{N}$, варьирующими в пределах четко определенного диапазона от +1 до +3‰.

C-изотопные данные, опубликованные по этому разрезу (Захаров и др., 2014, 2015), показывают, что алевролиты имтачанской свиты, залегающие непосредственно ниже описываемого интервала, характеризуются повышенными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, варьирующими в основном от –28.0 до –26.3‰. Кальцитовый материал призматических слоев раковины *Intomodesma* sp. indet., обнаруженной в верхней пачке имтачанской свиты, показывает сравнительно высокое значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (3.0‰). Выше по разрезу, в базальной части некучанской свиты (зона *Otoceras concavum*), установлены значительно более низкие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (до –30‰; рис. 4).

N-изотопный интервал “b”, соответствующий базальной части нижнеиндской зоны *Otoceras boreale*, представлен в своей нижней части двумя сближенными негативными $\delta^{15}\text{N}$ экскурсами. Первый из них, наиболее выраженный ($\delta^{15}\text{N} = -1‰$; рис. 4), установлен в 6.3 м выше основания некучанской свиты, т.е. на уровне предполагаемой границы перми и триаса. Верхняя часть интервала выделяется контрастной изменчивостью значений $\delta^{15}\text{N}$, которые варьируют от –1 до +3‰ (рис. 4).

Описываемый N-изотопный интервал и верхняя часть предшествующего интервала “а” соответствуют C-изотопному интервалу, в пределах которого установлены негативные $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -минимумы, не выходящие за пределы –30‰ (Захаров и др., 2014, 2015). Верхняя часть интервала “b” характеризуется значительной изменчивостью значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (между –29.9 и –26.4‰), за исключением его верхних слоев, где они становятся устойчиво низкими, изменяющимися в узком ин-

тервале от –28.4 до –28.1‰ (Захаров и др., 2014, 2015).

N-изотопный интервал “с” соответствует средней части зоны *Otoceras boreale* и характеризуется более стабильными значениями $\delta^{15}\text{N}$, изменяющимися в узком интервале от 0 до +1‰ (рис. 4). Несколько большая изменчивость значений $\delta^{15}\text{N}$ (между –1 и +2‰) наблюдается лишь в верхней его части. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в этом интервале варьируют в узком пределе от –28.8 до –28.2‰ (Захаров и др., 2014, 2015).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стратиграфическое значение N-изотопных данных

Анализ полученных N-изотопных данных для терригенных отложений в разрезе Правый Суол (Южное Верхоянье) и Паутовая (Колымо-Омолонский регион) показал присутствие большого числа отклонений в значениях $\delta^{15}\text{N}$ в пограничных горизонтах перми и триаса (рис. 5; Захаров и др., 2019). Некоторые совокупности $\delta^{15}\text{N}$ сигналов составляют мелкие N-изотопные подразделения (например, N-изотопные интервалы “а”–“с” Южного Верхоянья), отражающие, по-видимому, региональные изменения условий морской среды. Наряду с ними установлены и более крупные подразделения (Захаров и др., 2018а, 2018б; Zakharov et al., 2018b; Захаров и др., 2019), обозначенные в настоящей работе как N-изотопные суперинтервалы I–IX. Судя по тому, что некоторые N-изотопные суперинтервалы распознаются как в северо-восточной части России, так и в Арктической Канаде (рис. 5; Захаров и др., 2019), они могут быть использованы в стратиграфических целях.

N-изотопные реконструкции

Изменения N-изотопного состава морских отложений являются результатом сложного взаимодействия различных процессов в биогеохимическом цикле азота (АБЦ). К числу основных процессов этого цикла относятся (1) биологическая фиксация молекулярного атмосферного азота (N_2 -фиксация) и (2) денитрификация, а также (3) анаммокс (Gruber, 2004; Capone et al., 2008). Эти и прочие процессы АБЦ изображены и объяснены на рис. 6.

Эффект N_2 -фиксации. Биологическая фиксация газообразного азота (N_2) воздуха, начальная стадия АБЦ, сопровождаемая образованием соединений аммония (NH_4^+) и аммиака (NH_3^+), осуществляется некоторыми видами цианобактерий в поверхностных водах океана (Gruber et al., 2004; Bauersachs et al., 2009; Schoepfer et al., 2013; Grubsky

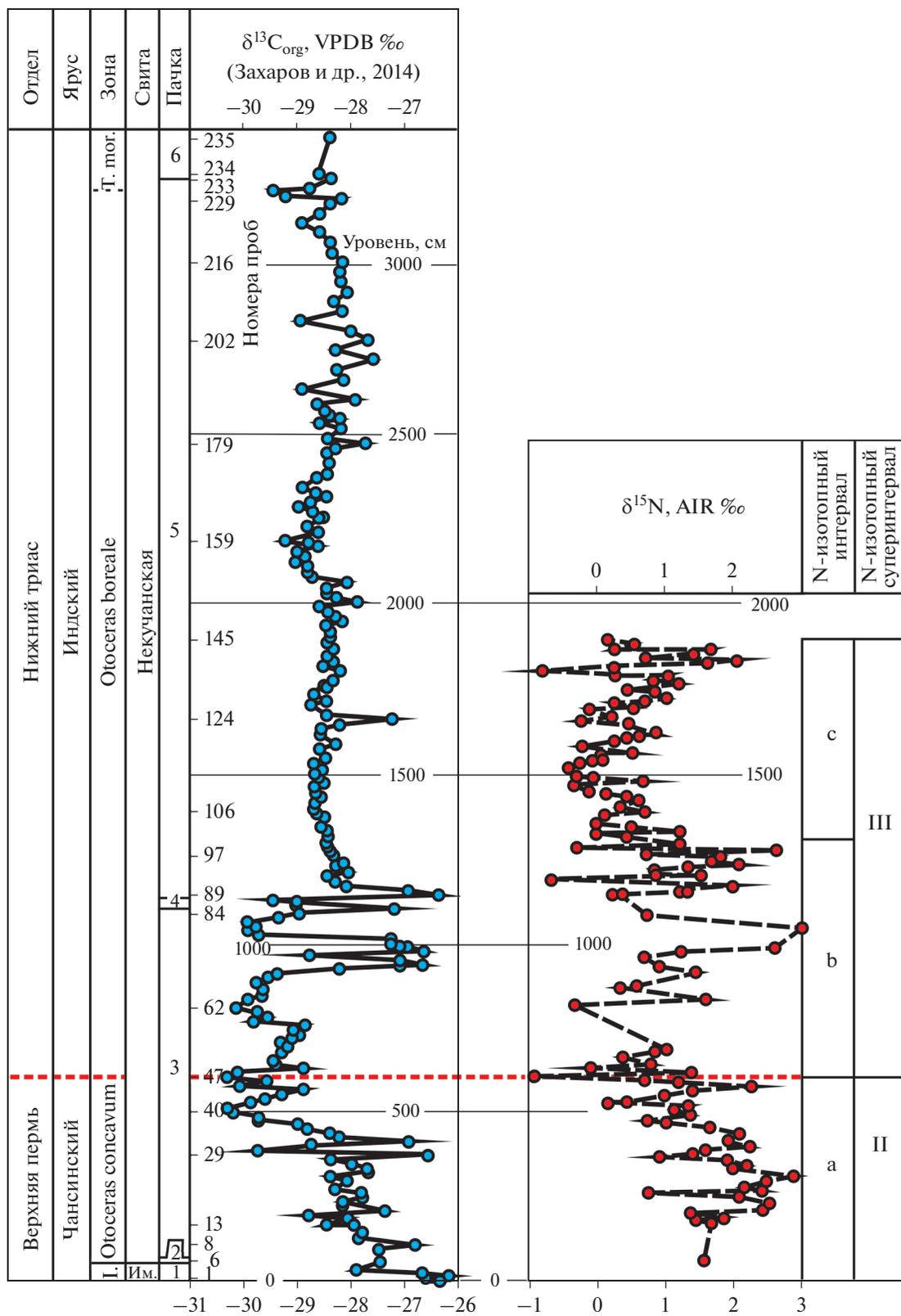


Рис. 4. N- и C-изотопные данные по пограничным слоям перми и триаса разреза Правый Суол в бассейне р. Сеторым (Южное Верхоянье).

Сокращения: I. – *Intomodesma costatum*; Т. мор. – *Tomprohiceras morpheus*; Им. – имтачанская. Принимая во внимание тот факт, что при ошибке $\pm 1\%$ флюктуации значений $\delta^{15}\text{N}$, отображенных на N-изотопной кривой, нуждаются в подтверждении на более полноценном материале, линия кривой разреза Правый Суол показана пунктиром.

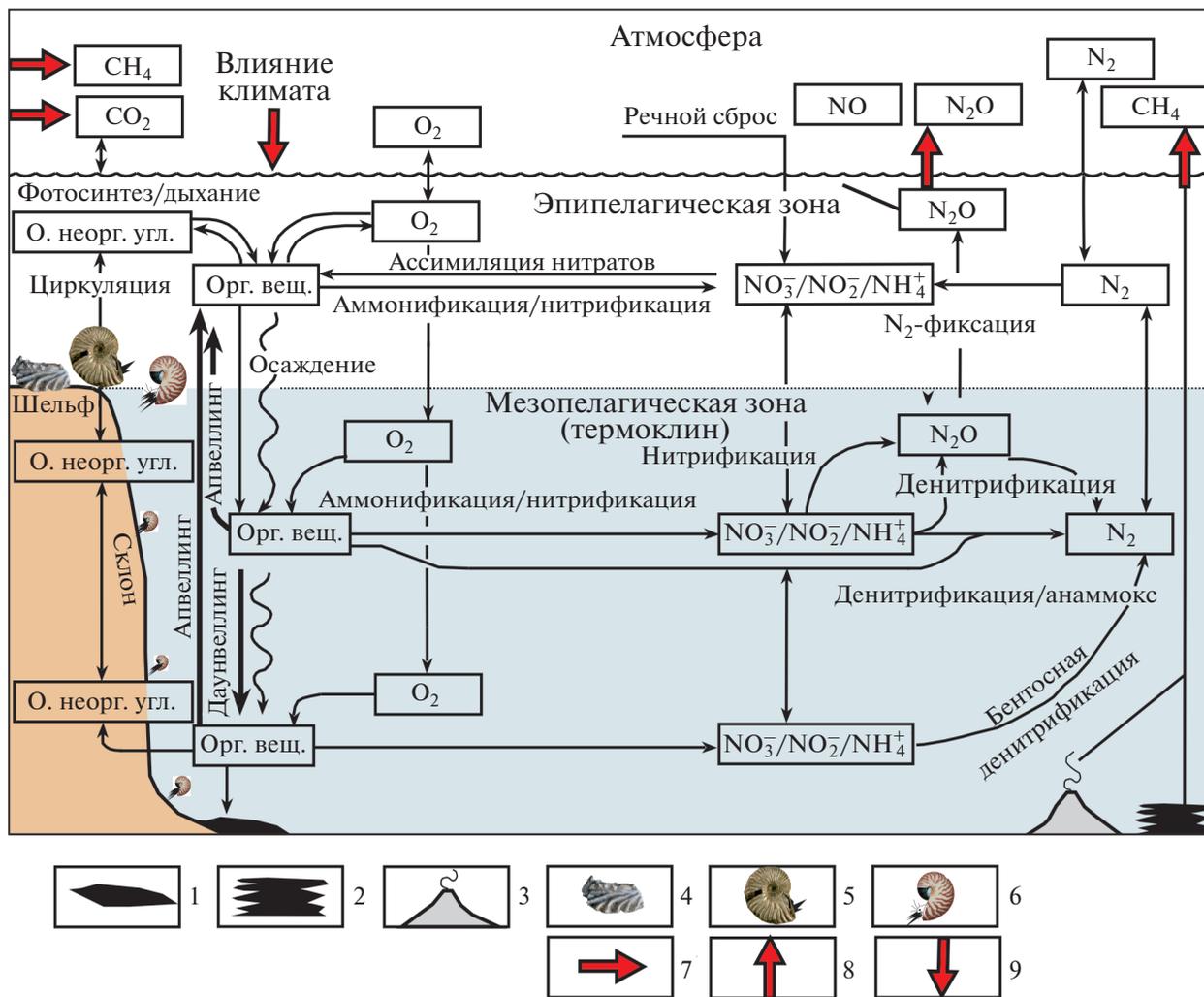


Рис. 6. Схематическое изображение АБЦ в соединении с некоторыми другими биогеохимическими циклами (Gruber, 2004), модифицированное для пермо-триасового времени.

1 – органические вещества; 2 – метан-гидраты; 3 – подводный вулканизм; 4 – бентос; 5 – семипелагические моллюски; 6 – пелагические моллюски; 7 – влияние вулканизма сибирских траппов; 8 – океаническое поступление парниковых газов; 9 – влияние климата (на апвеллинговую активность и пр.). Сокращения: о. неорг. угл. – осаждение неорганического углерода; орг. вещ. – органические вещества. Особый интерес представляет здесь взаимное влияние процессов N_2 -фиксации, денитрификации и анаммокс, с одной стороны, и вариаций климата и апвеллинговой активности, с другой.

Эффект процессов денитрификации и анаммокс.

Нитрат, обогащенный ^{15}N , переносится из районов его накопления в условиях дефицита кислорода в освещенные поверхностные воды благодаря апвеллингам (Macias et al., 2012), становясь доступным для процессов фотосинтеза (Carone et al., 2008; Knies et al., 2013; Schoepfer et al., 2013; Algeo et al., 2014; Vakun et al., 2015). Поверхностные воды в зонах влияния апвеллинга характеризуются высокой биологической продуктивностью. В результате денитрификации связанный азот (в основном в виде нитрата) снова превращается в газообразный продукт (N_2 ; Carone et al., 2008). Денитрификация может контролироваться комбинацией

различных параметров, в том числе и температурой (Deutsch et al., 2010). Дополнительное восполнение утраты N_2 в атмосфере происходит в результате процесса анаммокс (сокращение от английского “анаэробное окисление аммония”; Carone et al., 2008).

Данные о процессах нитрификации и денитрификации указывают на существование определенной взаимосвязи между глобальными N-, C- и O-биогеохимическими циклами в эволюции Земли, возможно изменяющимися под влиянием космических и других факторов (Carone et al., 2008; Zakharov et al., 2018a). Кислород является мощным регулятором большинства процессов в АБЦ, однако фун-

даментальные аспекты этого влияния на N-изотопный состав осадков все еще требуют дальнейшей детальной проработки (Sigman et al., 2009).

Значения $\delta^{15}\text{N}$ и редкие элементы как индикаторы окислительно-восстановительных условий. N-изотопный метод реконструкции окислительно-восстановительных условий был предложен Т.М. Квэн и П.Г. Фалковски (Quan, Falkowsky, 2008; Quan et al., 2013). Повышенные значения $\delta^{15}\text{N}$ в органическом веществе осадочных пород, сопровождаемые увеличением концентраций металлов, чувствительных к смене окислительно-восстановительных условий, отражают, по их мнению, активизацию процесса денитрификации, приводящую к снижению содержания кислорода по крайней мере в части водного столба бассейна.

Редкие элементы (trace elements) широко используются в настоящее время в качестве индикаторов окислительно-восстановительных условий (Lyons et al., 2003; Tribouillard et al., 2006; Grasby et al., 2012; Lei et al., 2017; Zhang et al., 2017; Wang et al., 2018; Lyu et al., 2019; Stebbins et al., 2019; Sun et al., 2019). Cr, U и V, в отличие от другой группы редких металлов (Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mo и др.), аккумулируются в осадках в денитрификационных условиях (Tribouillard et al., 2006). Сочетание, например, повышенных концентраций U, V и Mo или U, V, Mo и Cd, как и отношения Mo/Al и Fe/Al, нередко используется для распознавания статуса реконструируемых окислительно-восстановительных условий (Lyons et al., 2003; Tribouillard et al., 2006; Quan et al., 2013). Однако в разрезе Правый Суол Верхоянья предполагаемая зона восстановительных условий (рис. 3) фиксируется пока лишь по установлению в ее пределах зоны аутигенного пирита (Бяков и др., 2018). Этот интервал, располагающийся в верхней части верхнекансинской зоны *Otoceras concavum*, сопровождается двумя положительными N-изотопными экскурсами (до 3‰), находящимися у его границ (рис. 3). Предположение, сделанное А.С. Бяковым с соавторами (Бяков и др., 2018) относительно развития бескислородных условий в Верхоянье в конце перми, нуждается в подтверждении на основе полных данных по распределению концентраций редких металлов, чувствительных к смене окислительно-восстановительных условий.

Определение направленности температурных изменений по вариациям значений $\delta^{15}\text{N}$. Эффект влияния глобальных температурных изменений на многие процессы АБЦ не вполне ясен (Karl et al., 2002; Carone et al., 2008). В настоящее время известно лишь ограниченное число данных, свидетельствующих о взаимном влиянии климата и процессов АБЦ, что естественно, учитывая, что температурные изменения, по-видимому, лишь опосредованно влияют на многие из этих

процессов. Ниже приводятся некоторые из этих данных.

(1) N_2 -фиксация в современном океане усиливается при потеплении и увеличении стратификации водного столба (Karl et al., 2002).

(2) Холодные интервалы ледниковых периодов в разрезах верхнего неопротерозоя и фанерозоя обычно характеризуются относительно высокими значениями $\delta^{15}\text{N}$, колеблющимися между +4 и +8‰, в то время как теплые интервалы парниковых условий фанерозоя — более низкими значениями этого параметра, изменяющимися от -2 до +2‰ (Altabet et al., 1995; Jenkyns et al., 2001; Algeo et al., 2008, 2014). Согласно этой модели, долговременные изменения в морском цикле азота были вызваны долгосрочным изменением климата. По крайней мере два механизма могут потенциально связывать изменения в N-изотопном составе морской воды с долгосрочными климатическими циклами (Algeo et al., 2014). Во-первых, большую роль играли, по-видимому, эвстатические колебания уровня моря. Низкий уровень моря, свойственный развитию ледниковых климатических условий (рис. 7), наиболее благоприятен для денитрификации водного столба за счет увеличения поступления органического углерода к термоклину (мезопелагической зоне) и расширения зон аноксии. Второй потенциальный механизм может быть связан с тектоническими преобразованиями, способными изменить место денитрификации через изменения в первую очередь интенсивности апвеллинга (Junium, Arthur, 2007; Algeo et al., 2014). Авторы недавно опубликованных работ по пермо-триасу Канады (Schoepfer et al., 2012, 2013; Knies et al., 2013) и Шпицбергена (Grasby et al., 2015) придерживаются в основном второй версии.

Основные тренды увеличения значений $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ в условиях холодного климата и их понижения в теплые периоды объясняются, вероятно, как возрастающей ролью денитрификации в холодных условиях, так и увеличением N_2 -фиксации, реализуемой цианобактериями в теплые периоды (Luo et al., 2011; Algeo et al., 2014). Это подтверждается и данными по верхнечетвертичным отложениям бассейна Кариак в Венесуэле (Hang et al., 1996), где значения $\delta^{15}\text{N}$ в ледниковых и межледниковых интервалах составляют соответственно ~5 и ~2–3‰. Исключением из этого правила являются материалы, полученные по разрезам верхнечетвертичных отложений восточной Пацифики и районов Аравийского и Каспийского морей (Ganeshran et al., 2000; Quan, Palkowski, 2008; Quan et al., 2013), где, напротив, получены низкие значения $\delta^{15}\text{N}$ для ледниковых интервалов и высокие для межледниковых. Причина необычного N-изотопного состава в верхнечетвертичных ледниковых и межледниковых отложениях восточной Пацифики неясна.

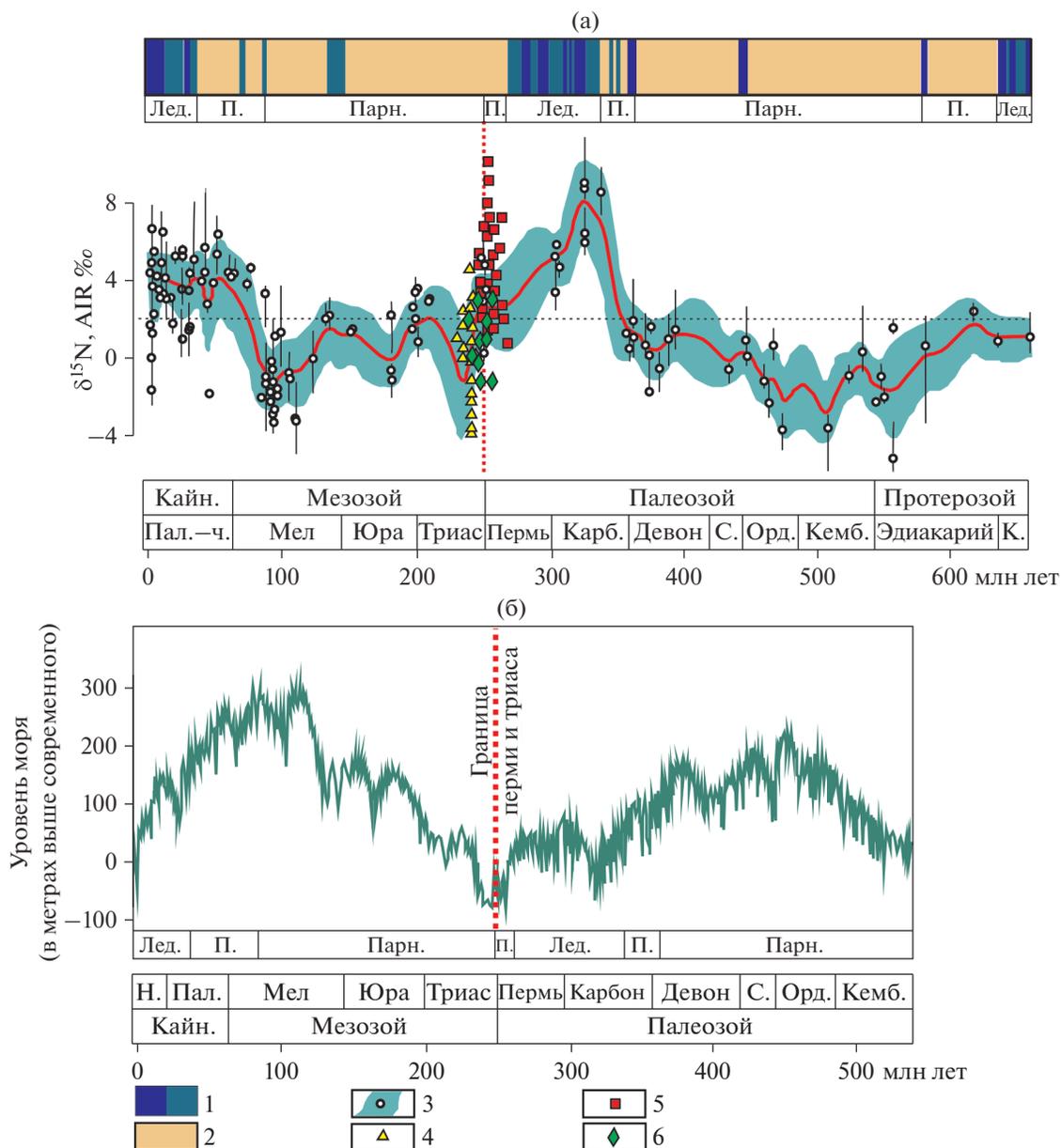


Рис. 7. N-изотопные вариации и колебания уровня моря в позднем протерозое и фанерозое: (а) N-изотопная кривая (Algeo et al., 2014, с дополнениями по пермо-триасу); (б) кривая колебаний уровня моря (Boulila et al., 2018).

1 – интервал парниковых условий; 2 – интервал ледниковых условий; 3 – опубликованные данные (Algeo et al., 2014); 4 – данные по Южному Приморью; 5 – данные по Колымо-Омолонскому региону; 6 – данные по Южному Верхоянью. Сокращения: Лед. – ледниковые условия; Парн. – парниковые условия; П. – промежуточные условия; Кайн. – кайнозой; Пал.-ч. – палеогеновая, неогеновая и четвертичная системы; Карб. – карбон; Пал. – палеоген; Н. – неоген; С. – силур; Орд. – ордовик; Кемб. – кембрий; К. – криогений.

Что касается исследований образцов из района Каспия, то нужно отметить, что они были взяты не из морских, а из лагунных отложений голоцена (Quan et al., 2013). Поэтому их N-изотопный состав в значительной мере мог зависеть от особенностей поступления в бассейн органики растительного происхождения речным стоком.

(3) На современном материале, полученном на основе метода сингулярного спектрального анализа (SSA), выявлено низкочастотное соответ-

ствие между временными рядами климатических показателей и интенсивностью апвеллингов, распространённых вдоль побережья западной части Северной Америки; установлено также, что усиленному апвеллингу соответствуют низкие температуры поверхностных вод (Macías et al., 2012). На интенсивность апвеллинга в значительной степени влияют изменения в глобальной циркуляции океана, вызванные климатическими (температурными) изменениями (Lyu et al., 2019).

(4) Денитрификация способствует пополнению атмосферы газами (например, N_2O и NO), вызывающими парниковый эффект. В современной атмосфере газ N_2O имеет меньшую концентрацию по сравнению с CO_2 , но по своим свойствам в 180 раз эффективнее в отношении своего парникового воздействия (Carone et al., 2008).

В свете приведенной, хотя и ограниченной, информации возникают предпосылки использования N-изотопных данных в палеогеографических (особенно палеоклиматических) реконструкциях, несмотря на то что природа выявляемых N-изотопных сигналов не вполне ясна. Предполагается, что они являются, скорее всего, отражением событий, связанных с процессами денитрификации и N_2 -фиксации, являющимися основными процессами АБЦ (Junium, Arthur, 2007; Carone et al., 2008; Knies et al., 2013; Schoepfer et al., 2013). Отклонения в сторону увеличения значений $\delta^{15}N$ логичнее всего связывать с увеличением активности апвеллинга и поступлением холодных глубинных вод, обогащенных тяжелым изотопом азота (Macias et al., 2012), но отличающихся от поверхностных вод кроме этого значительно более низким содержанием кислорода (учитывая, что доставляемые ими органические вещества накапливались в условиях дефицита кислорода). Поскольку это соответствует процессу денитрификации, эти отклонения предлагается называть денитрификационными сигналами (ДС). Отклонения в сторону уменьшения значений $\delta^{15}N$ в таком случае нужно связывать с замедлением или отсутствием поступлений холодных глубинных вод, т.е. с процессом N_2 -фиксации (Luo et al., 2011; Sun et al., 2019). Последний усиливается, вероятно, за счет ослабления процессов денитрификации и развития климатических условий, благоприятных для развития цианобактерий и некоторых других организмов (Karl et al., 2002; Macias et al., 2012; Schoepfer et al., 2013). Данные отклонения также предлагается называть по наименованию предполагаемого процесса: фиксационными сигналами (ФС). Без учета влияния глобальных факторов интервалы, соответствующие ДС, могут отражать более прохладные условия морской среды по сравнению со смежными интервалами.

Как известно, существуют четыре метода оценки температур морской среды геологического прошлого: O-изотопный (Urey, 1948), TEX_{86} (тетраэфирный индекс тетраэфирных липидов, состоящих из 86 атомов углерода; O'Brien et al., 2017), $\Delta 47$ (clumped isotope; Eilier, 2007; Henkes et al., 2014; Wierzbowski et al., 2018) и кальций-магниевого (Берлин, Хабаков, 1966). Однако их использование не всегда возможно. Например, в уникальных разрезах Верхоянья пермские брахиоподы и двустворчатые моллюски, пригодные для изотопной термометрии и Ca-Mg исследований,

крайне редки (Zakharov et al., 2005), а в нижнем триасе этого района пригодный для таких исследований материал вообще отсутствует. Конодонты, имеющие фосфатный состав, также не могут быть использованы в этом регионе для изотопного анализа в связи с их чрезвычайной редкостью (два экземпляра, принадлежащие по определению Х. Коцура двум видам, удалось обнаружить лишь в одном из разрезов Южного Верхоянья). Известняки в перми и триасе Верхоянья отсутствуют, что не позволяет использовать Ca-Mg и TEX_{86} методы при изучении осадочных отложений.

Предлагаемый метод определения температурных трендов по результатам N-изотопных исследований проб, детально отобранных по разрезу, неравноценен известным методам палеотермометрии, поскольку не оценивает температурные условия среды, а только определяет с известными оговорками относительную направленность температурных изменений в регионе. Из числа основных возможных недостатков предлагаемого метода можно назвать сложность вычленения из полученных результатов признаков влияния глобальных факторов. Для его применения необходим хотя бы ограниченный O-изотопный или палеоботанический контроль (путем корреляции изучаемых разрезов с таковыми, исследованными в O-изотопном или палеоботаническом отношении). В случае с разрезом Правый Суол Верхоянья для сравнения были использованы разрезы пермо-триаса Южного Китая, Пакистана, Ирана и Армении. Имеющиеся по ним данные по O-изотопной термометрии (Joachimski et al., 2012, 2020; Romano et al., 2013; Schobben et al., 2014) свидетельствуют, как отмечалось выше, о резком, по видимому, глобальном повышении температур в раннем триасе по сравнению с таковыми позднего чансиня. В разрезах Бореальной надобласти (Верхоянье, Канада) эти изменения сопряжены с отчетливым трендом в сторону устойчивого понижения значений $\delta^{15}N$ в нижнем триасе. Поскольку приведенные данные свидетельствуют о весьма вероятном совпадении направленности температурных изменений, вызванных как региональными (апвеллинговыми), так и глобальными (климатическими) событиями, определенными по N-изотопным данным, использование полученных результатов для реконструкции температурных трендов представляется правомерным.

ЗНАЧЕНИЕ N-ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ УСЛОВИЙ МОРСКОЙ СРЕДЫ ПОЗДНЕЙ ПЕРМИ И РАННЕГО ТРИАСА

На основе N-изотопных данных по Колымо-Омолонскому региону и Арктической Канаде (Algeo et al., 2012; Knies et al., 2013; Grasby et al., 2016) можно предполагать относительно теплые,

Колымо-Омолонский регион
(Паутова; Бяков и др., 2017; Захаров и др., 2019)

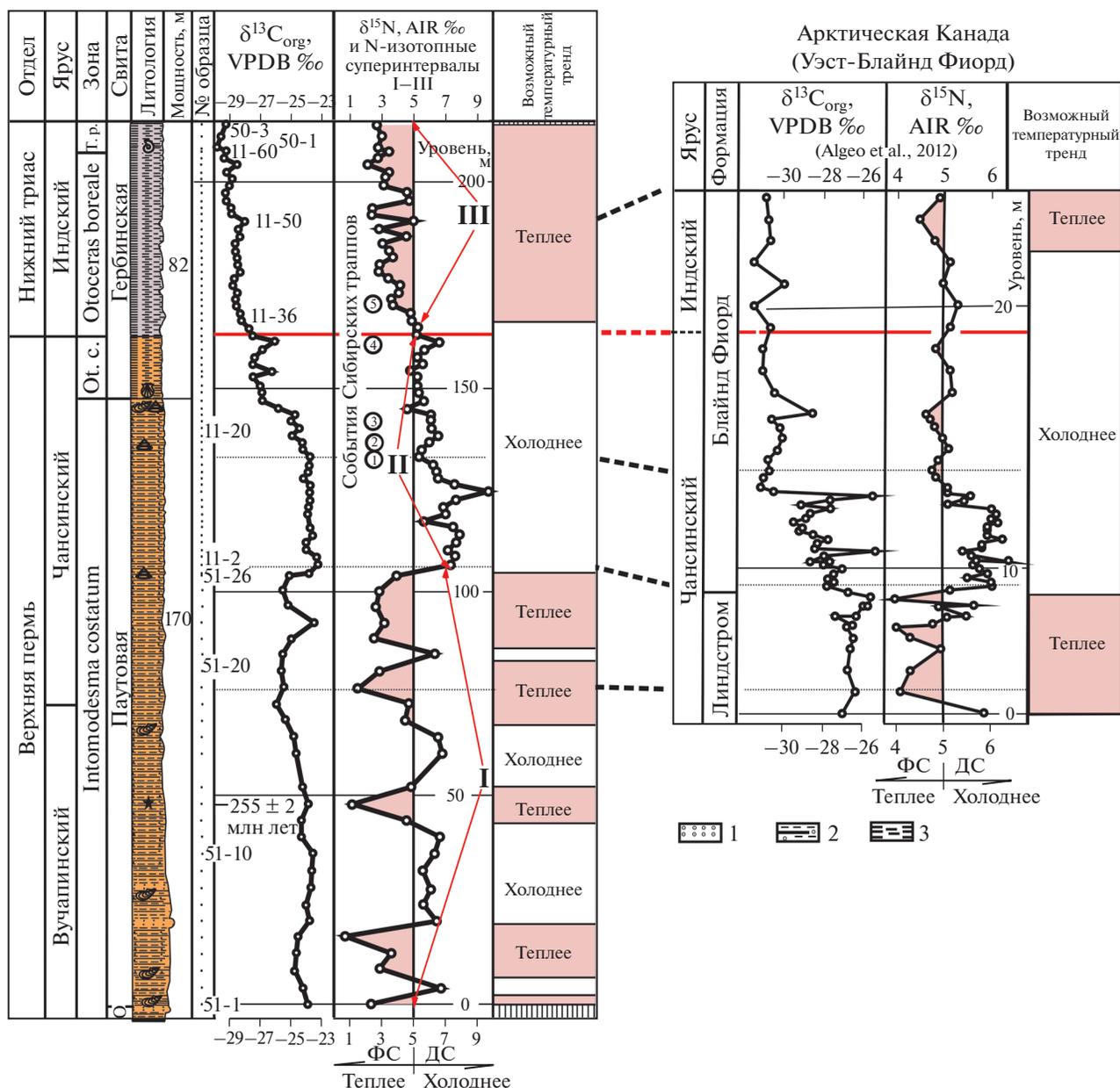


Рис. 8. Корреляция верхней перми и нижнего триаса разрезов Паутова (Колымо-Омолонский регион) и Уэст-Блайнд Фиорд (Арктическая Канада).

1 – песчаники; 2 – алевролиты с прослоями песчаников; 3 – аргиллиты с прослоями алевролитов; остальные условные обозначения см. на рис. 5. Сокращения: От. с. – *Otoceras concavum*; Т. р. – *Tomrohiceras pascoe*; О – оводовская. Римскими цифрами (I, II, III) показаны N-изотопные суперинтервалы. Сибирский трапповый вулканизм (цифры в кружках): 1 – гагарьостровские туфы (Kozur, Weems, 2011); 2 – лебедевские туфы (Kozur, Weems, 2011); 3 – хунтукунские туфы (Kozur, Weems, 2011); 4 – путоранские базальты (Kozur, Weems, 2011); 5 – фадюкудинские базальты(?) (Садовников, 2008). Стратиграфическое положение сибирских траппов определено на основе корреляции позднепермских отложений Сибири, Германии и Ирана по конхостракам и конодонтам (Kozur, Weems, 2011).

но часто меняющиеся климатические условия для районов Бореальной надобласти в поздневучапинское–раннечансинское время поздней перми. В среднем чансине, непосредственно перед первыми событиями сибирского траппового вул-

канизма, они сменились, по-видимому, на более прохладные условия, соответствующие нижней части N-изотопного суперинтервала II (рис. 8).

Для позднего чансиня Северо-Восточной Азии, напротив, была характерна, по-видимому,

устойчивая тенденция в развитии более теплых и менее изменчивых климатических условий (верхняя часть N-изотопного суперинтервала II; рис. 8; Захаров и др., 2019). Судя по корреляции, предложенной Х. Коцуром и Р. Уимсом (Kozur, Weems, 2011), первые этапы сибирского траппового вулканизма, связанные с гагарьеостровским, лебедевским и хунгтуканским вулканическими событиями позднепермского времени, по-видимому, не привели к значительному изменению условий среды обитания наземной флоры Сибири и соседних регионов (Садовников, 2016). Преимущественное образование туфов во время гагарьеостровского события (Kozur, Weems, 2011) вызвало, по-видимому, лишь некоторое кратковременное потепление в Бореальной надобласти (рис. 8; $\delta^{15}\text{N} = 5.2\text{‰}$), сменившееся несколько более прохладными условиями во время следующего лебедевского туфообразования (рис. 7; $\delta^{15}\text{N} = 6.0\text{‰}$) и хунгтуканского события, сопровождаемого, вероятно, туфообразованием и ограниченным излиянием базальтов (рис. 8; $\delta^{15}\text{N} = 6.0\text{‰}$).

Предполагаемое нами на основании ограниченных N-изотопных данных кратковременное понижение температуры в конце чансиня (рис. 8; $\delta^{15}\text{N} = 6.7\text{‰}$) совпадает, вероятно, с началом пугоранского события (Садовников, 2016), проявившегося в излиянии базальтов. Этот интервал (верхняя часть зоны *Otoceras concavum*) соответствует, возможно, $\delta^{18}\text{O}$ максимумам, рассчитанным по O-изотопному составу конодонтов из двух верхнечансинских зон Армении и Ирана: *Hindeodus praerugosus* (Чанахчи; $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW = 19.9‰; Joachimski et al., 2020) и *Clarkina iranica* (Кух-е-Али Баши, $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW = 20‰, что соответствует палеотемпературе 27°C; Schobben et al., 2014). Интерпретация, основанная на N-изотопных данных, подтверждается дополнительно стабильным развитием теплолюбивых гимносперм в Сибири (рис. 8) и Норвегии (Hermann et al., 2010) во время гагарьеостровского события, а также свидетельством о высоком биоразнообразии хвойных во время лебедевского, хунгтуканского и пугоранского (начальный этап) событий (Садовников, 2008, 2015, 2016), обычных для прохладных климатических условий.

Однако значительно более теплые условия существовали в северо-восточной части России, вероятно, в начале индского времени (Правый Суол – N-изотопный суперинтервал III, рис. 4; $\delta^{15}\text{N}$ значения изменяются от -0.5 до $+1\text{‰}$), возможно, под влиянием заключительной фазы пугоранского базальтового вулканизма, а также фадикудинского события (Садовников, 2008). Эта версия хорошо согласуется с находками теплолюбивого растения рода *Pleurogomeia* в нижней части индского яруса Сибири (Садовников, 2015), а также с O-изотопными данными по раннеиндским зонам Армении (Чанахчи, до 36°C; Joachimsky et al., 2020), Ирана

(Кух-е-Али Баши, до 36°C; Schobben et al., 2014) и Южного Китая (Мейшань, до 35.1°C; Sun et al., 2012).

Судя по сходству N-изотопных кривых, полученных по пермо-триасовым разрезам Паутова Кольмо-Омолонского региона (Захаров и др., 2019) и Уэст-Блайнд Фиорд Арктической Канады (Algeo et al., 2012), подобное климатическое изменение имело место, по-видимому, и в Арктической Канаде.

Данные, полученные по N-изотопным интервалам “a”–“c” (рис. 5) разреза Правый Суол, по нашим представлениям, наиболее детально иллюстрирует последовательность предполагаемых температурных изменений на рубеже перми и триаса в Южном Верхоянье. Относительно прохладные условия конца чансинского века (N-изотопный интервал “a” – зона *Otoceras concavum*) сменились, вероятно, как было отмечено выше, вначале значительно более теплыми условиями, а затем чередованием прохладных и более теплых условий в начале индского века (N-изотопный интервал “b” – нижняя часть зоны *Otoceras boreale*). Последующий N-изотопный интервал (“c”) характеризуется, вероятно, более теплыми условиями, также сменяющимися чередованием прохладных и более теплых условий (средняя часть зоны *Otoceras boreale*).

На границе кремней формации Линдстром и алевролитов вышележащей формации Блайнд Фиорд бассейна Свердруп в Арктической Канаде установлено региональное вымирание кремнистых губок (Algeo et al., 2012), рассматриваемое в качестве одного из событий в кризисе экологических условий в конце перми. А.С. Бяков с соавторами (2018) сопоставляют это событие с исчезновением в Южном Верхоянье типично высокобореальной фауны иноцерамоподобных двустворчатых моллюсков, последние представители которых были встречены в разрезе Правый Суол в 20 м ниже верхней границы имтачанской свиты. Это подтверждает, вероятно, гипотезу Т. Алжео с соавторами (Algeo et al., 2012) о диахронном вымирании морских фаун в конце перми.

Экстремальное потепление в Тетической надобласти в начале индского века могло быть связано с последней фазой позднечансинского пугоранского вулканизма – наиболее выраженным событием сибирского траппового вулканизма, характеризующимся крупнейшим излиянием базальтов и обильным выделением активных парниковых газов (CO_2 , N_2O , NO и CH_4). Это привело во многих регионах мира к массовому вымиранию из-за значительных изменений окружающей среды (Yin, Zhang, 1996 и др.). В Бореальной надобласти к числу наиболее ярких свидетельств этого события относятся: (1) вымирание одной из крупнейших групп голосеменных (*Glossopteridales*; Hermann et al., 2010) в

Норвегии; (2) сокращение численности и таксономического разнообразия фитопланктона в Арктической Канаде (Algeo et al., 2012), возможно, под влиянием развития аноксии. Вместе с тем в Южном Верхоянье явных признаков массового вымирания морских организмов вблизи границы перми и триаса не было обнаружено, если не принимать во внимание некоторые изменения на видовом уровне у аммоноидей и отсутствие остатков моллюсков и бентосных фораминифер в интервале развития аутигенного пирита (Бяков и др., 2018), потенциально указывающего на развитие бескислородных условий в это время. Причина отсутствия заметных изменений в таксономическом разнообразии моллюсков и фораминифер на рубеже перми и триаса в Южном Верхоянье неясна.

Недавно полученные данные по N-изотопному составу органического вещества в глинистых отложениях нижнего и среднего триаса Южного Приморья (Захаров и др., 2018а, 2018б; Zakharov et al., 2018b) позволяют предполагать, что относительно прохладные климатические условия (на общем фоне высоких температур) приходились на зоны верхней части индского и нижней части оленекского ярусов (N-изотопный суперинтервал V), а также на зоны *Anasibirites nevolini* (повидимому, нижняя часть), *Shimaskyites shimanskyi* (по-видимому, преимущественно нижняя часть) и *Neocolumbites insignis* (N-изотопные суперинтервалы VII и IX; рис. 9). Эти данные более или менее согласуются с основными расчетами O-изотопных палеотемператур, выполненными на материале из Пакистана (Romano et al., 2013), хотя при корреляции разрезов нижнего триаса возникают некоторые проблемы, связанные с наличием пробелов в O-изотопном исследовании пограничных слоев нижнего и верхнего подъярусов оленекского яруса в разрезе Наммал Пакистана (Romano et al., 2013).

Различие средних значений $\delta^{15}\text{N}$ в пермо-триасовых отложениях в пределах Бореальной надобласти (в Колымо-Омолонском регионе и в Арктической Канаде они на 4‰ выше, чем в Южном Верхоянье) может быть связано с их накоплением в условиях как разных глубин (Бяков, 2004), так и разного развития апвеллинговых систем (Knies et al., 2013; Grasby et al., 2015). Относительная близость разрезов Южного Верхоянья с ареалом излияния сибирских базальтов, влиявших на изменение окружающей среды, возможно, также сыграла какую-то роль в этом отношении.

Средние значения $\delta^{15}\text{N}$ в отложениях верхней перми и нижнего триаса Бореальной надобласти (1–5‰; Algeo et al., 2012; Knies et al., 2013; Захаров и др., 2019; настоящая работа) обычно выше таковых в разрезах Тетической надобласти (около 0‰; Luo et al., 2011; Захаров и др., 2018а, 2018б; Zakharov et al., 2018b). Причина этого различия неясна. Мы предварительно связываем это как с положением сравниваемых районов в разных климатических зонах, так и с большим развитием апвеллинговых систем в Бореальной надобласти в пермо-триасовое время.

СВЯЗЬ N- И C-ИЗОТОПНЫХ СОБЫТИЙ В ПОЗДНЕЙ ПЕРМИ И РАННЕМ ТРИАСЕ

Массовое вымирание морских и наземных организмов в конце перми является крупнейшим в фанерозое. Более половины всех семейств морских организмов, например, вымерло именно в это время (Yin, Song, 2013). Из большого числа предполагаемых причин (пусковых механизмов) позднепермского массового вымирания на рубеже перми и триаса в качестве основных чаще всего называют следующие, частично упомянутые выше: (1) летально высокие температуры, удерживающиеся в начале триаса (Knoll et al., 2007; Sun et al., 2012; Goudemand et al., 2013; Romano et al., 2013; Schobben et al., 2014; Joachimski et al., 2020), (2) влияние сибирского траппового вулканизма (Hermann et al., 2010; Korte, Kozur, 2010), (3) развитие бескислородных условий в океанах (Wignall, Hallam, 1992; Wignall, Twitchet, 1996, 2002; Isozaki, 1997; Kato et al., 2002; Бяков, Ведерников, 2007; Knoll et al., 2007; Bond, Wignall, 2010; Korte, Kozur, 2010; Dustira et al., 2013), (4) подводное выделение метана (например, Krull et al., 2000; Kaiho et al., 2009), (5) столкновение Земли с крупной кометой, вызвавшее длительные процессы в атмосфере и гидросфере, неблагоприятно влиявшие на развитие биот (например, Kaiho et al., 2001, 2009; Лозовский, 2013), (6) развитие процессов выветривания в результате деградации лесов, поступление в океаны токсичных металлов (например, ртути) и сульфидов (Knoll et al., 2007; Kaiho et al., 2009; Grasby et al., 2013, 2018; Hammer et al., 2019). Эти предполагаемые пусковые механизмы или их следствия (как и многие другие) могли существенно влиять на процессы глобальных биохимических циклов, в том числе АБЦ.

Для оценки изменений общей биопродуктивности морских бассейнов геологического прошлого, в

Рис. 9. Сопоставление N-изотопных кривых нижнетриасовых разрезов Южного Приморья с O-изотопной кривой нижнетриасового разреза Наммал Пакистана.

Сокращения: Tompoph. u. – *Tompophiceras ussuriense*; Gyr. s. – *Gyronites subdharmaus*; ?A – ?*Anasibirites nevolini*; A. – анизий; An. n. – *Anasibirites nevolini*; S. s. – *Shimanskyites shimanskyi*; Tirolites–Amphisteph. – *Tirolites–Amphistephanites*; U. – *Ussuriphullites amurensis*; K. – камеништинская; Ч. – чансинский; Н. – нижний. Условные обозначения см. на рис. 5.

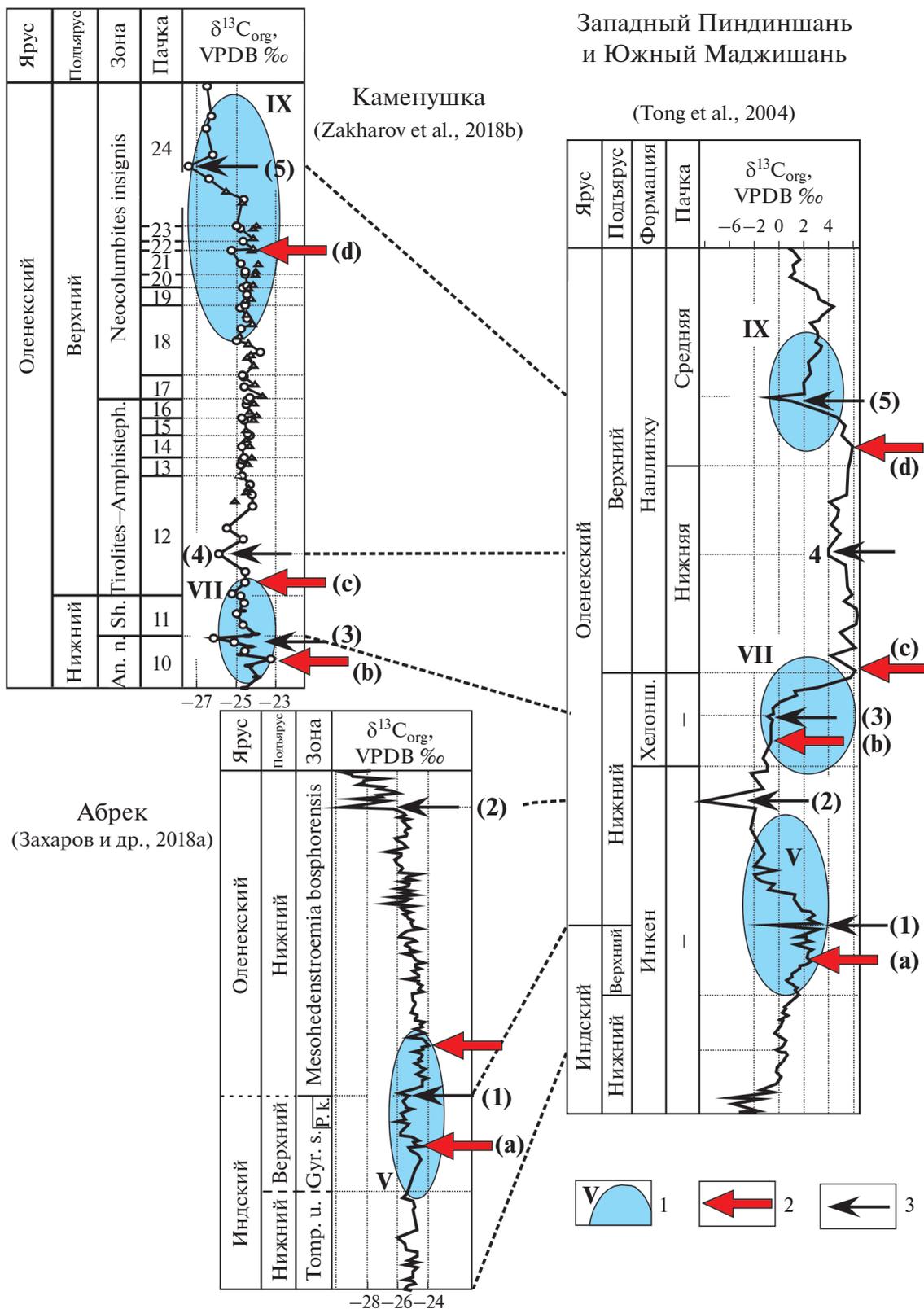


Рис. 10. Корреляция отложений нижнего триаса Южного Приморья и Южного Китая (Анхой) по С-изотопным и палеонтологическим данным.

1 – N-изотопный суперинтервал и его номер (овалами показано положение N-изотопных суперинтервалов, соответствующих в Южном Приморье интервалам предполагаемых похолоданий; римскими цифрами в разрезах Западный Пиндиншань и Южный Маджишань показано предполагаемое положение соответствующих суперинтервалов, коррелируемое на основе С-изотопных и палеонтологических данных); 2 – предполагаемое повышение биопродуктивности морского бассейна (буквами в скобках показана корреляция соответствующих событий, фиксируемых в разрезах Южного Приморья и Южного Китая); 3 – предполагаемое понижение биопродуктивности морского бассейна (арабскими цифрами в скобках показана корреляция соответствующих событий, фиксируемых в разрезах Южного Приморья и Южного Китая). Сокращения: An. n. – *Anasibirites nevolini*; Sh. – *Shimanskyites shimanskyi*; Tirolites–Amphisteph. – *Tirolites–Amphistephanites*; Tomp. u. – *Tompophiceras ussuriense–Pseudopropytychites hiemalis*; Под. – *подъярус*; Gyr. s. – *Gyronites subdhrmus*; P. k. – *Pseudoaspedites aff. kvansianus*; Хелонш. – Хелоншань.

том числе поздней перми и раннего триаса, обычно используются данные $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ исследований (Baud et al., 1989; Kaiho et al., 2001, 2009; Horacek et al., 2007a, 2007b, 2007c; Algeo et al., 2008, 2014; Grasby, Beauchamp, 2008; Nakrem et al., 2008; Hermann et al., 2010, 2011; Korte, Kozur, 2010; Takashi et al., 2010, 2013; Luo et al., 2011; Song et al., 2013; Захаров и др., 2014; Wignall et al., 2015 и др.). Постепенное снижение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в отложениях верхней части чансинского яруса верхней перми в разрезе Правый Суол Верхоянья (зона *Otoceras concavum*; рис. 4) свидетельствует, по-видимому, о направленном снижении биопродуктивности в конце чансинского века, достигшем своего наибольшего проявления на рубеже перми и триаса. Биопродуктивность рассматриваемого морского бассейна в индское время раннего триаса, по-видимому, постепенно увеличивалась, но, судя по значительному варьированию как значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, так и значений $\delta^{15}\text{N}$ в отложениях нижней части зоны *Otoceras boreale* в этом разрезе (рис. 4), она вначале не была устойчивой. Принимая во внимание результаты С-изотопных исследований средней и верхней частей зоны *Otoceras boreale*, а также нижней части вышележащей зоны *Tompophiceras morphoeus* индского яруса, биопродуктивность приобрела определенную стабильность именно в этом интервале, оставаясь более низкой по сравнению со среднечансинской (зона *Intomodesma eventicum* в бассейне р. Сеторым и зона *Intomodesma costatum* в Колымо-Омолонском регионе) (Бяков и др., 2016, 2017).

Ряд авторов связывает увеличение таксономического разнообразия морских организмов (биопродуктивности) раннего триаса, характеризующегося развитием экстремально высоких температур, с интервалами некоторого понижения температур (Sun et al., 2012; Romano et al., 2013). Анализ С- и N-изотопных данных, полученных по разрезам нижнего триаса Южного Приморья, как и результаты их корреляции с разрезами нижнего триаса района Анхой Южного Китая (рис. 10), подтверждает правомерность этого высказывания, но только относительно позднеиндского и, возможно, раннеоленекского интервалов. Менее четко выраженная корреляция между биопродуктивно-

стью и интерпретируемыми на основе N-изотопных данных температурными условиями позднеоленекского времени может быть объяснена исчезновением экстремальных температурных условий в это время.

ВЫВОДЫ

1. Результаты, полученные по пограничным слоям перми и триаса Южного Верхоянья, и недавно опубликованные данные по верхней перми и нижнему триасу Колымо-Омолонского региона и нижнему и среднему триасу Южного Приморья позволяют выделять N-изотопные интервалы различного ранга (N-изотопные интервалы “a”–“c” и N-изотопные суперинтервалы I–IX), имеющие важное стратиграфическое и палеогеографическое значение.

2. В разрезах перми и триаса востока России фиксируются отклонения в значениях $\delta^{15}\text{N}$ от их средних значений по разрезу (до 7‰), отражающие, скорее всего, события, связанные с денитрификацией и N_2 -фиксацией, основными процессами АБЦ. Отклонения в сторону увеличения значений $\delta^{15}\text{N}$ (денитрификационные сигналы) мы связываем с увеличением активности апвеллинга и поступлением в мелководье холодных глубинных вод, обогащенных тяжелым изотопом азота в результате усиления процесса денитрификации, т.е. с относительным похолоданием поверхностных вод. Отклонения в сторону уменьшения значений $\delta^{15}\text{N}$ (фиксационные сигналы) связываются нами с замедлением или отсутствием поступлений вод, обогащенных этим изотопом (из-за смещения процесса в сторону N_2 -фиксации), т.е. с относительным потеплением поверхностных вод.

3. В отличие от O-изотопной, TEX_{86} , $\Delta 47$ (clumped isotope) и кальций-магниевого термометрии, предлагаемый метод имеет значительные ограничения, связанные прежде всего со сложностью учета влияния многих процессов АБЦ. Поэтому он может быть использован для определения только основной направленности температурных изменений, чаще всего регионального характера. Имеющиеся данные по O-изотопной термометрии пермо-триаса Тетической над-

области свидетельствуют о глобальном повышении температуры в индском веке по сравнению с поздним чансином. В разрезах Бореальной надобласти эти изменения ассоциируются с отчетливым трендом в сторону устойчивого понижения значений $\delta^{15}\text{N}$ в отложениях нижнего триаса. Новые данные свидетельствуют о весьма вероятном совпадении направленности температурных изменений в Бореальной надобласти, вызванных как региональными (апвеллинговыми), так и глобальными (климатическими) событиями.

4. На основе данных N-изотопного анализа отложений перми и триаса Северо-Восточной Азии и Канады можно предполагать, что для позднего вучапиня–раннего чансиня поздней перми Бореальной надобласти были характерны относительно теплые, но часто меняющиеся климатические условия, сменившиеся на более прохладные условия в позднем чансине, с последующим наиболее выраженным потеплением в индском веке, что согласуется как с этапами развития наземной флоры в условиях воздействия сибирского траппового вулканизма, так и с результатами корреляции с разрезами пермо-триаса Тетической надобласти, исследованными в $\delta^{18}\text{O}$ (термометрическом) отношении. Результаты N-изотопного анализа, основанного на детальном отборе проб в пограничных слоях перми и триаса Южного Верхоянья, позволяют предполагать, что раннеиндское потепление прерывалось в Бореальной надобласти кратковременными похолоданиями, приходящими на среднюю часть хроны *Otoceras boreale*.

5. Более высокие средние значения $\delta^{15}\text{N}$ в разрезах пермо-триаса Бореальной надобласти (1–5‰) по сравнению с таковыми надобласти Тетис (около 0‰) могут быть объяснены как положением этих разрезов в разных климатических зонах, так и большим развитием апвеллинговых систем в Бореальной надобласти в конце перми и начале триаса.

6. Снижение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в верхней части чансинского яруса и значительное их колебание (как и значений $\delta^{15}\text{N}$) в нижней части индского яруса Верхоянья позволяют предполагать снижение биопродуктивности в этом регионе в конце перми (с отчетливым минимумом на рубеже перми и триаса) и ее неустойчивое повышение в начале индского века. Однако биопродуктивность в это время, по-видимому, не достигла ее высокого уровня, предполагаемого для среднечансинского времени поздней перми. Анализ C- и N-изотопных значений в отложениях нижнего триаса Южного Приморья и района Анхой Южного Китая свидетельствует об отсутствии отчетливо выраженной корреляции между биопродуктивностью и температурными условиями позднеоленинского времени (в отличие от данных по позднеиндскому и раннеоленинскому времени), что,

возможно, объясняется отсутствием экстремальных температурных условий в средних палеоширотах в конце раннетриасовой эпохи.

Благодарности. Авторы признательны Э. Риглеру (E. Riegler; BLT Wieselburg Research Center Francisco-Josephinum, Austria) за аналитические исследования, Б.Г. Покровскому (Геологический институт РАН, Москва), А.Б. Кузнецову (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург), Т. Алжео (T. Algeo; University of Cincinnati, USA), С. Грезби (S. Grasby; Geological Survey of Canada, Calgary), С. Шопферу (S. Schoepfer; University of Washington, U.S.A.), Ю.Д. Сан (Y.D. Sun; University of Erlangen-Nuremberg, Germany) и анонимному рецензенту за ценные критические замечания, Д. Бонду (D. Bond; University of Hull, UK), Р.В. Кутыгину (Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН), Е.С. Соболеву (Институт нефтяной геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск) и В.Г. Хомичу (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток) за полученные консультации, М. Джоахимски (M. Joachimski; University of Erlangen-Nuremberg, Germany), Х. Вьерзбовски (H. Wierzbowski; Polish Geological Institute, Warsaw), А. Бо (A. Baud; University of Lausanne), Г.Н. Садовникову (Российский государственный геологический университет, Москва) и А.М. Попову (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток) за помощь в поисках литературы.

Источники финансирования. Исследование выполнено при поддержке грантов РФФИ (18-05-00023, 18-05-00191 и 20-05-00604) и частично (А.Б.) за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 14.Y26.31.0029 в рамках реализации постановления Правительства Российской Федерации № 220. М.Х. признателен Австрийской академии наук за частичное финансирование проведенных исследований. Работа является научным вкладом по проекту 630 МПГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архипов Ю.В.* Стратиграфия триасовых отложений восточной Якутии. Якутск: Якутское книжное издательство, 1974.
- Берлин Т.С., Хабаков А.В.* Химико-аналитическое определение отношения кальция и магния в рострах белемноидей как метод оценки температур среды обитания в морях мелового периода СССР // *Геохимия*. 1966. № 11. С. 45–53.
- Бяков А.С.* Пермские отложения Балыччанского поднятия (Северо-Восток Азии). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2004.

- Бяков А.С., Ведерников И.Л. Свидетельства аноксии на рубеже перми и триаса в глубоководных фациях на Северо-Востоке Азии // Докл. АН. 2007. Т. 47. № 5. С. 654–656.
- Бяков А.С., Захаров Ю.Д., Хорачек М., Рихоз С., Кутыгин Р.В., Иванов Ю.Ю., Колесов Е.В., Константинов А.Г., Тучкова М.И., Михалицына Т.И. Новые данные о строении и возрасте терминальной перми Южного Верхоянья // Геология и геофизика. 2016. № 2. С. 91–105.
- Бяков А.С., Хорачек М. (Horacek M.), Горячев Н.А., Ведерников И.Л., Захаров Ю.Д. Первая детальная запись $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в пограничных пермо-триасовых отложениях Колымско-Омолонского региона (Северо-Восток Азии) // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 3. С. 347–350.
- Бяков А.С., Кутыгин Р.В., Горячев Н.А., Бурнатный С.С., Наумов А.Н., Ядренкин А.В., Ведерников И.Л., Третьяков М.Ф., Брынько И.В. Открытие позднечансинского комплекса двустворок и два эпизода вымирания фауны в конце перми на Северо-Востоке Азии // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 1. С. 121–124.
- Дагис А.С., Казаков А.М. Стратиграфия, литология и цикличность триасовых отложений севера Средней Сибири. Новосибирск: Наука, 1984.
- Дагис А.С., Архипов Ю.В., Трущев А.М. Экскурсия 054. Пермские и триасовые отложения Якутии // Сводный путеводитель экскурсий 052, 053, 054, 055 (27-й Международной геологический конгресс), Якутская АССР, Сибирская платформа. Новосибирск: Наука, 1984. С. 68–89.
- Добрускина И.А. Триасовые флоры // Палеозойские и мезозойские флоры Евразии и фитогеография этого времени. М.: Наука, 1970.
- Домохотов С.В. Индский ярус и зона *Otoceras* в восточном Верхоянье // Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. Часть первая. Ред. Колбятский И.А. Якутск: Якутское книжное издательство, 1960. С. 111–120.
- Захаров Ю.Д. *Otoceras* Бореальной области // Палеонтол. журн. 1971. № 3. С. 50–59.
- Захаров Ю.Д., Найдин Д.П., Тейс Р.В. Изотопный состав кислорода раковин раннетриасовых головоногих Арктической Сибири и соленость бореальных бассейнов в начале мезозоя // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 4. С. 101–113.
- Захаров Ю.Д., Борискина Н.Г., Попов А.М. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии). Владивосток: Дальнаука, 2001.
- Захаров Ю.Д., Бяков А.С., Хорачек М. Глобальная корреляция базальных слоев триаса в свете первых изотопно-углеродных свидетельств по границе перми и триаса на Северо-Востоке Азии // Тихоокеанская геология. 2014. № 1. С. 3–19.
- Захаров Ю.Д., Бяков А.С., Хорачек М., Рихоз С. Значение изотопно-углеродных данных по пограничным слоям перми и триаса в Верхоянье для глобальной корреляции базальных слоев триаса // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 1. С. 60–64. <https://doi.org/10.7868/S50869565215010235>
- Захаров Ю.Д., Хорачек М., Шигэта Я., Попов А.М., Бондаренко Л.Г. Изотопный состав азота и углерода в нижнетриасовых отложениях Южного Приморья и реконструкция условий среды обитания морских организмов // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018а. Т. 26. № 5. С. 30–48.
- Захаров Ю.Д., Хорачек М., Шигэта Я., Попов А.М., Маэкава Т.Н. (Maekawa T.) Изотопный состав азота и углерода в нижнем триасе Южного Приморья и реконструкция условий среды обитания морских организмов после массового вымирания в конце перми // Докл. АН. 2018б. Т. 478. № 5. С. 556–560.
- Захаров Ю.Д., Бяков А.С., Хорачек М., Горячев Н.А., Ведерников И.Л. Первые данные по изотопному составу азота в перми и триасе Северо-Востока России и их значение для палеотемпературных реконструкций // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 2. С. 187–190. <https://doi.org/10.31857/50869-56524842187-190>
- Коростелев В.И. Стратиграфия триасовых отложений Восточного Верхоянья. Якутск: Якутское книжное издательство, 1972.
- Красилов В.А., Захаров Ю.Д. Новая находка *Pleuromeia* в нижнем триасе реки Оленек // Палеонтол. журн. 1975. № 2. С. 133–139.
- Курушин Н.И., Захаров В.А. Климат Северной Сибири в триасовом периоде // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1995. Т. 70. № 3. С. 55–60.
- Лозовский В.Р. Пермо-триасовый кризис и его возможные причины // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2013. Т. 88. № 1. С. 49–58.
- Могучева Н.К. Новая находка среднетриасовой флоры в Восточной Сибири // Стратиграфия и палеонтология Сибири. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1981. С. 43–48.
- Садовников Г.Н. О положении “точки нижней границы триаса в глобальном стратотипе” // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 1. С. 34–50.
- Садовников Г.Н. Переход от перми к триасу в Сибирском регионе траппового вулканизма // *Lethaea Rossica*. 2015. Т. 2 (attachment: *Paleobotanicheskij Vremennik*). С. 241–246.
- Садовников Г.Н. Эволюция биота траппового плато Центральной Сибири // Палеонтол. журн. 2016. № 5. С. 87–99.
- Algeo T.J., Rowe H., Hower J.C., Schwark L., Hermann A., Heckel P.H. Oceanic denitrification during Late Carboniferous glacial–interglacial cycles // *Nature Geoscience*. 2008. V. 1. P. 709–714.
- Algeo T., Henderson C.M., Ellwood B., Rowe H., Elswick E., Bates S., Lyons T., Hower J.C., Smith C., Maynard B., Nays L.E., Summons R.E., Fulton J., Freeman K.N. Evidence for a diachronous Late Permian marine crisis from Canadian Arctic region // *Geol. Soc. Am. Bull.* 2012. V. 124. № 9/10. P. 1424–1448.
- Algeo T.J., Meyers P.A., Robinson R.S., Rowe H., Jiang G.Q. Icehouse–greenhouse variations in marine denitrification // *Biogeosciences*. 2014. V. 11. P. 1273–1295.
- Altabet M.A., Francois R., Murray D.W., Prell W.L. Climate-related variations in denitrification in the Arabian Sea from sediment $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios // *Nature*. 1995. V. 373. P. 506–509.
- Bakun A., Black B.A., Bograd S.J., Garcia-Reyes M., Miller A.J., Rykaczewski R.R., Sydeman W.J. Anticipated effects of climate change on coastal upwelling ecosystems // *Current Climate Change Reports*. 2015. V. 1. P. 85–93.
- Baud A.M., Margaritz M., Holser W.T. Permian–Triassic of the Tethys: carbon isotope stratigraphy // *Geol. Rundsch.* 1989. V. 78. P. 649–677.

- Bauersachs T., Schouten S., Compaore J., Wollenzien U., Ståhl L.J., Damsté J.S.S.* Nitrogen isotopic fractionation associated with growth on dinitrogen gas and nitrate by cyanobacteria // *Limnol. Oceanogr.* 2009. V. 54. № 4. P. 1403–1411.
- Bond D.G., Wignall P.B.* Pyrite framboid study of marine Permian–Triassic boundary sections: a complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction // *Geol. Soc. Am. Bull.* 2010. V. 122. № 7/8. P. 1265–1279.
- Boulila S., Laskar J., Haq B.U., Galbrun B., Hara N.* Long-term cyclicities in Phanerozoic sea-level sedimentary record and their potential drivers (Does the Phanerozoic sea level encode the motion of solar system in the Milky Way?) // *Supplementary material (SM1 & SM2)*. 2018. <https://arxiv.org/pdf/1803.05623>
- Capone D.G., Bronk D.A., Mulholland M.R., Carpenter E.J.* (Eds.). Nitrogen in the marine environment. 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- Dagys A., Ermakova S.* Induan (Triassic) ammonoids from North-Eastern Asia // *Revue de Paléobiologie*. 1996. V. 15. № 2. P. 401–447.
- Deutsch B., Forster S., Wilhelm M., Dippner J.W., Voss M.* Denitrification in sediments as a major nitrogen sink in the Baltic Sea: an extrapolation using sediment characteristic // *Biogeosciences*. 2010. V. 7. P. 3259–3271.
- Dustira A.M., Wignall P.B., Joachimski M., Blomeier D., Hartkopf-Fröder C., Bond D.P.G.* Gradual onset of anoxia across the Permian–Triassic boundary in Svalbard, Norway // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2013. V. 374. P. 303–313.
- Eilier J.M.* “Clumped-isotope” geochemistry – The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 262. P. 309–327.
- Ganeshram R.S., Pedersen T.F., Calvert S.E., McNeill G.W., Fontugne M.R.* Glacial-interglacial variability in denitrification in the world’s oceans: causes and consequences // *Paleoceanography*. 2000. V. 15. № 4. P. 361–376.
- Goudemand N., Romano C., Brayard A., Hochuli P.A., Bucher H.* Comment on “Lethally hot temperatures during the Early Triassic greenhouse” // *Science*. 2013. V. 339. P. 1033a–1033c.
- Grasby S.E., Beauchamp B.* Intrabasin variability of the carbon-isotope record across the Permian–Triassic transition, Sverdrup Basin, Arctic Canada // *Chem. Geol.* 2008. V. 253. P. 141–150.
- Grasby S.E., Beauchamp B., Embry A., Sarnei H.* Recurrent Early Triassic ocean anoxia // *Geology*. 2012. V. 41. № 2. P. 175–178.
- Grasby S.E., Sarnei H., Beauchamp B., Chen Z.* Mercury deposition through the Permo-Triassic biotic crisis // *Chem. Geol.* 2013. V. 351. P. 209–216.
- Grasby S.E., Beauchamp B., Bond D.P.G., Wignall P., Talavera C., Galloway J.M., Piepjohn K., Reinhardt L., Blomeier D.* Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction // *Geol. Soc. Am. Bull.* 2015. V. 127. P. 1331–1347.
- Grasby S.E., Beauchamp B., Knies J.* Early Triassic productivity crises delayed recovery from world’s worst mass extinction // *Geology*. 2016. <https://doi.org/10.1130/G38141.1>
- Grasby S.E., Beauchamp B., Bond D.P.G., Wignall P., Sarnei H.* Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crises, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction in NW Pangea // *Geol. Mag.* 2018. V. 153. P. 285–297.
- Gruber N.* The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on atmospheric C₂ changes // *The ocean carbon cycle and climate*. NATO AST Series. Eds. Follows M., Oguz T. Dordrecht: Kluwer, 2004. P. 97–148.
- Hammer D., Jones M.T., Schneebeli-Hermann E., Hansen B.B., Bucher H.* Are Early Triassic extinction events associated with mercury anomalies? A reassessment of the Smithian/Spathian boundary extinction // *Earth-Sci. Rev.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.016>
- Hang G.H., Pedersen T.F., Sigman D.V., Calvert S.E., Nielsen B., Peterson L.C.* Glacial/interglacial variations in production and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 580 kyr // *Paleoceanography*. 1996. V. 13. № 5. P. 427–432.
- Henkes G.A., Pässe B.H., Grossman E.L., Shenton B.J., Pérez-Huerta A., Yancey T.E.* Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 139. P. 362–368.
- Hermann E., Hochuli P.A., Bucher H., Vigran J.O., Weissert H., Bernasconi S.M.* A close-up view of the Permian–Triassic boundary based on expanded organic carbon isotope records from Norway (Trøndelag and Finnmark Platform) // *Global Planet. Change*. 2010. V. 74. P. 156–167.
- Hermann E., Hochuli P.A., Méhay S., Bucher H., Brühwiler T., Ware D., Hautmann M., Roohi G., ur-Rehman K., Yaseen A.* Organic matter and palaeoenvironmental signals during the Early Triassic biotic recovery: the Salt Range and Surgar Range records // *Sedim. Geol.* 2011. V. 234. P. 19–41.
- Horacek M., Brander R., Abart R.* Carbon isotope record of the P/T boundary and the Lower Triassic in the Southern Alps: evidence for rapid changes in storage of organic carbon // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2007a. V. 252. P. 347–354.
- Horacek M., Richez S., Brandner R., Krystyn L., Spötl C.* Evidence for recurrent changes in Lower Triassic oceanic circulation of the Tethys: the $\delta^{13}\text{C}$ record from marine sections in Iran // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2007b. V. 252. P. 355–369.
- Horacek M., Wang X.-D., Grossman E.L., Richez S., Cao Z.* The carbon-isotope curve from the Chaohu section, China: different trends at the Induan–Olenekian boundary or diagenesis? // *Albertiana*. 2007c. V. 35. P. 41–45.
- Isozaki Y.* Permo-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: records from lost deep sea // *Science*. 1997. V. 276. P. 235–238.
- Jenkyns H.C., Gröcke D.R., Hesselbo S.P.* Nitrogen isotope evidence for mass denitrification during the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event // *Paleoceanography*. 2001. V. 16. P. 593–603.
- Jia C., Huang J., Kershaw S., Luo G.* Microbial response to limited nutrients in shallow water immediately after the end-Permian mass extinction // *Geobiology*. 2012. V. 10. P. 60–71.
- Joachimski M.M., Lai X., Shen S.* Climate warming in the latest Permian and the Permian–Triassic mass extinction // *Geology*. 2012. V. 40. P. 195–198.
- Joachimski M.M., Alekseev A.S., Grigoryan A., Gatovsky Y.A.* Siberian Trap volcanism, global warming and the Permian–Triassic mass extinction: new insights from Armenian Permian–Triassic sections // *Geol. Soc. Am. Bull.* 2020. V. 132. P. 427–443. <https://doi.org/10.1130/B35108.1>

- Junium C.K., Arthur M.A.* Nitrogen cycling during the Cretaceous, Cenomanian–Turonian Oceanic Anoxic Event II // *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2007. V. 8. P. 1–18.
- Kaiho K., Kajiwara Y., Nakano Y., Miura Y., Chen Z.Q., Shi G.R.* End-Permian catastrophe by a bolide impact: evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle // *Geology.* 2001. V. 29. P. 815–818.
- Kaiho K., Chen Z.Q., Sawda K.* Possible causes for a negative shift in the stable carbon isotope ratio before, during and after the end-Permian mass extinction in Meishan, South China // *Austral. J. Earth Sci.* 2009. V. 56. P. 799–808.
- Karl D., Michaels A., Bergman B., Capone D., Carpenter E., Letelier R., Lipschultz F., Paerl H., Sigman D., Stahl L.* Dinitrogen fixation in the world's oceans // *Biogeochemistry.* 2002. V. 57/58. P. 47–98.
- Kato Y., Nakao K., Isozaki Y.* Geochemistry of Late Permian to Early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: implications for an oceanic redox change // *Chem. Geol.* 2002. V. 182. P. 15–34.
- Knies J., Grasby S.E., Beuchamp B., Schubert C.J.* Water mass denitrification during the latest Permian extinction in the Sverdrup Basin, Arctic Canada // *Geology.* 2013. V. 41. № 2. P. 167–170.
- Knoll A.H., Bambach R.K., Payne J.L., Pruss S., Fischer W.W.* Palaeophysiology and end-Permian mass extinction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 256. P. 295–313.
- Korte C., Kozur H.W.* Carbon-isotope stratigraphy across the Permian–Triassic boundary: a review // *J. Asian Earth Sci.* 2010. V. 39. P. 215–235.
- Kozur H.W., Weems R.E.* Detailed correlation and age of continental late Changhsingian and earliest Triassic beds: implications for the role of the Siberian Trap in the Permian–Triassic biotic crisis // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2011. V. 308. P. 22–40.
- Krull E.S., Retallack G.J., Campbell H.J., Lyon G.L.* $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ chemostratigraphy of the Permian–Triassic boundary in the Maitai Group, New Zealand: evidence for high-latitude methane release // *New Zealand J. Geol. Geophys.* 2000. V. 43. P. 21–32.
- Lei L.-D., Shen J., Li C., Algeo T.J., Chen Z.-Q., Feng Q.-L., Cheng M., Jin C.-S., Huang J.-H.* Controls on regional marine redox evolution during Permian–Triassic transition in South China // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2017. V. 486. P. 17–32.
- Luo G., Wang Y., Kump L.R.* Enhanced nitrogen fixation in the immediate aftermath of the latest Permian marine mass extinction // *Geology.* 2011. V. 39. № 7. P. 647–650.
- Lyons T.W., Werne G.P., Hollander D.J., Murray R.W.* Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela // *Chem. Geol.* 2003. V. 195. P. 131–157.
- Lyu Z., Zhang L., Algeo T., Zhao L., Chen Z.-Q., Li C., Ma D., Ye F.* Global-ocean circulation changes during the Smithian–Spathian transition inferred from carbon-sulfur cycle records // *Earth-Sci. Rev.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.201901.010>
- Macias D., Landry M.R., Gershunov A., Miller A.J., Franks P.J.S.* Climate control of upwelling variability along the western North-American coast // *PLoS ONE.* 2012. V. 7. № 1. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0030436>
- Nakrem H.A., Orchard M., Weitschart W., Hounslow M.W., Beauty T.W., Mørk A.* Triassic conodonts from Svalbard and the Boreal correlations // *Polar Res.* 2008. V. 27. № 3. P. 523–537.
- O'Brien C.L., Robinson S.A., Pancost R.D., Damsté J.S.S., Schouten S., Lunt D., Alsenz H., Bornemann A., Bottini C., Brassell S.C. et al.* Cretaceous sea-surface temperature evolution: constraints from TEX₈₆ and planktonic foraminiferal oxygen isotopes // *Earth-Sci. Rev.* 2017. V. 172. P. 224–247. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.012>
- Parfenov L.M., Kuzmin M.I.* Tectonics, geodynamics, and metallogeny of the Sakha Republic (Yakutia). Moscow: MAIK “Nauka/Interperiodica”, 2001.
- Quan T.M., Palkowski P.G.* Redox control of N : P ratios in aquatic ecosystems // *Geobiology.* 2008. V. 7. P. 124–139.
- Quan T.M., Wright J.D., Palkowski P.G.* Co-variation of nitrogen isotopes and redox states through glacial-interglacial cycles in the Black Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 112. P. 305–320.
- Romano C., Goudemand N., Vennemann T.W., Ware D., Schneebeli-Hermann E., Hochuli P.A.* Climatic and biotic upheavals following the end-Permian mass extinction // *Nat. Geosci.* 2013. V. 6. P. 57–60.
- Saitoh M., Ueno Y., Nishizawa M., Isozaki Y., Takai K., Yao J., Ji Z.* Nitrogen isotope chemostratigraphy across the Permian–Triassic boundary at Chaotian, Sichuan, South China // *J. Asian Earth Sci.* 2014. V. 93. P. 113–128.
- Schobben M., Joachimsky M.M., Korn D., Leda L., Korte C.* Palaeotethys seawater temperature rise and an intensified hydrological cycle following the end-Permian mass extinction // *Gondwana Res.* 2014. V. 26. P. 675–683.
- Schoepfer S.D., Henderson C.M., Garrison G.H., Ward P.D.* Cessation of productive coastal upwelling system in the panthalassic Ocean at the Permian–Triassic boundary // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2012. V. 313–314. P. 181–188.
- Schoepfer S.D., Henderson C.M., Garrison G.H., Ward P.D.* Termination of a continent–margin upwelling system at the Permian–Triassic boundary (Opal Creek, Alberta, Canada) // *Global Planet. Change.* 2013. V. 105. P. 21–35.
- Scotese C.R.* Atlas of Permo–Triassic Paleogeographic Maps (Mollweide Projection) // Maps 43–52, Volumes 3 & 4 of the PALEOMAP Atlas for ArcGIS, PALEOMAP Project, Evanston, 2014. <https://doi.org/10.13140/2.1.2609.9209>
- Sigman D.M., Karsh K.L., Cas K.L.* Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean. 2009. <https://www.princeton.edu/sigman/publications/pdf/Sigma-Karsh-Casciotti-09.pdf>
- Song H., Tong J., Algeo T.J., Horacek M., Qiu H., Tian L., Chen Z.-Q.* Large vertical $\delta^{12}\text{C}_{\text{DIC}}$ gradients in Early Triassic seas of the South China craton: implications for oceanographic changes related to Siberian Traps volcanism // *Global Planet. Change.* 2013. V. 105. P. 7–20.
- Stebbins A., Algeo T., Krystyn L., Rowe H., Brookfield M., Williams J., Nye S.W., Hannigan R.* Marine sulfur cycle evidence for upwelling and eutrophic stresses during Early Triassic cooling events // *Earth-Sci. Rev.* 2019. V. 195. P. 68–82.
- Sun Y., Joachimski M.M., Wignall P.B., Yan C., Chen Y., Jiang H., Wang L., Lai X.* Lethally hot temperatures during the Early Triassic Greenhouse // *Science.* 2012. V. 338. P. 366–370.
- Sun Y.D., Zulla M.J., Joachimski M.M., Bond D.P.G., Wignall P.B., Zhang Z.T.* Ammonium ocean following the end-Permian mass extinction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. V. 518. P. 211–222.

- Takashi S., Kaiho K., Oba M., Kakegawa T.* A smooth negative shift of organic carbon isotope ratios at an end-Permian mass extinction horizon in central pelagic Panthalassa // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2010. V. 292. P. 532–539.
- Takashi S., Kaiho K., Kori R.S., Hori R.S., Gorjan P., Watanabe T., Yamakita S., Aita Y., Takemura A., Spörl K.B., Kakegawa T., Oba M.* Sulfur isotope profiles in the pelagic Panthalassic deep sea during the Permian–Triassic transition // *Global Planet. Change.* 2013. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.12.006>
- Tong J., Zakharov Y.D., Orchard M.J., Yin H., Hansen H.J.* Proposal of Chaohu section as the GSSP candidate of the Induan–Olenekian boundary // *Albertiana.* 2004. № 29. P. 13–28.
- Tribouillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update // *Chem. Geol.* 2006. V. 232. P. 12–32.
- Urey H.C.* Oxygen isotopes in nature and in the laboratory // *Science.* 1948. V. 108. P. 489–496.
- Wang X., Panavsky N.J., Hofmann A., Saupe E.E., De Corte B.P., Philippot P., LaLonde S.V., Jemison N.E., Zou H., Ossa F.O., Rybacki K., Alfimova N., Larson M.J., Tsikos H., Fralick P.W., Johnson T.M., Knudsen A.C., Reinhard C.T., Konhauser K.O.* A Mesoproterozoic shift in uranium isotope systematics // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2018. V. 238. P. 438–452.
- Wierzbowski H., Bajnai D., Wacker U., Rogov M.A., Fiebig J., Tesakova E.M.* Clumped isotope record of salinity variations in the Subboreal Province at the Middle–Late Jurassic transition // *Global Planet. Change.* 2018. V. 167. P. 172–189.
- Wignall P.B., Hallam A.* Anoxia as a cause of the Permian–Triassic mass extinction: facies evidence from northern Italy and the western United States // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1992. V. 102. P. 215–237.
- Wignall P.B., Twitchet R.J.* Oceanic anoxia and the end-Permian mass extinction // *Science.* 1996. V. 272. P. 1155–1158.
- Wignall P.B., Twitchet R.J.* Extent, duration, and nature of the Permian–Triassic superanoxic event // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 2002. V. 356. P. 395–413.
- Wignall P.B., Bond D.P.G., Sun Y.* Ultra-shallow-marine anoxia in an Early Triassic shallow-marine clastic ramp (Spitsbergen) and the suppression of benthic radiation // *Geol. Mag.* 2015. V. 153. P. 316–331.
- Yin H., Song F.K.* Mass extinction and Pangea integration during the Paleozoic–Mesozoic transition // *Science China, Earth Sci.* 2013. V. 56. № 1. P. 1–13.
- Yin H., Zhang K.* Eventostratigraphy of the Permian–Triassic boundary at Meishan section, South China // *The Palaeozoic–Mesozoic boundary (candidates of global stratotype section and point of the Permian–Triassic boundary)*. Ed. Yin H. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1996. P. 84–96.
- Yin H., Xie S., Luo G., Akge T.J., Zhang K.* Two episodes of environmental change at the Permian–Triassic boundary of the GSSP section Meishan // *Earth-Sci. Rev.* 2012. V. 115. P. 163–172.
- Zakharov Y.D.* Ammonoid succession of Setorym River (Verkhoysk area) and problem of Permian–Triassic boundary in Boreal realm // *J. China Univ. Geosci.* 2002. V. 13. № 2. P. 107–123.
- Zakharov Y.D., Ukhaneva N.G., Kiseleva A.V., Kotlyar G.V., Nikitina A.P., Tazawa J.-I., Gvozdev V.I., Ignatyev A.V., Cherbadzhi A.K.* Geochemical signals as guidance for definition of the Middle–Upper Permian boundary in the South Kitakami (Japan) and Primorye Region (Russia) // *Stratigraphy and tectonic evolution of southeast Asia and south Pacific*. Eds. Dheeradiok P., Hinthong C., Chaudumrong P. Bangkok: Department of Mineral Resources, 1997. P. 88–100.
- Zakharov Y.D., Boriskina N.G., Cherbadzhi A.K., Popov A.M., Kotlyar G.V.* Main trends in Permo–Triassic shallow-water temperature changes: evidence from oxygen isotope and Ca–Mg ratio data // *Albertiana.* 1999. V. 23. P. 11–22.
- Zakharov Y.D., Ukhaneva N.G., Ignatyev A.V.* Latest Permian and Triassic carbonates of Russia: new palaeontological findings, stable isotopes, Ca–Mg ratio, and correlation // *Permian–Triassic evolution of Tethys and western circum-Pacific*. Eds. Yin Y., Dickins J.M., Shi G.R., Tong J. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 141–171.
- Zakharov Y.D., Biakov A.S., Baud A., Kozur H.* Significance of Caucasian sections for working out carbon-isotope standard for Upper Permian and Lower Triassic (Induan) and their correlation with the Permian of North-Eastern Russia // *J. China Univ. Geosci.* 2005. V. 16. № 2. P. 141–151.
- Zakharov Y.D., Popov A.M., Biakov A.S.* Late Permian to Middle Triassic palaeogeographic differentiation of key ammonoid groups: evidence from the former USSR // *Polar Res.* 2008. V. 27. № 3. P. 441–468.
- Zakharov Y.D., Sha J.-G., Popov A.M., Safronov P.P., Shorochova S.A., Volynets E.B., Biakov A.S., Burago V.I., Zimina V.G., Konovalova I.V.* Permian to earliest Cretaceous climatic oscillations in the Eastern Asian continental margin (Sikhote-Alin area), as indicated by fossils and isotope data // *GFF (Formerly “Transactions of the Geological Society in Stockholm”)*. 2009. V. 131. P. 25–47.
- Zakharov Y.D., Dril S.I., Shigeta Y., Popov A.M., Baraboshkin A.M., Michailova I.A., Safronov P.P.* New aragonite ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr records of Mesozoic ammonoids and approach to the problem of N, O, C and Sr isotope cycles in the evolution of the Earth // *Sediment. Geol.* 2018a. V. 364. P. 1–13.
- Zakharov Y.D., Horacek M., Popov A.M., Bondarenko L.G.* Nitrogen and carbon isotope data of Olenekian to Anisian deposits from Kamenushka, South Primorye, Far-Eastern Russia and their palaeoenvironmental significance // *J. Earth Sci.* 2018b. V. 29. № 4. P. 837–853.
- Zhang G., Zhang X., Hu D., Li D., Algeo T., Farquhar J., Henderson C.V., Qin L., Shen D., Schoepfer S.D., Chen K., Shen Y.* Redox chemistry changes in the Panthalassic ocean linked to the end-Permian mass extinction and delayed Early Triassic biotic recover // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2017. V. 114. № 8. P. 1806–1810.

Рецензенты А.Б. Кузнецов, Б.Г. Покровский

Variations of Nitrogen Isotopic Composition in Clay Deposits of the Permian–Triassic Boundary Beds in the Verkhoyansk Region (Northeastern Asia) and Their Significance for Reconstruction of Marine Environments

Y. D. Zakharov^{a, #}, M. Horacek^b, and A. S. Biakov^{c, d}

^aFar Eastern Geological Institute, Russian Academy of Sciences (Far Eastern Branch), Vladivostok, Russia

^bInstitute of Lithospheric Research, Vienna University, Vienna, Austria

^cShilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute, Russian Academy of Sciences (Far Eastern Branch), Magadan, Russia

^dKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

[#]e-mail: yurizakh@mail.ru

First obtained N-isotope data on the Permian–Triassic boundary transition of the Verkhoyansk region and published materials on other regions of eastern Russia allow us to distinguish a number of N-isotope intervals of various ranks in the Permian–Triassic of eastern Russia. In addition to the well-known method of reconstructing the redox conditions of the marine environment from N-isotope data (in combination with data on elevated concentrations of redox-sensitive trace-metals), the possibility of using N-isotope data also to determine the direction of temperature changes in the marine environment is substantiated. It is assumed that N-isotope signals are primarily a reflection of events associated with denitrification and N₂ fixation, the main processes of the global nitrogen biogeochemical cycle (NBC). Deviations in the direction of increasing $\delta^{15}\text{N}$ values in the considered sections are associated with an increase in upwelling activity and the entry of cool deep waters enriched with a heavy N-isotope to the shelf area, opposite deviations with a slow down or cessation of inflow of cool deep waters. The N-isotope data obtained, in combination with published materials on O-isotope thermometry in the Tethys during Permian and Triassic times, indicate a very likely coincidence of the direction of temperature changes caused by both regional (upwelling) and global (climatic) events of that time. In this regard, the reconstructions of the marine environment that we conduct on the example of the Permian–Triassic sections of northeast Asia (Verkhoyansk, Kolyma–Omolon and South Primorye) appear legitimate, although they require additional confirmation on the material from other sections of the world. Problems associated with differences in the average $\delta^{15}\text{N}$ values in the Permian–Triassic sections of different provinces of the Boreal Superrealm, as well as different superrealms, are considered.

Keywords: Upper Permian, Lower Triassic, nitrogen isotopes, carbon isotopes, reconstruction of marine environments, northeastern Asia