

В О П Р О С Ы

ПАЛЕОБИОГЕОХИМИИ



1986

АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МИНИСТЕРСТВО ВЫШЕГО и СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫШЕГО и СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ордена ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени С. М. КИРОВА**

ВОПРОСЫ ПАЛЕОБИОГЕОХИМИИ
(Всесоюзный межвузовский тематический сборник)

БАКУ — 1986

ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ КИСЛОРОДА
И УГЛЕРОДА В КАЛЬЦИТЕ И АРАГОНИТЕ
ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ БЕЛЕМНИТОВ
ЗАПАДНОГО ТАЙМЫРА

Материал и методика. Изучен минералогический и изотопный состав 5 ростров белемнитов *Coniasites* sp. из конкреций туронских отложений Северо-Западного Таймыра. Массивная часть ростра у всех изученных образцов сложена характерным для ростров белемнитов темно-коричневым, полупрозрачным кальцитом, тогда как альвеолярная часть ростра состоит из менее плотного, светло-палевого, непрозрачного вещества.

Полное описание геологических условий нахождения конкреций дано в работе Р. В. Тейс, М. А. Киселевского и Д. П. Найдина (1978).

Определение минералогического состава отдельных частей ростра проводили методом рентгено-фазового анализа порошка на ДРОН-2. Спектрограмма с характерными пиками приведены на рис. 1.

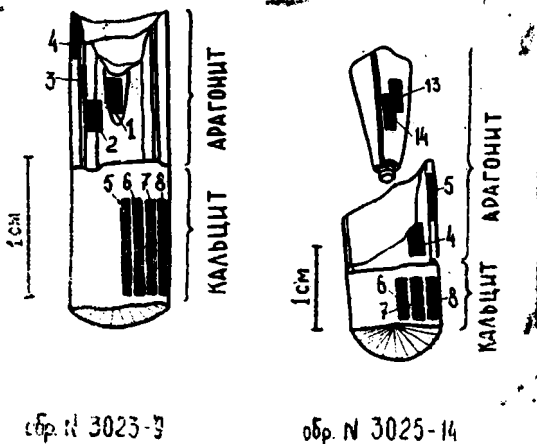


Рис. 1. Спектрограммы различных частей ростра. На спектрограмме вещества из альвеолярной части (А) фиксируются рефлексы серни кратных отражений от кристаллографических плоскостей с максимумом интенсивности, характерным для арагонита и из постальвеолярной части (Б) с максимумом, характерным для чистого кальцита. Образец № 3023-1, р. Пясина, Западный Таймыр; верхний мел.

Пробы для изотопного анализа отбирали с помощью бор-машины отдельно из альвеолярной и массивной частей роста. Для двух образцов удалось выполнить анализ последовательных серий проб, отобранных в соответствии с линиями нарастания роста (рис. 2).

Разложение карбонатных проб проводили в 100% ортофосфорной кислоте при 25° С. Изотопный состав получаемого CO₂ анализировали на масс-спектрограмме МИ-1201, оборудованном трехщелевым приемником ионов для одновременной регистрации δ¹⁸О и ε¹³С. Пробы карбоната не подвергали никакой термической обработке перед выделением CO₂. Все величины δ¹⁸О и δ¹³С выражены относительно международного стандарта РДВ.

Авторы выражают благодарность А. В. Игнатьеву (Дальневосточный геологический институт ДВНЦ АН СССР) за предоставление возможности выполнения изотопных анализов, Г. В. Чочия — за проведение минералогического анализа (кафедра горючих ископаемых МГУ).

Результаты. Данные рентгено-структурного анализа (рис. 1) показали, что альвеолярная часть роста у всех исследованных образцов сложена чистым арагонитом. Массивная часть роста состоит из кальцита.

* * *

Данные по изотопному составу кислорода и углерода различных частей ростров приведены в таблице 1. Там же приведены значения изотопного состава карбоната конкреций и кальцита, заполняющего камеры раковины аммоноидей, происходящих из тех же конкреций.

Арагонитовые и кальцитовые части ростров различаются по изотопному составу. Диапазоны вариаций δ¹⁸О и δ¹³С альвеолярных, арагонитовых частей ростров составили от -2,6 до -3,6‰ и от +2,8 до -8,3‰, соответственно. Для кальцита ростров значения δ¹⁸О колеблются от -2,5 до -3,4‰, тогда как значения δ¹³С более стабильны (+3,2 — +4,0‰) и не перекрываются со значениями δ¹³С для арагонитовых частей ростров.

Кальцит, заполняющий раковины аммоцитов, полупрозрачный, янтарного цвета, обеднен тяжелыми изотопами по сравнению с рострами белемнитов: δ¹⁸О составляет от -3,8 до -4,2‰; ε¹³С — от -18,8 до -19,7‰. Эти значения совпадают со значениями, приводимыми для карбонатного цемента самих конкреций (табл. 1).

Обсуждение. В предшествующих работах по изотопии карбонатов рассматриваемых туронских конкреций Таймыра

Таблица 1

Изотопный состав кислорода и углерода ростров белемнитов
и вторичного кальцита из верхнемеловых конкреций
Северо-Западного Таймыра

№ образца	№ пробы	Характеристика пробы	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Примечания
БЕЛЕМНИТЫ					
3023-9	1	арагонит	-3,3	0,0	данные авторов
	2	.	-2,9	1,3	
	3	.	-3,0	-2,4	
	4	.	-2,8	-3,2	
	5	кальцит	-2,6	+3,5	
	6	.	-2,5	+3,5	
	7	.	-2,6	+3,7	
	8	.	-2,6	+3,5	
3025-14	14	арагонит	-2,6	-0,1	
	13	.	-3,2	-0,3	
	4	.	-3,3	+2,8	
	5	.	-3,6	+1,2	
	6	кальцит	-2,7	+3,6	
	7	.	-2,9	+4,0	
3025-8	1	арагонит	-3,5	+1,7	
	2	кальцит	-2,9	+3,5	
3030-2	1	арагонит	-3,5	-1,0	
	2	кальцит	-2,9	+3,2	
3023-1	1	арагонит	-3,0	-8,3	
	2	кальцит	-2,7	+3,7	
ВТОРИЧНЫЙ КАЛЬЦИТ					
3025-14	2	кальцит, заполняю- щий камеры аммонитов	-4,2	-19,2	данные авторов
	3		-3,8	-19,7	
	12		-3,9	-18,8	
К 3025-12/1		внутренняя часть конкреции	-4,4	-18,1	(Тейс и др., 1978)
К 3025-2/1		.	-3,7	-31,8	
К 3025-3/2		.	-4,3	-18,4	
К 3023-9/1		.	-5,6	-20,5	

и содержащихся в них фоссилий (Тейс и др., 1978; Найдин и др., 1978) убедительно показано, что изотопный состав конкреций, в отличие от вмещающих пород, не претерпел изменений за счет привноса метеорных вод. Остатки минеральных скелетов разнообразных организмов, в том числе и арагонитов (раковины аммонитов, гастропод, внутренний слой раковин иноцерамов), имеют закономерно различный изотопный состав. Это свидетельствует об отсутствии вторичного перераспределения изотопов кислорода и углерода в ходе диагенеза или под действием метеорных вод. В противном случае следовало бы ожидать нивелировку различий в изотопном составе между фоссилиями, содержащимися в одной конкреции.

Вторичный кальцит, заполняющий раковины аммонитов, по-видимому, формировался одновременно с карбонатным цементом конкреции на ранних стадиях захоронения в осадке, причем основным источником карбонат-ионов служило разлагающееся органическое вещество, о чем свидетельствует значительно обедненный карбонат конкреций и вторичный кальцит изотопом $\delta^{13}\text{C}$, т. к. среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ органических тканей морских беспозвоночных составляет около -18% (Ray, 1981).

Мы предполагаем, что большинство арагонитовых скелетов, заключенных в конкрециях, сохранило свой первоначальный изотопный состав. Только аномально низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ некоторых образцов (например, арагонитовой части ростра белемнита № 3023-1) можно отнести на счет вторичного перераспределения изотопов между карбонатом конкреции и минералом скелета.

Изотопный состав кальцита ростров резко отличается от такового вторичного кальцита и карбонатного цемента конкреций особенно по $\delta^{13}\text{C}$. Это однозначно свидетельствует о том, что кальцит ростров сформировался до начала образования конкреций и до образования вторичного кальцитового заполнения камер у аммоноидей, т. е. до захоронения ростров в осадок.

Остается неясным, происходило ли образование кальцита ростра в результате секреторной деятельности мантии моллюска или оно есть результат небиогенной минерализации органического или частично арагонитового ростра уже после смерти животного, но до того, как образовался карбонат конкреций и кальцит вторичного заполнения.

Предполагается, что ростр белемнитов образовывался в раковинном мешке, т. е. являлся по положению внутренним скелетом. Имеющиеся немногочисленные данные по изотоп-

ному составу внутренних скелетов современных морских беспозвоночных свидетельствуют об обеднении слагающего их карбоната изотопом $\delta^{13}\text{C}$ по сравнению с равновесным кальцитом морского происхождения ($\delta^{13}\text{C} + 2\text{‰}$): скелет

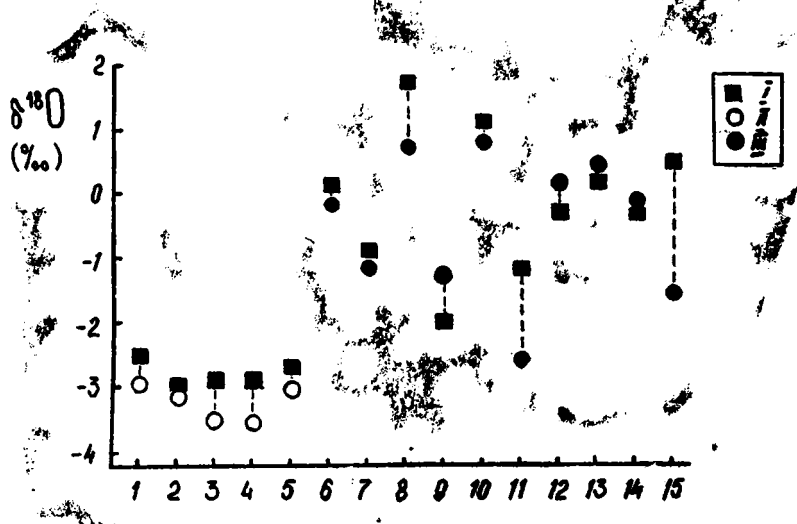


Рис. 2. Схема отбора проб карбоната ростров белемнитов для изотопного анализа.

каракатицы *Sepia* sp. обеднен на 5—7‰ (Wefer, 1983); спирула *Spirula* sp. (море Фиджи) имеет значение $\delta^{13}\text{C}$ фрагмокона — 1,0‰ (Захаров и др., 1984); у скрытопластинчатого хитона *Cryptochiton stelleri* из Японского моря пластинки панциря формируются под разросшимся перинотумом и имеют $\delta^{13}\text{C}$ — 6,5‰ (Княшко, 1983).

Арагонит альвеолярной части ростров белемнитов по значениям $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 1) близок к скелетам современных беспозвоночных с внутренней раковиной, тогда как величины $\delta^{13}\text{C}$ кальцита ростров попадают, как правило, в область положительных значений (рис. 4). К. Спэтом с соавторами (Spaeth et al., 1971), наряду с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$

арAGONитового фРАГМокОНА и ВЫСОКИМИ — кальцитОВОГО РОСТРА БЕЛЕМНИТА *Megateuthis giganteus* (байОССКИЙ ярус юры Западной Германии), отмечено прогрессирующее обеднение изотопами $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в арагоните септ фРАГМокОНА по мере их нарастания.

Таким образом, положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцита ростров белемнитов могли бы свидетельствовать о небиогенном образовании этого минерала. Однако, тенденции в различиях по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ между альвеолярной (арAGONитовой, в нашем случае) и массивной кальцитовой частями ростра белемнитов сохраняется и для тех видов белемнитов, у которых весь ростр сложен целиком кальцитом (рис. 3 и 4). Более низкие в целом значения $\delta^{18}\text{O}$ туронских белемнитов Таймыра (рис. 3) объясняются особенностями

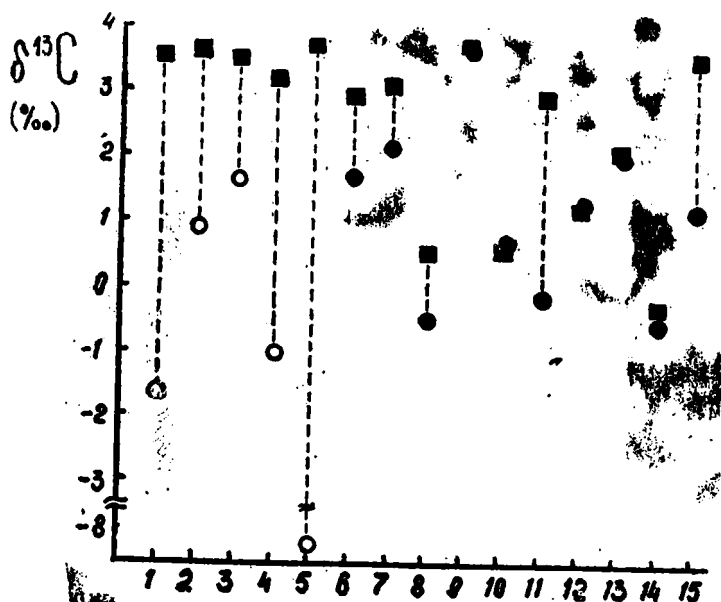


Рис. 3. Изотопный состав кислорода различных частей ростров белемнитов.

I — кальцитовая массивная часть ростра; II — арагонитовая альвеолярная часть ростра; III — кальцитовая альвеолярная часть ростра; 1–5 — *Oniasatax* sp., туронский ярус, Северо-Западный Таймыр; 6–11 — *Megateuthis giganteus*, байОССКИЙ ярус, Западная Германия; 12–13 — *Oxyteuthis brunsvicensis*, барремский ярус, Западная Германия; 14 — *Actinocamax mammillatus*, кампанский ярус, Западная Германия; 15 — *Belemnitella occidentalis*, маастрихтский ярус, Западная Германия; 6–15 — по данным Bracht et al., 1971.

изотопного состава вод позднемерловых морских бассейнов Сибири (Найдин, Тейс, 1977; Тейс и др., 1978). Если допустить небактериальную минерализацию роста белемнитов, то следует ожидать, что различные части кальцитового роста будут иметь одинаковый изотопный состав. Принимая же концепцию биогенного образования кальцита ростов белемнитов, следует объяснить положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцита.

Можно предполагать, что формирование как арагонита, так и кальцита ростов белемнитов *Coliasata* происходило биогенным путем, за счет секреторной деятельности мантии. В этой ситуации положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ каль-

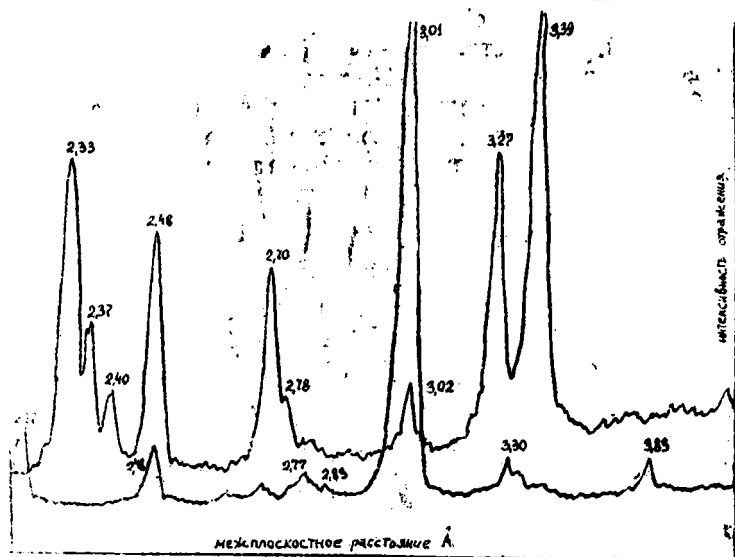


Рис. 4. Изотопный состав углерода различных частей ростов белемнитов.

цита ростов могут быть объяснены тем, что мантия, облекавшая массивную постальвеолярную часть роста, имела незначительную толщину и состояла практически из двух слоев эпителия. Поэтому транспорт бикарбонат-ионов из водной среды, обогащенные тяжелым изотопом углерода, могли достаточно свободно проникать в экстрапаллиальную жидкость раковинного мешка, где происходила секреция карбоната роста. Формирование альвеолярной части роста

и фрагмента происходило под покровом гораздо более сложно устроенных и более массивных мягких тканей, при большем участии в минерализации изотопически легкого метаболитического CO_2 , что вызывало обеднение слагающего их карбоната тяжелыми изотопами (рис. 3 и 4).

Выводы

1. Альвеолярная часть ростров *Gontacamax sp.* представлена арагонитом, постальвеолярная — кальцитом.

2. Обнаружено закономерное изменение в изотопном составе кислорода и углерода карбоната альвеолярной и постальвеолярной частей: альвеолярные части более обогащены легкими изотопами. Это совпадает с ранее опубликованными данными (Spaeth et al., 1971), где, однако, материал и альвеолярной, и постальвеолярной частей исследованных ростров был представлен кальцитом.

3. Обогащение постальвеолярных частей ростра тяжелыми изотопами, вероятно, обусловлено более легким транспортом бикарбонат ионов из внешней среды, что свидетельствует об отсутствии массивных мягких покровов, облекавших скелет в этой части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров Ю. Д., Игнатьев А. В., Худоложкин В. О. Стабильные изотопы кислорода и углерода раковин мел-палеогеновых беспозвоночных Сахалина.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1984, № 2, с. 24—33.

2. Княшко С. И. Особенности изотопного состава углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ карбоната раковин некоторых морских моллюсков.—В кн.: Моллюски (систематика, экология и закономерности распределения). Автореф. докл. VII Всес. совещ. по изуч. моллюсков. Сб. 7. Л., «Наука», 1983, с. 166—167.

3. Найдин Д. П., Тейс Р. В. Изотопный состав кислорода воды мезозойских морей Евразии.—Бюлл. Моск. обществ. испыт. прир., отд. геологии, т. 52, вып. 3, 1977, с. 5—11.

4. Найдин Д. П., Тейс Р. В., Киселевский М. А. Изотопы кислорода конкреций и заключенных в них органических карбонатов (верхний мел бассейна Пясины, Западный Таймыр).—Вест. Моск. ун-та, сер. геол., 1978, № 1, с. 22—33.

5. Тейс Р. В., Киселевский М. А., Найдин Д. П. Изотопный состав кислорода и углерода органических карбонатов и конкреций позднего мела Северо-Западной Сибири.—Геохимия, 1978, № 1, с. 111—118.

6. Rau G. H. 1981. Hydrothermal vent elam and ube norm $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: Further evidence of nonphotosynthetic foodsources.—Science, v. 213, N 45 5, p. 338—340.

7. Spaeth C., Hoefs J., Vetter U. 1971. Some aspects of isotopic composition of belemnites and related pale-

otemperatures.—Bull. Geol. Soc. Am., v. 82, № 11, p. 319—3150.

. Wefer G. 1983. Die Verteilung stabiler Sauerstoff— und Kohlenstoff-Isotope in Kalkschalen mariner Organismen— Grundlage einer isotopischen Palökologie. — Habilitationsschrift, Univ. Kiel, 157 S.