

УДК 564.581:56.01.2

НАЙДИН Д. П., БАРСКОВ И. С., КИЯШКО С. И.

**ПРИРОДА АРАГОНИТА И КАЛЬЦИТА РОСТРОВ
ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ БЕЛЕМНИТОВ ЗАПАДНОГО ТАЙМЫРА:
ДАННЫЕ ПО СОСТАВУ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА
И УГЛЕРОДА**

Определены изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в арагоните и кальците ростров белемнитов *Goniasatax* sp. из конкреций туронских отложений Западного Таймыра. Закономерные различия в изотопном составе между различными частями ростров и карбонатом конкреций могут свидетельствовать в пользу прижизненного состава массивного кальцита ростров белемнитов.

ВВЕДЕНИЕ

Данные по составу стабильных изотопов кислорода в кальцитовых рострах белемнитов до недавнего времени широко использовались для определения палеотемператур мезозойских морей [6, 8, 13 и др.]. Ставшие традиционными изотопные палеоэкологические исследования по белемнитам практически не проводятся в последние годы, что в большей степени обусловлено сомнениями в прижизненном происхождении массивного кальцита ростров [1, 2, 12], а следовательно, в сохранности первичной изотопной записи. Однако сам вопрос о прижизненном внутреннем строении и вещественном составе ростров белемнитов остается до сих пор открытым.

В настоящей работе изучен изотопный состав углерода и кислорода в уникальных по своей сохранности рострах белемнитов, отдельные части которых различаются по минеральному составу. Сравнительный подход к изучению изотопного состава карбонатных минералов фоссилий и вмещающих пород может дать ключ к пониманию особенностей процессов прижизненной биоминерализации и постседиментационных изменений вещества минеральных скелетов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Изучены пять фрагментов отдельных ростров¹ белемнитов *Goniasatax* sp. из конкреций туронских отложений Западного Таймыра. Полное описание геологических условий нахождения конкреций, а также остатков беспозвоночных, сохранившихся в конкрециях, опубликовано ранее в работе Р. В. Тейс, М. А. Киселевского и Д. П. Найдина [9]. Массивная часть ростра (*rostrum solidum*) у всех изученных образцов сложена обычным для белемнитовых ростров темно-коричневым полупрозрачным кальцитом. Альвеолярная часть (*rostrum cavum*) состоит из менее плотного, светло-палевого непрозрачного вещества, которое легко скалывается по слоям нарастания. Контакт этого вещества с массивным кальцитом дает резкую границу, поперечную к оси ростра.

Определение минералогического состава отдельных частей ростров проводили методом рентгенофазового анализа порошка на установке ДРОН-2.

Пробы карбоната из отдельных частей ростра отбирали с помощью зубного бора. На двух образцах удалось отобрать в соответствии с линия-

¹ Приведенные номера экземпляров — номера образцов из коллекции авторов (сборы Д. П. Найдина).

ми нарастания роста последовательные серии проб (рис. 1). CO_2 для масс-спектрометрии получали разложением карбонатных проб в 100%-ной ортофосфорной кислоте при температуре 25°C , причем пробы карбоната не подвергали никакой предварительной термической обработке. Соотношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ определяли на масс-спектрометре МИ-1201, оборудованном трехщелевым приемником ионов, в виде обще-

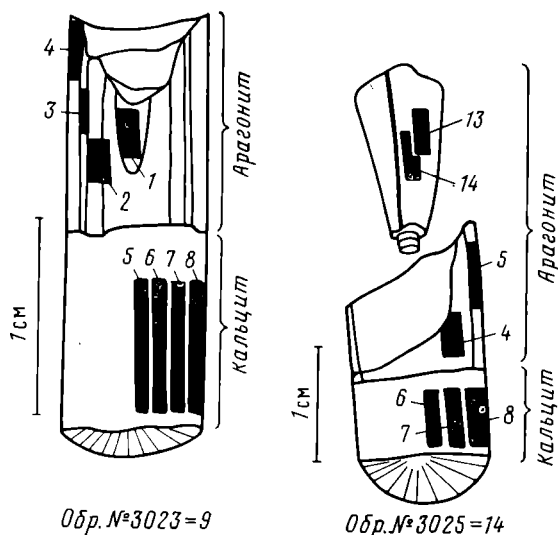


Рис. 1. Схема отбора проб карбоната ростов белемнитов для изотопного анализа. Цифрами обозначены номера проб

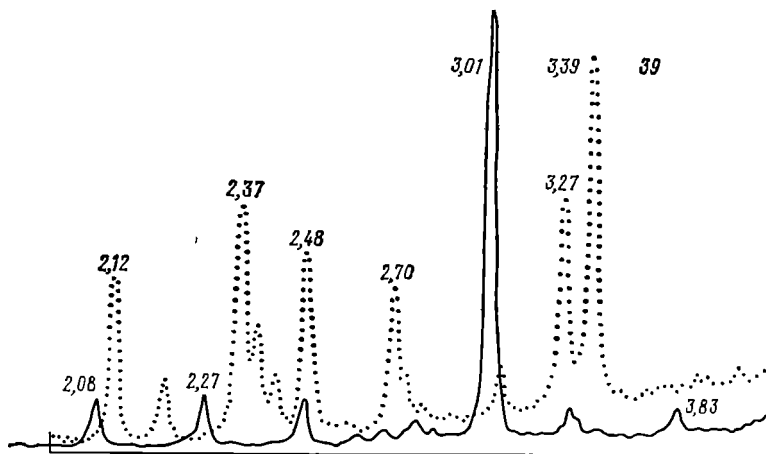


Рис. 2. Спектрограммы вещества альвеолярной (точки) и постальвеолярной части роста (сплошная линия). Цифрами отмечены характерные пики. Обр. № 3023-1

принятых величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно, с точностью лучше чем $\pm 0,2\%$. В тексте все значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ приведены относительно стандарта PDB.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные рентгеноструктурного анализа однозначно показали, что светло-палевое непрозрачное вещество, слагающее альвеолярную часть роста, представлено арагонитом у всех исследованных образцов. Мас-

Состав стабильных изотопов кислорода и углерода в рострах белемнитов и вторичном кальците из верхнемеловых конкреций Западного Таймыра

№ образца	№ пробы	Характеристика пробы	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Примечания
3023-9	1 *	Белемниты			Данные авторов
	2	Арагонит	-3,3	0,0	
	3	»	-2,9	-1,3	
	4	»	-3,0	-2,4	
	5	»	-2,8	-3,2	
	6	Кальцит	-2,6	+3,5	
	7	»	-2,5	+3,5	
	8	»	-2,6	+3,7	
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	
	8	»	-3,4	+3,2	
	3025-8	1	Арагонит	-3,5	
	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	
3025-14	2	Вторичный кальцит	-4,2	-19,2	
	3	Кальцит, заполняющий камеры раковин аммонитов	-3,8	-19,7	
	12	»	-3,9	-18,8	
3025-12/1		Карбонатный цемент внутренней части конкреции	-4,4	-18,1	По данным Тейс и др. [9]
3025-2/1		»	-3,7	-31,8	
3025-3/2		»	-4,3	-18,4	
3023-9/1		»	-5,6	-20,5	

* Номера проб соответствуют схеме на рис. 1

сивная часть ростра состоит из кальцита. Спектрограммы с характерными пиками приведены на рис. 2.

Результаты определений изотопного состава кислорода и углерода арагонитовых и кальцитовых частей ростров приведены в таблице. Там же даны значения изотопных соотношений для карбонатного цемента конкреций и кальцита, заполняющего камеры раковин аммоноидей, происходящих из тех же конкреций.

Массивные и альвеолярные части ростров имеют сходный изотопный состав кислорода, но резко различаются по содержанию изотопа ^{13}C . Диапазоны вариаций $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ арагонита альвеолярных частей ростров составили от -2,6 до -3,6‰ и от +2,8 до -8,3‰ соответственно. Для кальцита ростров значения $\delta^{18}\text{O}$ колеблются от -2,5 до -3,4‰, тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ более стабильны, от +3,2 до +4,0‰, и не перекрываются с диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ арагонита альвеолярных частей ростров.

Вторичный кальцит, заполняющий камеры раковин аммонитов, янтарного цвета, полупрозрачный, напоминающий по облику кальцит ростров, значительно обеднен тяжелыми изотопами ^{18}O и особенно ^{13}C по сравнению с рострами белемнитов: $\delta^{18}\text{O}$ составляет от -3,8 до -4,2‰, $\delta^{13}\text{C}$ — от -18,8 до -19,7‰. Эти значения полностью совпадают с диапазонами величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, определенных ранее [9] для карбонатного цемента конкреций, в которых найдены ростры белемнитов.

ОБСУЖДЕНИЕ

В предшествующих работах по изотопии карбонатов рассматриваемых туронских конкреций Западного Таймыра и содержащихся в них фоссилий [7, 8] убедительно показано, что изотопный состав конкреций, в отличие

от вмещающих конкреций песчаников, не претерпел изменений за счет обмена с метеорными водами. Заключенные в конкрециях скелетные остатки разнообразных организмов, в том числе и арагонитовые (раковины аммонитов, гастропод, перламутровый слой раковин иноцерамов), имеют закономерно различающийся изотопный состав. Этот факт свидетельствует об отсутствии вторичного перераспределения изотопов кислорода и углерода в первично минерализованных элементах скелета при диагенезе или под действием метеорных вод. В противном случае следовало бы ожидать нивелировку различий в изотопном составе между фосфилиями, содержащимися в одной конкреции.

Изотопный состав кислорода и углерода конкреций, из которых происходят изученные нами ростры, является характерным для меловых раннедиагенетических конкреций [10], которые формировались в осадке, не претерпевшем сколько-нибудь значительного уплотнения. Умеренные значения $\delta^{18}\text{O}$ цемента конкреций, попадающие в диапазон, свойственный морским карбонатам, указывают на незначительную глубину захоронения скелетных остатков в момент образования конкреций. Источником изотопически легкого углерода служил CO_2 поровых вод, являвшийся продуктом анаэробного разложения захороненного морского органического вещества с типичными значениями $\delta^{13}\text{C}$ около -20‰ [8].

Идентичность изотопного состава вторичного кальцита, заполняющего раковины, и состава карбонатного цемента конкреций свидетельствует о едином генезисе этих минеральных образований (таблица). На фоне существенного обеднения вторичного кальцита изотопом ^{13}C по сравнению с равновесными морскими карбонатами вторичные изменения прижизненного изотопного состава карбонатных скелетов беспозвоночных, заключенных в конкрециях, должны были бы приводить к уменьшению значений $\delta^{13}\text{C}$. Мы предполагаем, что большинство скелетов, в том числе и арагонитовые их части, сохранили свой первоначальный изотопный состав. Только аномально низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ некоторых образцов ($-8,3\text{‰}$ для арагонита ростра № 3023-1) можно было бы отнести на счет вторичного перераспределения изотопов между карбонатом конкреции и минералом скелета.

Кальцит ростров белемнитов, как и кальцит призматического паружного слоя раковин иноцерамов из тех же конкреций [9], показывает наиболее высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и резко отличается по этому показателю от вторичного кальцита заполнения и карбонатного цемента конкреции. Это может свидетельствовать о том, что кальцит ростров образовался в нормальной морской среде до начала формирования конкреций и вторичного кальцита заполнения, т. е. до захоронения ростров в осадок.

Предполагается, что ростр белемнитов образовывался в раковинном мешке, т. е. являлся по своему положению внутренним скелетом. Имеющиеся немногочисленные данные по изотопному составу внутренних раковин современных морских моллюсков свидетельствуют об обеднении слагающего их карбоната изотопом ^{13}C по сравнению с равновесным морским карбонатом ($\delta^{13}\text{C}$ около $+2,0\text{‰}$) в результате участия в процессе биоминерализации CO_2 метаболического генезиса: скелет каракатицы *Sepia* sp. обеднен на $5-7\text{‰}$ [14]; спирула *Spirula* sp. (море Фиджи) имеет значение $\delta^{13}\text{C}$ фрагмокона $-1,0\text{‰}$ [3]; пластинки панциря скрытопластинчатого хитона *Syrhiochiton stelleri* из Японского моря, формирующиеся под разросшимся перинотумом, имеют $\delta^{13}\text{C}$ $-6,5\text{‰}$ [5].

Арагонит альвеолярной части ростров изученных нами белемнитов по значениям $\delta^{13}\text{C}$ (таблица) близок к минералу скелетов современных моллюсков с внутренней раковиной. К. Спэтом с соавторами [12] также зарегистрированы низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в арагоните скелета (фрагмокон) белемнита *Megateuthis giganteus* (байосский ярус юры ФРГ) и отмечено закономерное обеднение тяжелыми изотопами арагонита септ фрагмокона по мере их нарастания.

Положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ массивного кальцита ростров характерны не только для изученных *Goniasatax* sp., но и для других юрских и меловых белемнитов [12] и могли бы свидетельствовать в пользу не-

биогенного происхождения этого минерального образования, в отличие от арагонита альвеолярной части ростра. Однако тенденция, отмеченная нами в различиях по $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ между альвеолярной (арагонитовой в нашем случае) и массивной частями ростров белемнитов, сохраняется и для тех видов белемнитов, у которых весь ростр сложен целиком кальцитом [12] (рис. 3, А, Б).

Из этого можно сделать вывод, что формирование как арагонита, так и кальцита ростров белемнитов *Goniasata* sp. происходило биогенным путем, за счет секреторной деятельности мантии. Мантия, облекавшая массивную постальвеолярную часть ростра, имела незначительную толщину и состояла практически из двух слоев эпителия, что допускало транспорт в экстрапаллиальную жидкость раковинного мешка, где происходила секреция карбоната ростра, бикарбонат-ионов из внешней водной

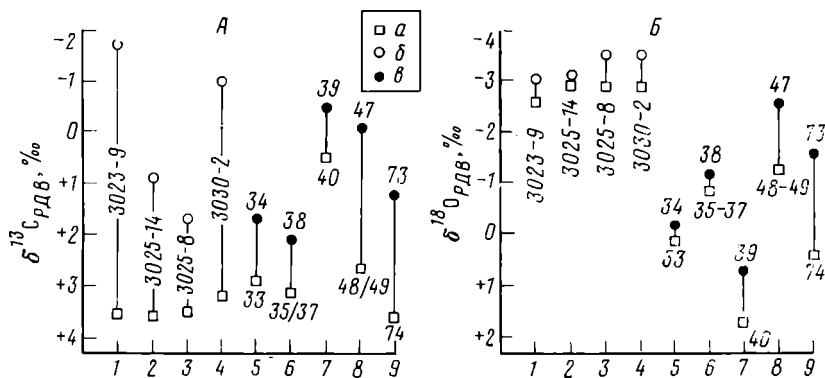


Рис. 3. Изотопный состав углерода (А) и кислорода (Б) различных частей ростров белемнитов: а — кальцитовая массивная часть ростра; б — арагонитовая альвеолярная часть ростра; в — кальцитовая альвеолярная часть ростра; 1—4 — *Goniasata* sp., туронский ярус, Таймыр; 5—8 — *Megateuthis giganteus*, байосский ярус, Западная Европа; 9 — *Belemnitella occidentalis*, маастрихтский ярус. Западная Европа; 5—9 — по данным [12] с указанием оригинальных номеров образцов. Более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ туронских белемнитов Таймыра объясняются особенностями изотопного состава вод мезозойских бассейнов Сибири [6, 9]

среды, обогащенных тяжелым изотопом углерода. Формирование альвеолярной части ростра и фрагмокона происходило под покровом гораздо более сложно устроенных и более массивных мягких тканей, поставлявших к месту минерализации больше изотопически легкого метаболического CO_2 , что вызывало обеднение скелетного карбоната тяжелыми изотопами (рис. 3).

Следует, однако, отметить, что возможна и иная интерпретация того, что кальцитовая часть ростра имеет промежуточные значения $\delta^{13}\text{C}$ между заведомо биогенным арагонитом ростров и вторичным кальцитовым заполнением камер белемнитов и кальцитом конкреций. Хорошо известно мнение о том, что ростры белемнитов, имеющие в ископаемом состоянии кальцитовый состав, состояли первично в значительной степени из органического вещества, лишь незначительно минерализованного по тонким слоям нарастания. Косвенные доводы в пользу этого основаны на наблюдениях над «смятыми» рострами и аналогиях с ростральными образованиями рецентных кальмаров *Moroteuthis* [4], а также на интерпретации особенностей микроструктуры ростра, состоящей из чередования первичных — пластинчатых (предположительно арагонитовых) обызвествленных слоев и призматических, трактуемых как вторичная минерализация первично органического субстрата [1] (см. также [11]).

При вторичной посмертной минерализации исходно органической части ростра легкий изотоп углерода из органического вещества мог утилизироваться наряду с изотопически тяжелым углеродом из окружающей среды. Как результат этого в кальците массивной части ростра показа-

тель $\delta^{13}\text{C}$ имеет усредненные значения между заведомо более легким биогенным арагонитом и заведомо более тяжелым вторичным кальцитом конкреций.

ВЫВОДЫ

1. Альвеолярная часть ростров белемнитов Гоніасамах представлена арагонитом, постальвеолярная — кальцитом.

2. Резкие различия изотопного состава углерода кальцитовой части ростра и заведомо вторичного кальцита конкреций может свидетельствовать о прижизненной секреции постальвеолярной части ростра в форме кальцита. Нельзя, однако, исключить, что уменьшение значения $\delta^{13}\text{C}$ в кальците ростра, в отличие от заведомо диагенетического кальцита, может быть связано с утилизацией изотопически легкого углерода из первичного органического вещества этой части ростра в процессе диагенетической кальцификации.

3. Обнаружено закономерное изменение в изотопном составе углерода и кислорода карбоната альвеолярной и массивной частей ростров белемнитов: альвеолярные части более обогащены легкими изотопами. Это совпадает с ранее опубликованными данными [11], где, однако, материал и альвеолярной, и массивной частей исследованных ростров был представлен кальцитом.

4. При принятии точки зрения о первично кальцитовом составе массивной части ростра его обогащение тяжелыми изотопами по сравнению с современными внутренне-раковинными моллюсками, вероятно, обусловлено более легким доступом к месту биоминерализации бикарбонат-ионов из внешней водной среды, нежели метаболического CO_2 , что свидетельствует о наличии весьма тонких мягких покровов, облекавших скелет в этой части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсков И. С. О строении ростра белемнитид // Палеонтол. журн. 1970. № 4. С. 110—112.
2. Барсков И. С. Микроструктура слоев скелета сепии и спирузы и их сопоставление с слоями раковины других моллюсков // Палеонтол. журн. 1973. № 3. С. 3—13.
3. Захаров Ю. Д., Игнатев 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.
4. Кабанов Г. К. Скелет белемнитид. М.: Наука, 1967. 100 с.
5. Кияшко С. И. Особенности изотопного состава углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) карбоната раковин некоторых морских моллюсков // Моллюски (систематика, экология и закономерности распределения). Сб. 7. Л.: Наука, 1983. С. 166—167.
6. Найдин Д. П., Тейс Р. В. Изотопный состав кислорода воды мезозойских морей Евразии // Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол. 1977. Т. 52. Вып. 3. С. 5—11.
7. Найдин Д. П., Тейс Р. В., Киселевский М. А. Изотопы кислорода конкреций и заключенных в них органогенных карбонатов (верхний мел бассейна Пясины, Западный Таймыр) // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1978. № 1. С. 22—33.
8. Тейс Р. В., Найдин Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. М.: Наука, 1973. 255 с.
9. Тейс Р. В., Киселевский М. А., Найдин Д. П. Изотопный состав кислорода и углерода органогенных карбонатов и конкреций позднего мела Северо-Западной Сибири // Геохимия. 1978. № 1. С. 111—118.
10. Hudson J. D. Stable isotopes and limestone lithification // J. Geol. Soc. London. 1977. V. 133. Pt 6. P. 637—660.
11. Spaeth C. Aragonitische und calcitische Primärstrukturen im Schalenbau eines Belemniten aus der englischen Unterkreide // Paläontol. Z. 1970. B. 45. № 1/2. S. 33—40.
12. Spaeth C., Hoefs J., Vetter U. Some aspects of isotopic composition of belemnites and related paleotemperatures // Bull. Geol. Soc. America. 1971. V. 82. № 11. P. 3139—3150.
13. Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the south-eastern United States // Bull. Geol. Soc. America. 1951. V. 62. № 4. P. 399—416.
14. Wefer G. Die Verteilung stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in Kalkschalen mariner Organismen — Grundlage einer isotopischen Palökologie. Kiel: Univ. Habilitationsschrift, 1983. 151 S.

Московский государственный университет

Поступила в редакцию
27.XI.1986

Институт биологии моря
Владивосток