НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА РАКОВИН ЮРСКИХ АММОНИТОВ (КОСТРОМСКОЕ ПОВОЛЖЬЕ)

О. С. Ветошкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

vetoshkina@geo.komisc.ru

Рассматриваются причины, оказывающие влияние на результаты определения изотопного состава кислорода и углерода карбонатных раковин аммонитов, с учетом того, что они оставались открытыми для постседиментационных процессов. Объектом изучения стали раковины родов *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* из отложений, вскрывающихся на правом берегу р. Унжи, у г. Макарьева (Костромская обл.). Наиболее вероятная причина отличия значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ раковин аммонитов от одновозрастных ростров белемнитов, кроме минеральной принадлежности (кальцит, арагонит), связана с присутствием в составе даже «чистых» раковин кальцита аутигенного происхождения. Показатель изотопного состава карбонатов, как правило, определяется не только характером и происхождением веществ, послуживших их источником, но также фракционированием изотопов в различных процессах при их формировании. Не исключено, что многоступенчатая сульфатредукция представляет собой процесс, который может производить изменение изотопных показателей карбоната раковин.

Ключевые слова: аммониты, кальцит, изотопный состав, сульфатредукция.

NEW DATA ON ISOTOPE COMPOSITION OF CARBON AND OXYGEN OF JURASSIC AMMONITE SHELLS (KOSTROMA VOLGA REGION)

O. S. Vetoshkina

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We have studied conditions influencing the results of the isotopic composition analysis of oxygen and carbon of carbonate skeletons of fossil ammonites, taking into account that they had been open for post-sedimentation processes. The object of study was shells of *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* ammonites from outcrops on the right bank of the Unzhi River, near the city of Makaryev of Kostroma Region. The most probable reason for the difference in $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values of ammonite shells from coeval belemnites, except for mineral affinity (calcite, aragonite), was the presence of «pure» authigenic calcite shells. The indicator of the isotopic composition of carbonates was determined not only by the nature and origin of source substances, but also by the fractionation of the isotopes in various processes during their formation. We supposed that the multistage sulfate reduction could have changed isotopic characteristics of the carbonate of the shells.

Keywords: ammonites, calcite, isotope composition, sulfate reduction.

Введение

Реконструкции, основанные на вариациях изотопов кислорода и углерода в биогенном карбонате, привлекают устойчивое внимание исследователей с середины прошлого столетия [11]. Эти показатели крайне важны для характеристики палеоклимата, палеогеографии Земли. Измерение соотношения стабильных изотопов кислорода в биогенном карбонате, например, позволяет говорить о количественных показателях тепла. Но большинство этих работ для юрского и мелового периодов проведены по рострам белемнитов [7, 13]. При интерпретации результатов изотопных исследований карбонатных палеонтологических объектов необходимо учитывать образ жизни и условия обитания организмов, минеральный состав скелета, а также особенности процессов их захоронения и консервации в осадке. Фоссилизация по-разному влияла на ископаемый материал. Раковины аммонитов, в отличие от белемнитов, оставались более открытыми для постседиментационных процессов, нередко приводивших к изменению их химического, минерального и изотопного составов.

Цель работы — рассмотреть причины, оказывающие влияние на результаты определения изотопного состава кислорода и углерода карбонатных раковин аммонитов и возможность их использования в изотопных исследованиях, которые оказываются полезными в стратиграфии и стали важным инстру-

ментом для палеоэкологических, палеоклиматических (геотермометрия) и палеогеографических реконструкций.

Методы и подходы

Объектом изучения стали раковины аммонитов родов *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* из отложений, вскрывающихся на правом берегу р. Унжи, у г. Макарьева (Костромская обл.). Здесь на дневную поверхность выходят отложения средней и верхней юры, от нижнего келловоя до нижнего кимериджа включительно [12]. Толща, представленная серыми известковыми глинами и битуминозными сланцами, включающая горизонт, высокообогащенный ОВ, детально охарактеризована нами в ранее опубликованной работе [1].

Один фрагмент стенки раковины аммонитов перетирался для проведения рентгеноструктурного и химического анализов. Другой фрагмент использовался для изучения внутреннего строения на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN. Образцы, предназначенные для наблюдения в СЭМ, предварительно готовились. Отобранные фрагменты стенок раковин погружались в эпоксидную смолу, затем шлифовывались и отполировывались. Далее шлифовка напылялась в вакуумном напылителе углеродной пленкой. Образцы помещались в СЭМ и рассматривались разные участки стенки раковин.

Измерение содержания химических элементов выполнено электронным микронным анализом и РФА. Минеральная принадлежность ископаемых остатков определялась рентгеновским дифракционным анализом (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 Cu-анод, ток — 30 мА, напряжение — 30 кВ, фильтр Ni, шаг сканирования 2θ — 0.05, скорость съемки — 1 гр./мин). Определение отношения изотопов кислорода и углерода органических карбонатов основано на выделении CO_2 из образца при взаимодействии с 100%-й фосфорной кислотой с использованием масс-спектрометра DELTA V Advantage (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) и устройства пробоподготовки GasBench II в непрерывном потоке гелия (continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS). Величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ представлены относительно международного стандарта V-PDB. Воспроизводимость величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ не хуже ± 0.2 ‰. Все исследования выполнены на базе ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН. Полученные результаты исследований приведены в таблице.

Результаты и обсуждения

По данным рентгеноструктурного анализа, все остатки раковин аммонитов имеют преимущественно арагонитовый состав. Результаты химических анализов выявили, что раковины родов *Perisphinctes* и *Dichotomoceras* из слоя битуминозных глин (оксфордский ярус) практически не содержат примеси Fe и Mn (таблица), а значит, характеризуются хорошей сохранностью.

Микроскопические исследования также показали, что остатки аммонитов сохранили первичное строение и не претерпели значительных постседиментационных изменений. На СЭМ-изображении поперечного среза стенок раковин наблюдается слоистая структура (рис. 1).

Видны тонкие пластинки перламутрового вещества. Существенная пористость стенок также отражает хорошо сохранившийся ископаемый материал. Тем не менее обращает на себя внимание, что даже эти «чистые» раковины включают вторичный кальцит, который заполняет пустоты или залечивает трещины (рис. 2).

Данные химического анализа (таблица) других раковин родов *Cardioceras*, *Ringsteadia*, *Eurasenia*, отобранных из слоев, залегающих ниже битуминозных глин, свидетельствуют о присутствии относительно высокого содержания Fe в составе основного вещества. На их СЭМ-изображении наблюдаются впадины, сформированные в результате растворения карбоната. В этих образцах присутствуют пирит, барит, аутигенные силикатные (рис. 3, а) и фосфатные образования (рис. 3, б).

Высокое содержание Fe в раковинах аммонитов связано с присутствием пирита, как неоднократно ука-

Рис. 1. Фрагмент стенки раковины аммонита *Perisphinctes* хорошей сохранности. Слоистое строение. СЭМ

Pic. 1. The fragment of the shell wall of the Ammonite *Perisphinctes* good state of preservation. Layered structure. SEM

Рис. 2. Новообразованный кальцит, заполняющий трещины в стенке раковины аммонита. СЭМ. Режим упругоотраженных электронов

Pic. 2. Newly formed calcite that fills cracks in the wall of the Ammonite shell. SEM. Mode of elastically reflected electrons

зывали ранее [3, 4]. Пирит чаще всего заполняет пустоты (рис. 4).

Он представлен единичными зернами размером до 8 мкм и агрегатами, среди которых существенную роль играют фрамбоиды (рис. 5, а). Фрамбоидные формы представляют собой неплотные шаровидные скопления мельчайших кристаллов пирита размером не более 2 мкм (рис. 5, б), приблизительно равные по форме и размеру в пределах одного фрамбоида. Диаметр отдельных фрамбоидов колеблется от менее 6 до 10 мкм. Иногда отмечаются окисленные формы пирита, сложенные гидроксидами железа.

Диапазон величин $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного вещества (арагонита) остатков раковин составляет $-2.2 \div 1.8$ ‰ (см. таблицу). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в них варьируют от 2.6 до 4.4 ‰. Данные изотопного анализа почти всех остатков раковин аммонитов показали относительно высокие величины $\delta^{13}\text{C}$ и низкие $\delta^{18}\text{O}$ (что соответствует

Изотопный и химический состав раковин аммонитов
Isotope and chemical composition of ammonite shells

№ п/п	Обозначение образца Sample	Название раковины Shell name	Fe_2O_3 , %	MnO , %	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Основная минеральная фаза Main mineral phase
1	М-1-1-09	<i>Perisphinctes</i>	0.0	0.0	4.4	-2.2	арагонит / aragonite
2	М-2-4-09	<i>Perisphinctes</i>	0.0	0.0	3.6	-0.65	арагонит / aragonite
3	М-2-5-09	<i>Dichotomoceras</i>	0.0	0.0	3.8	-1.05	арагонит / aragonite
4	М-16-12-1-09	<i>Cardioceras</i>	0.34	0.0	3.6	1.8	арагонит / aragonite
5	М-16-3-1-09	<i>Ringsteadia</i>	0.30	0.0	3.3	-2.1	арагонит / aragonite
6	М-16-20-2-09	<i>Eurasenia</i>	0.29	0.0	2.6	-1.5	арагонит / aragonite

Рис. 3. Аутигенные минеральные образования в раковине аммонита: а — силикатные, б — фосфатные. СЭМ

Pic. 3. Autigenic mineral formations in the Ammonite shell: a — silicate, b — phosphate. SEM

довольно высоким расчетным температурам) по сравнению с одновозрастными белемнитами [1]. Явным исключением является единственная раковина, имеющая сравнительно высокую величину $\delta^{18}\text{O}$ (1.8 ‰).

Наиболее вероятной причиной отклонения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ раковин аммонитов от белемнитов, кроме минеральной принадлежности (кальцит, арагонит), является присутствие в составе раковин кальцита аутигенного (постседиментационного) происхождения.

Разложение органического вещества в обстановках восстановления, как правило, является причиной понижения величин не только $\delta^{13}\text{C}$, но и $\delta^{18}\text{O}$ [2]. Как было показано ранее [1], биогенные карбонаты из отложений, обогащенных $\text{C}_{\text{орг}}$, могут в итоге характеризоваться низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, и $\delta^{18}\text{O}$ благодаря разложению ОВ при восстановительных условиях. Так, карбонаты из битуминозных сланцев в этом же разрезе характеризуются наиболее низкой величиной $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ –5.1 ‰. Таким образом, прослеживается связь между отрицательными экскурсами изотопного состава углерода и кислорода и накоплением битуминозных сланцев, обогащенных органическим веществом. Ранее при интерпретации подобных результатов изотопных определений углерода и кислорода в карбонатах даже предполагали метеорную природу раствора, из которого они сформировались, поскольку в морских осадках может происходить смешивание морских и метеорных вод [9]. Кроме того, источником относительно легкого кислорода могли быть ионы сульфата. Величина $\delta^{18}\text{O}$ в морских сульфатных ионах постоянна и составляет примерно +9.7 ‰ [8].

В природных условиях, как правило, показатель изотопного состава аутигенного карбоната есть суммарный результат разных процессов. Изотопный состав карбонатов определяется не только характером и происхождением веществ, послуживших их источни-

Рис. 4. Пирит в раковине аммонита. Скопления пирита, заполняющего пустоты. СЭМ

Pic. 4. Pyrite in the ammonite shell. Clusters of pyrite filling the void. SEM

Рис. 5. Фрамбониды пирита в стенке раковины аммонита: а — общий вид скоплений фрамбонидов, б — неплотно упакованные микрокристаллы в фрамбоидах. СЭМ

Pic. 5. Framboidal pyrite in the wall of the shell of the Ammonite. a — general view of the clusters of framboids, b — not tightly packed microcrystals in framboids. SEM

ком, но и фракционированием изотопов в различных процессах при их формировании [6].

Похоже, что аутигенное образование пирита, в том числе и фрамбонидного, в наших образцах происходило в местах разложения органики. Известно, что пирит является продуктом различных реакций, включая бактериальное восстановление сульфата [5, 10, 14]. Процесс восстановления сульфатных ионов до сероводорода под воздействием сульфатредуцирующих бактерий (сульфатредукция) в отсутствие кислорода и в присутствии органических веществ идет по схеме: $2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{HCO}_3^-$ и сопровождается подщелачиванием поровых растворов [10]. Органическое вещество, расходуемое при этом, превращается в окисленные органические соединения, свободную CO_2 и карбонаты. При развитом процессе сульфатредукции в поровых водах, пропитывающих осадок, могут присутствовать также последовательно сформированные сульфиты, полиитионаты, тиосуль-

фаты, свободный сероводород. Ллойд [8] показал, что в процессе сульфатредукции происходит преимущественное (на 4.5 % больше) поглощение ^{16}O сульфатредуцирующими бактериями.

Необходимо более детальное экспериментальное исследование, но предположительное объяснение дополнительного изменения изотопного состава кислорода и углерода карбоната в раковинах — формирование новообразованного карбоната при многоступенчатой сульфатредукции. Не исключено, что данное явление представляет собой процесс, который также может производить изменение изотопных показателей карбонатов, например повышать изотопные показатели углерода (за счет удаления легкого изотопа с CO_2) и понижать изотопные показатели кислорода (за счет многоэтапности процесса сульфатредукции).

Выводы

Процесс фоссилизации происходит под влиянием многочисленных факторов, ответственных за изменения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ раковин. Необходимо учитывать, что раковины аммонитов по захоронению в донном осадке оставались открытыми для постседиментационных процессов. Даже при отсутствии Fe и Mn (критерий сохранности) наблюдается присутствие новообразованного карбоната. Изученные раковины аммонитов характеризуются относительно низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, что иногда отражает, в числе прочих, влияние эффекта фракционирования при формировании вторичных карбонатов в процессе многоступенчатой бактериальной сульфатредукции.

Автор выражает благодарность В. В. Митте за определение ископаемых, а С. В. Лыжову и Л. А. Сельковой — за помощь в экспедиционных работах.

Литература

1. Ветoshкина О. С., Лыжов С. В. Реконструкция палеофаций в оксфорде по изотопным данным (на примере обнажения Макарьев-Южный) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 9. С. 29–33.
2. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов углерода. М.: Наука, 1981.
3. Каткова В. И., Лыжов С. В., Филиппов В. Н. Состав и структура ископаемых аммонитов (*Cadoceras elatmae*) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2008. № 10. С. 6–8.
4. Каткова В. И., Голубева И. И., Бондаренко Е. В. Аллотигенная и аутигенная минерализация в юрских аммонитах // Юшкинские чтения: Матер-лы минерал. семинара с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 202.
5. Кизильштейн Л. Я. Как возникают окаменелости // Химия и жизнь. 2003. № 3. С. 30–35.
6. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
7. Тейс Р. В., Найдин Д. П., Сакс В. Н. Определение позднеюрских и раннемеловых палеотемператур по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов // Мезозойские морские фауны Севера и Дальнего Востока СССР и их стратиграфическое значение / Под ред. В. Н. Сакса. М.: Наука, 1968. С. 51–71.
8. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
9. Хёфс Р. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1986.
10. Berner R. A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Phil. Trans. R. Soc. London, 1985. A315:25–3
11. Bowen R. Palaeotemperature analysis of Belemnoida and Jurassic palaeoclimatology // J. Geol., 1961, v. 69, p. 309–320.
12. Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., Olfieriev A., Zakharov V. Le Jurassique supérieur du bassin de la Volga: biostratigraphie des faunes d'ammonites et corrélations avec les zonations standards européennes // C. R. Acad. Sci., 326, 1998. P. 633–640.
13. Podlaha O. G., Mutterlose J., Veizer J. Preservation of ^{18}O and ^{13}C in belemnite rostra from the Jurassic, Cretaceous successions // Amer. J. Sci., 1998, v. 298, p. 324–347.
14. Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. Am. J. Sci., 1982. 282:1244–1263.

References

1. Vetoshkina O. S., Liyurov S. V. *Rekonstrukciya paleofacii v oksforde po izotopnim dannim na primere obnageniya Makar'ev-yujnii* (Reconstruction of paleofaces in Oxford by isotopic data (for example, Makar-South outcrop). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, No. 9, pp. 29–33
2. Galimov E. M. *Priroda biologicheskogo frakcionirovaniya izotopov ugleroda* (Nature of biological fractionation of carbon isotopes). Moscow: Nauka, 1981.
3. Katkova V. I., Liyurov S. V., Filippov V. N. *Sostav i struktura iskopaemih ammonitov (Cadoceras elatmae)* (The composition and structure of fossil Ammonites (*Cadoceras elatmae*)). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2008, No. 10, pp. 6–8
4. Katkova V. I., Golubeva I. I., Bondarenko E. V. *Allotigen-naya i autigen-naya mineralizatsiya v yurskih ammonitah* (Allogenic and autigenic mineralization in Jurassic Ammonites). Proceedings of seminar «Yushkin Readings». Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, pp. 202
5. Kizilshstein L. Ya. *Kak voznikayut okamenelosti* (How fossils occur). Himiya I jizn. 2003, No. 3, pp. 30–35
6. Silaev V. I., Hazov A. F. *Izotopnoe disproporcionirovanie karbonatnogo ugleroda v processah gipergenno-ekzogennoi peregrup-pirovki veshstva zemnoi kori* (Isotopic disproportion of carbonate carbon in the processes of hypergenic-exogenous rearrangement of the earth's crust). Syktyvkar: Geoprint, 2003, 41 pp.
7. Teis R. V., Naidin D. P., Saks V. N. *Opredelenie pozdneyur-skih i rannemelovih paleotemperatur po izotopnomu sostavu kisloroda v rostrakh belemnitov. Mezozoiskie morskije fauni Severa i Dal'nego Vostoka SSSR i ih strategicheskoe znachenie* (Determination of late Jurassic and early Cretaceous paleotemperatures from the isotopic composition of oxygen in rostrakh belemnites. The Mesozoic marine fauna of the North and Far East of the USSR and their stratigraphic significance). Ed. V. N. Saks. Moscow: Nauka, 1968, pp. 51–71.
8. For G. *Osnovi izotopnoi geologii* (Fundamentals of isotope geology). Moscow: Mir, 1989, 590 pp.
9. Hefs R. *Geohimiya stabilnih izotopov* (Geochemistry of stable isotopes), 1986.
10. Berner R. A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Phil. Trans. R. Soc. London, 1985. A315:25–3
11. Bowen R. Palaeotemperature analysis of Belemnoida and Jurassic palaeoclimatology. J. Geol., 1961, v. 69, p. 309–320.
12. Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., Olfieriev A., Zakharov V. Le Jurassique supérieur du bassin de la Volga: biostratigraphie des faunes d'ammonites et corrélations avec les zonations standards européennes. C. R. Acad. Sci., 326, 1998, pp. 633–640.
13. Podlaha O. G., Mutterlose J., Veizer J. Preservation of ^{18}O and ^{13}C in belemnite rostra from the Jurassic, Cretaceous successions. Amer. J. Sci., 1998, v. 298, pp. 324–347.
14. Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. Am. J. Sci., 1982, 282:1244–1263.