

Д.П.Найдин, Р.В.Тейс , 1973

"Комплексн.исслед. природы
океана", вып.4.Изд-во МГУ,
1973

РОЛЬ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОСТЕЙ ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУР И ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР

Накапливаемый скелетными образованиями морских беспозвоночных карбонат кальция принадлежит в основном к двум полиморфным разностям, отличающимся друг от друга кристаллической структурой: арагониту ромбической сингонии и кальциту тригональной сингонии.

В последние годы развиваются различные методы (химико-аналитические, минералогические, изотопные и другие) изучения органогенных карбонатов (как современных, так и ископаемых) с целью решения широкого спектра вопросов: от выявления стадий развития и возраста беспозвоночных животных до определения палеотемператур и положения критической глубины накопления CaCO_3 в бассейнах прошлых геологических эпох.

Возникает вопрос: а как сказывается минеральная форма карбоната кальция на получаемых результатах? В настоящей статье кратко освещена роль формы органогенного карбоната при определении температур и палеотемператур.

МИНЕРАЛЬНАЯ ФОРМА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРА

Скелеты беспозвоночных (раковины моллюсков, пластинки усоногих, панцирь, иглы и другие части скелета морских ежей, трубки серпулид и т. д.) сложены либо арагонитом, либо кальцитом, либо смесью этих двух минералов. Установлено, что раковины брахиопод, скелеты иглокожих и губок — только кальцитовые; скелеты кишечнополостных либо арагонитовые, либо кальцитовые; раковинки планктонных фораминифер — кальцитовые, а бентосных — сложены высокомагнезиальным кальцитом или арагонитом (Chave, 1954). Скелеты мшанок могут быть кальцитовыми, арагонитовыми или смешанного состава (Schopf, Manheim, 1967). Скелетные карбонаты моллюсков — арагонит и кальцит. Скелетные карбонаты современных головоногих моллюсков — раковины кораблика и спинулы, сепион каракатицы — представлены арагонитом. Лишь раковина, образуемая самкой *Argonauta* для вынашивания яиц, сложена кальцитом. Скелетные остатки ископаемых головоногих — в основном арагонитовые, но у ряда представителей класса некоторые части скелета были кальцитовыми. У мезозойских наутилоидей раковина арагонитовая, а ринхолиты кальцитовые, у аммоноидей раковина арагонитовая, а аптихи кальцитовые, у белемнитов ростр у большинства форм кальцитовый, а фрагмон и проостракум — арагонитовые (Prenant, 1927; Hall, Kennedy, 1967).

В раковинах двустворчатых моллюсков CaCO_3 представлен либо только арагонитом, либо почти только кальцитом, либо одновременно могут присутствовать как арагонит, так и кальцит. Та или другая форма карбоната связывается с определенным элементом структуры раковины двустворок. Распространены раковины, состоящие из двух слоев: внешнего (эктостракума, его часто называют призматическим слоем) и внутреннего (эндостракума; в литературе он обычно называется перламутровым слоем). Бывают и более сложно построенные раковины. У многих двустворок (например, у устриц, пектинид и других) почти вся раковина кальцитовая, но связка непременно арагонитовая; арагонитом сложены также участки прикрепления мускулов (миостракум). В обычно двуслойной раковине мидии эктостракум, как правило, кальцитовый, а эндостракум арагонитовый. Достаточно обычны чисто арагонитовые раковины.

Таким образом, совершенно очевидна зависимость минеральной формы аккумулируемого организмами CaCO_3 от их систематического положения. В частности, у двустворок генетический контроль минералогии раковины прослеживается для надсемейств и более низких таксонов, т. е. скелетная форма карбоната является показателем систематического положения (Kennedy et al., 1969). На этом общем первичном фоне распределения полиморфных разновидностей CaCO_3 действуют другие факторы, существенно меняющие отношение арагонит/кальцит у представителей рода и даже вида. Такими факторами прежде всего являются факторы внешней среды: температура и соленость. Литература, посвященная проблеме отношения арагонит/кальцит, достаточно обширна.

Лоуенштамом (Lowensatan, 1954) и Доддом (Dodd, 1963, 1964, 1965) было показано, что одним из основных факторов, определяющим величину отношения арагонит/кальцит в скелетах ряда организмов (в частности, в раковинах мидий), является температура: при более высокой температуре это отношение больше, чем при более низкой. Васковиак (Waskowiak, 1962) обнаружил, что у мидий, обитающих в теплых водах, хорошо развит арагонитовый перламутровый слой, а кальцитовый призматический слой редуцирован. Наиболее резко выражен температурный эффект на раковинах (современных и плейстоценовых) *Mytilus californianus* тихоокеанского побережья Северной Америки (работы Додда). У этой формы имеется три слоя: внешний призматический кальцитовый, арагонитовый перламутровый и внутренний призматический кальцитовый; при повышении температуры полно развивается перламутровый слой и сокращается вплоть до полного исчезновения при соответствующих высоких значениях температуры внутренний кальцитовый призматический слой. Таким образом можно разработать шкалу определения температур по степени развития этих слоев.

Совсем неверно ожидать, что всегда и всюду в холодных условиях раковины должны быть кальцитовыми, а в теплых усло-

виях — непременно арагонитовыми. Так, на севере Охотского моря (севернее 60° с. ш.) в холодных водах достаточно обычны арагонитовые раковины двустворок (*Macoma baltica* L., *Clinocardium californiense* Deshayes, *Venericardia* sp.).

Мы, как и Кеннеди и его соавторы (Kennedy et al., 1969), полагаем, что генетический контроль минерального состава раковин двустворок является первичным и основным. Что же касается контроля среды (и в том числе температурного контроля), то он имеет второстепенное значение и проявляется лишь у немногих видов, у которых, следовательно, отношение арагонит/кальцит имеет температурную (и соответственно палеотемпературную) значимость.

МИНЕРАЛЬНАЯ ФОРМА КАРБОНАТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР (ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР) ПО ОТНОШЕНИЮ Ca/Mg

Известно, что магнизиальность карбонатов возрастает с уменьшением географической широты, т. е. с повышением температуры воды (Clarke, Wheeler, 1922; Chave, 1954; Fairbridge, 1964; Виноградов, 1937 и др.).

Т. С. Берлин и А. В. Хабаков (1966, 1968а, б; 1970) разработали химико-аналитический метод качественной оценки температур и палеотемператур по магнизиальности карбонатных скелетов беспозвоночных. Порядок концентраций магния в органогенных карбонатах допускает применение химических методов для определения этих концентраций. Разработана шкала для пересчета индексов магнизиальности на эквивалентные значения температуры (30 индексов соответствуют изменению T на 2°). Метод привлекает своей простотой. Проведение исследования не требует специального дорогого оборудования; можно проводить массовые серийные определения отношения Ca/Mg. Метод может дать не только качественную характеристику, но и предварительные количественные оценки температур или палеотемператур.

По наблюдениям Т. С. Берлин и А. В. Хабакова (1970), раковины современных и четвертичных двустворчатых моллюсков, состоящие почти целиком из кальцита, лучше сохраняют первичные концентрации Mg, эквивалентные реальным температурам по сравнению с арагонитовыми раковинами. Раковины двустворок и другие скелетные образования арагонитового состава нередко дают значительный разброс получаемых цифр или обнаруживают более низкие рассчитанные температуры по сравнению с действительными средними температурами среды обитания. Упомянутые авторы приходят к выводу о том, что раковины моллюсков, сложенные существенно кальцитом, более надежны для определения T по сравнению с арагонитовыми раковинами.

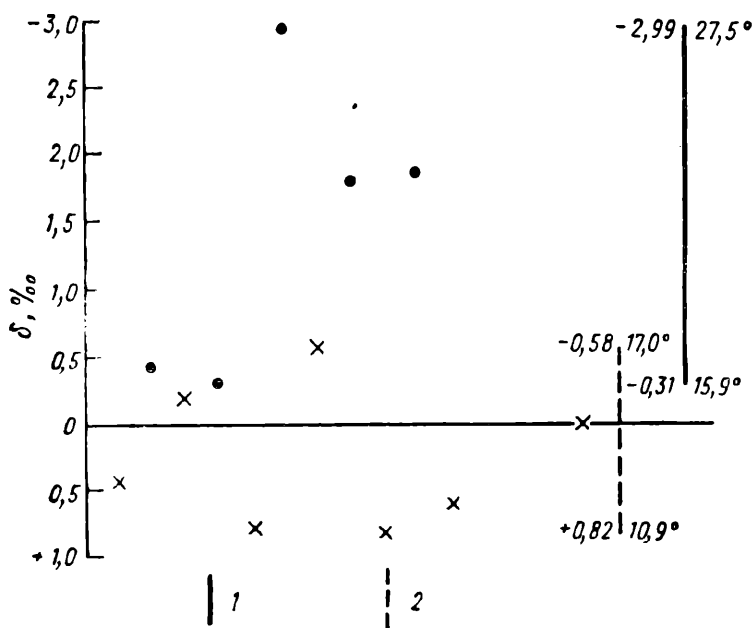
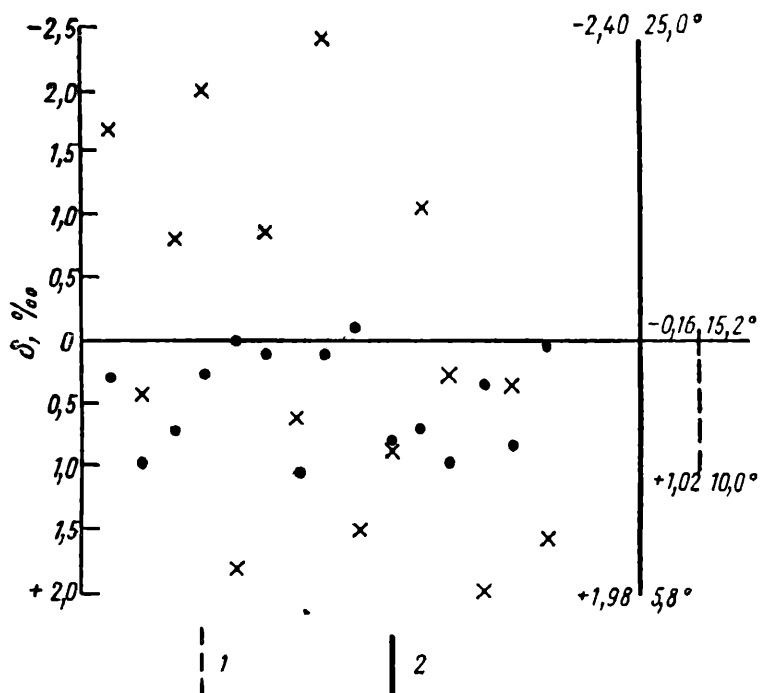
Минеральная форма карбоната кальция при определении T по отношению Ca/Mg имеет первостепенное значение, так как концентрации Mg различны в арагоните и кальците. Магний в ске-

летных карбонатах может присутствовать в следующих формах: 1) в качестве иона, замещающего кальций в кристаллической решетке арагонита и кальцита; 2) адсорбироваться на поверхности кристаллов карбонатов; 3) участвовать в образовании отдельных минералов; 4) входить в состав органического вещества скелетов. Последние три формы нахождения Mg еще недостаточно изучены. По-видимому, участие магния в сложении органической матрицы и в образовании дополнительных минералов не сказывается существенно на его концентрации в органогенных карбонатах. Несколько более существенные колебания содержания магния, вероятно, происходят при процессах адсорбции. Наиболее же значительные изменения концентрации Mg обусловлены характером его связи с минералогией скелетного вещества. Кальцит обычно содержит значительные количества Mg: до 20 мол. % и более $MgCO_3$; различают низкомагнезиальные (в которых не более 4 мол. % $MgCO_3$) и высокомагнезиальные (с содержанием $MgCO_3$ более 4 мол. %) кальциты (Chave, 1954, 1964). В арагоните содержание $MgCO_3$ не превышает 1 мол. %. Различия в концентрациях магния в кальците и арагоните объясняются тем, что относительно небольшой ион (0,6 Å) Mg^{++} более свободно замещает Ca^{++} (0,99 Å) в кальцитовой решетке, которая изоструктурна с решеткой магнезита ($MgCO_3$), чем в арагонитовой решетке (Lowenstam, 1964).

ОТНОШЕНИЕ АРАГОНИТ/КАЛЬЦИТ И ИЗОТОПНАЯ ПАЛЕОТЕРМОМЕТРИЯ

Метод изотопной палеотермометрии основан на зависимости изотопного состава кислорода δO^{18} органогенных карбонатов от температуры и изотопного состава кислорода воды обитания организмов. Как же сказывается минеральная форма $CaCO_3$ на величине δO^{18} ?

Исходя из теоретических расчетов, основывающихся на том, что внутренняя частота колебаний иона CO_3 в решетках арагонита и кальцита различна, Тарутани, Клейтон и Маяда (Tagutani et al., 1969) предположили возможность весьма незначительного (на несколько десятых промиле) обогащения арагонита тяжелым изотопом кислорода по сравнению с кальцитом. Действительно, Тарутани и его коллеги в процессе лабораторного осаждения из раствора бикарбоната кальция при 25° арагонита и кальцита установили, что арагонит содержит на 0,6‰ O^{18} больше, чем кальцит. Тарутани и другие, подчеркивая существование фракционирования O^{18} неорганогенной парой арагонит—кальцит (что совпадает с теоретическими представлениями), отмечают практически полное отсутствие подобного фракционирования органогенной парой арагонит—кальцит. По их мнению, причины этого различия неясны, но возможны либо воздействие биологического фактора на фракционирование при накоплении органогенных карбонатов,



либо различное поведение кальцита и арагонита в процессе подготовки проб для анализа.

По мнению Юри и его коллег (Urey et al., 1951), дело не столько в том, что может различаться изотопный состав кислорода синхронных кальцита и арагонита, а в том, что при подготовке проб для анализа вероятно превращение арагонита в кальцит и при этом может измениться эффект фракционирования при выделении CO_2 фосфорной кислотой (последняя применяется при обработке CaCO_3 для получения CO_2 , который вводится в масс-спектрометр).

Кейт и его соавторы (Keith et al., 1964) не нашли какой-либо зависимости между минеральной формой слоев раковины двустворок и характерным для них составом изотопов O ; лишь в арагонитовой связке δO^{18} в среднем на 0,5‰ выше соответствующих значений кальцитового и арагонитового слоев. Едва уловимые различия значений δO^{18} для арагонитового перламутрового и кальцитового призматического слоев раковины *Haliotis*, выращенных в термостатных ваннах, были обнаружены Эпштейном с соавторами (Epstein et al., 1953). По нескольким экземплярам этого моллюска были получены следующие значения δ , ‰ (первая цифра — осредненные значения нескольких определений для арагонитового слоя, вторая — то же для кальцитового слоя): экз. № 9 —1,50 и —1,49; экз. № 10 —1,60 и —1,34; экз. № 11 —1,58 и —1,12; экз. № 13 —1,74 и —1,46. Таким образом, δ арагонитового слоя несколько меньше кальцитового слоя, т. е. в арагоните O^{18} незначительно меньше, чем в кальците.

Наши исследования подтверждают данные Кейта и других о некотором обогащении тяжелым изотопом кислорода арагонитовой связки двустворок.

Исследования изотопного состава кислорода раковин *Crenomytilus grayanus* Dunker и *Swiftopecten swifti* Bernardi выявили заметные различия между δ внутреннего и δ внешнего слоя. Так, у одного экземпляра гребешка Свифта колебания δO^{18} внешнего кальцитового слоя в пробах послойно взятых от макушки к нижнему краю створки в диапазоне от —2,40‰ до +1,98‰. Эти колебания мы связываем с сезонными изменениями температуры, полагая, что δ внешнего слоя уравновешено с δ воды обитания моллюска. Диапазон рассчитанных значений T от 5,8 до 25,0°. Не исключено, что высокие значения T (порядка 23—25°) не отвечают реальным температурам, а отражают нарушения изотопного фона

Рис. 1. Изотопный состав кислорода карбонатов внутреннего и внешнего слоев раковины гребешка Свифта (Японское море):

1 — внутренний слой (кальцитовый); 2 — внешний слой (кальцитовый)

Рис. 2. Изотопный состав кислорода внутреннего и внешнего слоев раковины мидии Грайана (Японское море):

1 — внутренний слой (арагонитовый); 2 — внешний слой (кальцитовый)

среды обитания в результате сезонно проявляющегося опреснения. По внутреннему (также кальцитовому) слою раковины того же экземпляра гребешка δ изменяется в значительно более узких пределах: от $-0,16\%$ до $+1,02\%$ (рис. 1). Мы полагаем, что изотопный состав кислорода внутреннего слоя не накапливается в равновесии с изотопным составом кислорода воды и, следовательно, не является «температурной записью».

У мидии Грайана, наоборот, по внутреннему слою получены более значительные колебания изотопного состава (от $-0,31$ до $-2,99\%$), чем по внешнему слою (от $-0,58$ до $+0,82\%$). Но у этой формы внешний слой раковины кальцитовый, а внутренний — арагонитовый (рис. 2).

Кейт, Андерзон и Эйхлер (Keith et al., 1964, табл. 2, стр. 1775—76) опубликовали данные определения δO^{18} внешнего и внутреннего слоев раковин *Ostrea* (вся раковина кальцитовая), *Tivela* (вся раковина арагонитовая), *Chama*, *Spondylus*, *Atrina* и *Mytilus* (раковины смешанного состава). Оказалось, что у *Atrina* и *Mytilus* внешний кальцитовый слой содержит больше O^{18} , чем внутренний арагонитовый. У остальных четырех родов внешний слой (кальцитовый у *Spondylus*, *Chama*, *Ostrea*, арагонитовый у *Tivela*) обеднен тяжелым изотопом кислорода по сравнению с внутренним слоем (кальцитовым у *Ostrea* и арагонитовым у остальных).

Таким образом, принципиально возможны два случая распределения O^{18} между внешним и внутренним слоями раковин двустворок: 1) внешний слой обогащен O^{18} по сравнению с внутренним и 2) внешний слой обеднен O^{18} по сравнению с внутренним. При этом, если и существует какая-либо зависимость концентрации O^{18} от минеральной формы карбоната слоев, то она маскируется значительно более энергичным воздействием биологического фактора, приводящего к тому, что практически O^{18} не связывается преимущественно с той или иной полиморфной разностью $CaCO_3$. Равновесно с изотопным составом воды накапливается, очевидно, лишь O^{18} внешнего слоя раковины двустворок.

Несомненно на концентрации O^{18} в органических карбонатах в каких-то незначительных масштабах сказываются и другие факторы. В частности, в упоминавшейся выше интересной работе Тарутани и др. (Tarutani et al., 1969) отмечается, что концентрация тяжелого изотопа кислорода несколько возрастает с увеличением содержания магния: на каждый мол. % $MgCO_3$ в кальците концентрация O^{18} увеличивается на $0,06\%$, что соответствует изменению T на $0,26^\circ$. Подобное фракционирование может привести к ошибкам при определении изотопных температур и палеотемператур по высокомагнезиальным кальцитам порядка $3-4^\circ$.

Изложенные выше данные свидетельствуют о том, что кальцит и арагонит равным образом могут применяться в изотопной палеотермометрии. Однако пригодность этих двух минералов для палеотемпературных определений оценивается резко различно раз-

личными авторами. Одни (Epstein et al., 1951, 1953; Bowen, 1966) совершенно отказываются от использования арагонита, имея в виду возможность его инверсии в процессе подготовки пробы для анализа (в частности, для удаления из пробы органического вещества она подвергается прокаливанию при T 475°) в кальцит и вероятность искажения первичного отношения O^{18}/O^{16} . Другие исследователи (Kaltenegger, 1967; Stahl, Jordan, 1969), наоборот, полагают, что палеотемпературы можно определять только по арагонитовым скелетным остаткам, так как само присутствие арагонита доказывает отсутствие вторичных измерений и гарантирует сохранность первичного отношения O^{18}/O^{16} .

Результаты наших исследований поведения арагонита и кальцита во время приготовления проб для масс-спектрометрического анализа мы изложим в другой статье. Здесь же лишь отметим, что, по нашим наблюдениям, прокалывание и арагонита, и кальцита сказывается одинаковым образом на изотопном составе исследуемых объектов, и в этом отношении как арагонитовые, так и кальцитовые скелеты могут быть использованы в изотопной палеотермометрии.

ВЫВОДЫ

1. Отношение арагонит/кальцит в основном находится под генетическим контролем. Воздействие факторов среды (и в частности, температуры) второстепенно. Только у немногих организмов отношение арагонит/кальцит может быть использовано для оценки температур и палеотемператур.

2. При определении температур и палеотемператур кальций-магниевым методом должна быть известна минеральная форма карбоната кальция, ибо концентрация магния значительно выше в кальците, чем в одновременно накапливаемом арагоните.

3. Изотопные палеотемпературы могут быть определены как по арагонитовым, так и по кальцитовым скелетным остаткам. Однако и при этом предварительное выяснение минеральной формы исследуемого карбоната крайне необходимо (наличие арагонита несомненно свидетельствует о первичности концентрации O^{18} , но требует особой внимательности при приготовлении проб; при работе с кальцитовым материалом следует убедиться в его первичности, вторичный кальцит не пригоден для изотопных палеотемпературных определений).

ЛИТЕРАТУРА

Берлин Т. С., Хабаров А. В. Химико-аналитическое определение отношения кальция и магния в рострах белемниоидей как метод оценки температур среды обитания в морях мелового периода СССР. «Геохимия», 1966, № 11.

Берлин Т. С., Хабаров А. В. Результаты определения палеотемператур по белемнитам кальций-магниевым методом. «Бюлл. МОИП», отд. геол., 1968а, т. 43, вып. 1.

Берлин Т. С., Хабиков А. В. О магнезиальности кальцитовых ростров белемнителлид как показателе температур среды обитания в морях мелового периода СССР. «Тр. ВСЕГЕИ», 1968б, т. 143.

Берлин Т. С., Хабиков А. В. Магнезиальность раковин и географическая широта обитания некоторых четвертичных и современных морских моллюсков. «Бюлл. МОИП», отд. геол., 1970, т. 45, вып. 4.

Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. «Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР», 1937, т. 4.

Bowen R. Paleotemperature analysis. «Methods in Geochemistry and Geophysics», 1966, 2, Elsevier publ. Co.

Chave K. E. Aspects of the biogeochemistry of magnesium. I. Calcareous marine organisms. «J. Geol.», 1954, vol. 62, No. 3.

Chave K. E. Skeletal durability and preservation. In «Approaches to paleoecology». Ed. J. Imbrie and N. Newell. N. Y.—London.—Sydney, 1964.

Clarke K. W., Wheeler W. C. The inorganic constituents of marine invertebrates. «U. S. Geol. Survey Prof. paper», 1922, vol. 124.

Dodd J. R. Paleoeological implications of shell mineralogy in two pelecypod species. «J. Geol.», 1963, vol. 71, No. 1.

Dodd J. R. Environmentally controlled variation in the shell structure of a pelecypod species. «J. Pal.», 1964, vol. 38, No. 6.

Dodd J. R. Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1965, vol. 29, No. 5.

Epstein S. et al. Carbonate water isotopic temperature scale. «Bull. Geol. Soc. America», 1951, vol. 62, No. 4.

Epstein S. et al. Revised carbonate water isotopic temperature scale. «Bull. Geol. Soc. America», 1953, vol. 64, No. 11.

Fairbridge R. W. The importance of limestone and its Ca/Mg content to paleoclimatology. In «Problems in palaeoclimatology». Proc. NATO Palaeoclim. Conf. Univ. Newcastle (1963). London, 1964.

Hall A., Kennedy W. J. Aragonite in fossils. «Proc. Royal Soc., ser. B. Biol. Sci.», 1967, No. 11013, London.

Kaltenegger W. Paläotemperaturbestimmungen an aragonitischen Dibranchiatenrostren der Trias. «Naturwissenschaften», 1967, vol. 54, No. 19, Wien.

Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusc shells from marine and fresh-water environments. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1964, vol. 28, No. 11.

Kennedy W. J., Taylor J. D., Hall A. Environmental and biological controls on bivalve shell mineralogy. «Biol. rev. Cambridge Philos. Soc.», 1969, vol. 4, No. 4.

Lowenstam H. A. Factors affecting the aragonite: calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms. «J. Geol.», 1954, vol. 62, No. 3.

Lowenstam H. A. Coexisting calcites and aragonites from skeletal carbonates of marine organisms and their strontium and magnesium contents. «Research fields hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry». Tokyo, 1964.

Prenant M. Les formes minéralogiques du calcaire chez les bivalves vivants et le problème de leur déterminisme. «Biol. Rev.», 1927, vol. 2.

Schopf T. J. M., Manheim F. T. Chemical composition of Ectoprocta (Bryozoa). «J. Pal.», 1967, vol. 41, No. 5.

Stahl W., Jordan R. General considerations on isotopic paleotemperature determinations and analyses on Jurassic ammonites. «Earth and Planet. Science Letters», 1969, vol. 6, No. 3.

Tarutani T., Clayton R. N., Mayeda T. K. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. «Geoch. et Cosmoch. Acta», 1969, vol. 33, No. 8.

Urey H. C. et al. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. «Bull. Geol. Soc. America», 1951, vol. 62, No. 4.

Waskowiak R. Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschaalen mariner Herkunft. «Freiberger Forschungshefte». Berlin, 1962, C 136.