

Состав стабильных изотопов глендонитов из отложений Белого моря

О.С. Ветошкина¹, А.Р. Гептнер², В.В. Петрова²

1 - Институт геологии Коми научного центра УрО РАН;

2 - Геологический институт Российской академии наук

В последние годы для расшифровки условий и обстановки образования глендонитов разного возраста широко привлекаются изотопные ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$) методы. При этом отмечается, что при исследовании отложений, испытавших значительные диагенетические изменения, данные о составе стабильных изотопов глендонитов не могут определённо свидетельствовать о первоначальной обстановке их формирования [Selleck *et al.*, 2007]. Интерес исследования глендонитов местонахождения Оленица на Белом море заключается в том, что они располагаются в позднеголоценовых осадках с морской фауной. Местонахождение глендонитов (беломорских рогулек) на литорали Белого моря детально изучено и описано коллективом авторов [Гептнер *и др.*, 1994]. В работе были рассмотрены условия залегания и распространения глендонитов на литоральной отмели Белого моря у села Оленица, их морфология, микроструктура и вещественный состав, опубликованы первые результаты по составу стабильных изотопов углерода и кислорода валовых проб глендонитов и конкреций Белого моря. Исследование показало, что кальцит является основным минералом, слагающим тела беломорских глендонитов, однако химический состав последних не одинаков и зависит, главным образом, от их внутренней структуры. Анализ полученных материалов позволил авторам прийти к выводу о бактериальном происхождении карбоната литоральных отложений Белого моря [Гептнер *и др.*, 1994].

В настоящей работе представлены новые данные, полученные при изучении стабильных изотопов беломорских карбонатов. Были исследованы три группы образцов: глендониты, карбонатные конкреции, а также раковины моллюсков *Mytilus* и *Astarta*, запечатанные в карбонатных конкрециях и включенные в глендонит. Измерения изотопного состава углерода и кислорода были выполнены на масс-спектрометре Delta V Advantage, соединенном с устройством Gas Benchll. Точность параллельных измерений лучше, чем 0.1‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$.

Значения изотопного состава углерода кальцита раковин моллюсков из морских отложений Белого моря варьируют в довольно узком диапазоне (см. рисунок): от - 5.5 до - 1.3‰ PDB и приближаются к значениям $\delta^{13}\text{C}$ морских карбонатных минералов ($\delta^{13}\text{C} \sim 0$). Современные раковины *Mytilus* характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$: - 1.4 и - 1.6. Раковины *Astarta* в среднем «тяжелее» по углероду, чем запечатанные в карбонатные конкреции раковины *Mytilus*, хотя нет очевидных различий среды обитания моллюсков разных видов. Причины «облегчения» раковин *Mytilus*, т.е. нарушения изотопного равновесия при их формировании, не ясны. Процессы биоминерализации не всегда подчиняются термодинамическим законам, контролирующим осаждение неорганического кальцита. «Жизненный (витальный) эффект» объясняется скоростью формирования, включением продуктов метаболизма в раковину и влиянием микросреды обитания, окружающей организм [Grossman, 1987]. Возможно, различные разновидности организмов мигрировали в пределах водоема и формировались в предпочтительной для них среде обитания, например, в разных экологических нишах, или их рост происходил лишь в благоприятные периоды.

Наиболее широким спектром вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$ характеризуется кальцит глендонитов. Общий предел изменения их величин $\delta^{13}\text{C}$ составляет -23.6 -12.9‰ с большинством данных, попадающих между значениями $\delta^{13}\text{C}$ -19 и -14‰. Для конкреций, запечатывающих глендониты и включающих раковины морских моллюсков, отмечены сходные вариации - от -20.4 до -11.3‰ PDB. Как видно, часть результатов значительно занижена и приближается к значениям $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества (-25.4 -29.4‰)

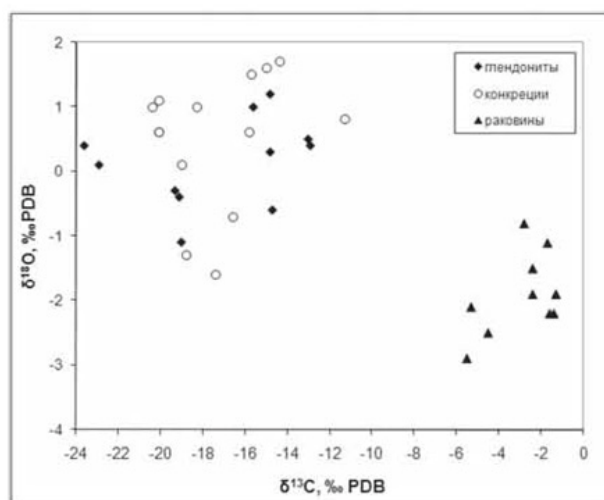
морских осадков [Леин и Иванов, 2009]. Сопоставление литературных данных по соотношению изотопов голоценовых глендонитов и ассоциирующих с ними карбонатных конкреций [Selleck et al., 2007; Гептнер и др., 1994 и др.] с полученными из местонахождения Оленица показывает в целом близкие значения.

Полагают, что значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатных минералов отражают вклад CO_2 различных генераций при их формировании [Галимов, 1968; Irwin et al., 1977; Борщевский и Степанова, 1978 и др.]. Широкий диапазон вариаций изотопного состава углерода кальцита глендонитов и конкреций является, в конечном счете, суммарным результатом разных процессов: в первую очередь, включение в их состав CO_2 с легким изотопным составом углерода - продукта окисления органического вещества. Значения $\delta^{13}\text{C}$ карбоната из местонахождения Оленица действительно указывают на значительный вклад органики (растительность, ткани животных и др.) в состав глендонитов и конкреций, формировавшихся практически одновременно и в сходной геохимической обстановке. Количество доступного активного органического вещества и карбонатного абиогенного вещества, а также скорость осаждения были важными факторами, контролирующими основной механизм распределения изотопов углерода карбонатов в глендонитах и конкрециях. Различие значений $\delta^{13}\text{C}$ кальцита в глендонитах и конкрециях может быть проинтерпретировано как показатель относительного времени их формирования. Очевидно, «изотопно-легкий» бикарбонат, появляющийся в системе на начальном этапе в результате преобразования органического вещества, вовлекался в карбонатообразование, вызывая «облегчение» карбоната. Изменение состава поровых растворов приводит к возникновению на других участках уже относительно «тяжелых» карбонатов, которые достигали изотопного равновесия с более поздними растворами, обогащенными тяжелыми изотопами углерода. То есть глендониты и конкреции позднего этапа характеризуются более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$.

Интервал величин $\delta^{18}\text{O}$ кальцита раковин от -2.9 до -0.8‰ PDB. Распределение изотопов кислорода в карбонатных минералах определяется главным образом равновесной температурой их осаждения и изотопным составом воды (раствора), из которой они осаждаются. Последний, в первую очередь, обусловлен изотопным составом различных природных вод, на базе которых происходит карбонатообразование [Хёфс, 1983]. Исследованное уникальное местонахождение глендонитов располагается в литоральных осадках недалеко от берега у устья небольшой реки. Известно, что в Белом море средние значения $\delta^{18}\text{O}$ поверхностных вод (до глубин 10-15 м) характеризуются величинами от -3 до -6‰ и глубинных вод - от -1.5 до -3‰ [Гептнер и др., 1994]. При расчёте температур формирования раковин, глендонитов и конкреций, вероятно, следует учитывать не только общий опреснённый состав вод бассейна Белого моря (Кандалакшский залив), но и возможность проникновения в морские осадки пресных метеорных вод с потоком подземных вод.

Расчет равновесных изотопно-кислородных температур образования кальцита при использовании уравнения фракционирования в системе биогенный кальцит-вода [9] показал, что величины $\delta^{18}\text{O}$ раковин соответствуют температурам: 4-12°C (при $\delta^{18}\text{O}$ воды = -4‰).

Величины $\delta^{18}\text{O}$ кальцита конкреций изменяются в широком интервале (рис.) от -1.6 до 1.7‰. Диапазон вариаций значений $\delta^{18}\text{O}$ глендонитов несколько уже, от -1.1 до 1.2‰ PDB. Как видно, конкреции и глендониты весьма сходны по изотопному составу. На диаграмме (см. рисунок) наблюдается наложение полей, соответствующих глендонитам и конкрециям, которые имеют тенденцию к более высоким значениям $\delta^{18}\text{O}$ карбоната по сравнению с раковинами. Располагая большим количеством изотопных анализов, можно уверенно констатировать, что процесс формирования глендонитов и конкреций в осадке заметно отличался от той обстановки, в которой жили и формировали раковину моллюски.



Зависимость $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ от $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в глендонитах, конкрециях и раковинах из голоценовых отложений Белого моря

Изотопно-кислородные температуры образования кальцита глендонитов, рассчитанные по уравнению, полученному в результате экспериментов по неорганическому синтезу [Kim & O'Neil, 1997], при $\delta^{18}\text{O}_w = -4\text{‰}$ составляют $-6 \pm 3^\circ\text{C}$. Диапазону изменения изотопного состава кислорода конкреций при $\delta^{18}\text{O}_w = -4\text{‰}$ соответствуют температуры от -7 до 5.5°C . Некоторые из них ниже возможных температур воды в Белом море (\sim до -3°C). Скорее всего, из-за различий в механизме реакций, выражение температурной зависимости для кальцита, полученного неорганическим путем [Kim & O'Neil, 1997] в условиях равновесия, не может быть применено к биогенному кальциту. На возможность широкого участия микроорганизмов при формировании беломорских глендонитов определённо указывает наличие в карбонатных образованиях круглых и овальных отверстий от разрушенных бактериальных чехлов, а также минерализованные бактериальные нити и гликокаликс в ассоциации с карбонатными гранулами и фрамбоидрами пирита. Расчет изотопных температур осаждения биогенного кальцита [Epstein et al., 1953] из морских отложений показал, что рост конкреций и глендонитов происходил при температурах от -3 до 7°C , при $\delta^{18}\text{O}_w = -4$, что близко к возможным температурам и изотопному составу поровой воды.

Наблюдающееся отличие изотопного состава углерода у разных типов глендонитов (плотных, пористых, дипирамидальных или многолучевых) связано с локальными геохимическими различиями, существовавшими в осадке (количество органического вещества и т.д.) или это было обусловлено формированием карбонатных образований за разный период времени (раньше-позже, длительно, быстро), когда могли происходить химические изменения в составе вод насыщавших осадок. Образующиеся в осадке при активном участии бактерий, карбонаты глендонитов и конкреций могли формироваться в более широком диапазоне условий, меняющихся в процессе поступления в бассейн органического вещества разного происхождения и участия метеорных вод, проникавших в морские литоральные осадки.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН проекты № 12-У-5-1027, 12-П-5-1011 и гранта РФФИ № 11-05-00620.

Литература

1. Selleck B.W., Car P.F., Jone B.G. [A Review and Synthesis of Glendonites \(Pseudomorphs after Ikait\) with new data: Assessing Applicability as Recorders of Ancient](#)

[Coldwater Conditions](#) // Journal of Sedimentary Research, 2007, v. 77, 980-991. DOI: 10.2110/jsr.2007.087

2. Гептнер А.Р., Покровский Б.Г., Садчикова Т.А., Сулержицкий Л.Д., Черняховский А.Г. Локальная карбонатизация осадков Белого моря (концепция микробиологического образования) // Литология и полезные ископаемые. 1994. № 5. С. 3-22.

3. Grossman E.L. Stable isotopes in modern benthic foraminifera: a study of vital effect // Journal of Foraminiferal Research. 1987. V. 17 (1). P. 48-61.

4. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. 2009.

5. Галимов Э.М. Геохимия изотопов углерода. 1968

6. Irwin H., Curtis Ch.D., Coleman M. [Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments](#) // Nature. 1977. V. 269. P. 209-213.

7. Борцевский Ю.А., Степанова Н.А. Микробиально-диагенетические процессы как причина возникновения изотопно-углеродных аномалий осадочных карбонатов // ДАН СССР. 1978. Т. 242. № 5. С. 1177-1180.

8. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 200 с.

9. Epstein S., Buchbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. [Revised carbonate-water isotopic temperature scale](#) // Bull. Of the geological society of America. 1953. V. 64, P. 1315-1326.

10. Kim S.T., O'Neil J.R. [Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates](#) // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, Vol. 61. P. 3461-3475.

Ссылка на статью:



Ветошкина О.С., Гептнер А.Р., Петрова В.В. Состав стабильных изотопов глендонитов из отложений Белого моря // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Мат-лы XVI Геологического съезда Республики Коми. Том II. Сыктывкар: Геопринт. 2014. С. 439-441.