

А.Н. Васильев

Скелетная биогеохимия МОЛЛЮСКОВ



Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

А. Н. Васильев

СКЕЛЕТНАЯ БИОГЕОХИМИЯ МОЛЛЮСКОВ

ХАРЬКОВ
НИФ «ЭКОГРАФ»
2003

<http://Jarassic.ru/>

УДК 551.77:(564+550.47):504.06

ББК 28.1

В 19

Рекомендовано к печати Ученым советом Харьковского
национального университета им. В. Н. Каразина
(протокол № 13 от 12.12.2003 г.)

Рецензенты:

В. Ю. Зосимович, докт. геол.-мин. наук

А. Н. Крайнюкова, докт. биол. наук

Н. А. Ясаманов, докт. геол.-мин. наук

Васильев А. Н.

В 19 Скелетная биогеохимия моллюсков. — Харьков: «Эко-
граф», 2003. — 284 с.

ISBN 966-7655-14-8

Рассматриваются два современных направления скелетной биогеохимии моллюсков: индикационная скелетная биогеохимия и палео-биогеохимический анализ геосторических событий. Отдельные главы посвящены истории развития скелетной биогеохимии, методике биогеохимических исследований, проблемам биоминерализации моллюсков, постседиментационным изменениям биогенных карбонатов и др. На примерах из кайнозоя Украины показаны возможности палео-биогеохимического анализа для выявления и оценки вулканических, тектонических, эвстатических и других событий. Обосновано использование скелетной биогеохимии моллюсков для оценки загрязнения пресноводных экосистем.

Для стратиграфов, палеогеографов, геохимиков, палеобиологов, экологов и специалистов в области охраны окружающей среды.

Табл. 5, рис. 87, библиогр. 576.

ББК 28.1

ISBN 966-7655-14-8

© Васильев А. Н., 2003

© Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 2003

© НИФ «Экограф», 2003

<http://jarassic.ru/>

ВВЕДЕНИЕ

Биогеохимические исследования скелетного вещества беспозвоночных впервые были предприняты еще в конце XIX ст. и сразу же привлекли внимание специалистов различных областей естествознания. С тех пор интерес к этим исследованиям то ослабевал, то усиливался. Постепенно скелетная биогеохимия беспозвоночных стала неотъемлемой частью палеонтологии, гидробиологии, экологии, геохимии; в ее составе обособились вполне самостоятельные направления. В настоящее время наиболее актуальны два из них — индикационная скелетная биогеохимия моллюсков и палеобиогеохимический анализ геоисторических событий. Этим направлениям, в основном, и посвящена настоящая работа.

Скелетная биогеохимия моллюсков как составной элемент методики биологического контроля загрязнения пресноводных экосистем применяется давно, хотя и воспринимается неоднозначно. Последнее обусловлено тем, что, применяя этот метод, зачастую не используют в полной мере его преимущества. Важнейшим из этих преимуществ является то, что анализ скелетных тканей позволяет выявить последствия загрязнения, имеющего место не только в момент отбора проб или непосредственно накануне его, но и тех воздействий, которым подвергалась изучаемая особь на протяжении большей части жизненного цикла. Вещество раковины моллюска хранит в себе объективную запись как бассейновых событий, так и локальных изменений в пределах биотопа. Поэтому, скелетная биогеохимия моллюсков малоэффективна как инструмент режимных наблюдений за состоянием экосистем, но может успешно применяться на начальной стадии гидрологического мониторинга (Борисенко, 1994) и при оценках воздействия на окружающую среду различных техногенных объектов.

По современным представлениям (Никаноров, Жулидов, 1991), для биологического контроля техногенного загрязнения пресноводных экосистем, особенно на относительно незагрязненных территориях, перспективен и практически осуществим подход, базирующийся не столько на определении состояния и отклика популяций и биоценозов контролируемых экосистем, сколько на сопряженном анализе содержания токсикантов в системе природная среда (вода, донные отложения) – гидробионты. Скелетное вещество моллюсков, безусловно, одно из основных звеньев этой системы.

Проведенные нами на протяжении последних десяти лет исследования показали высокую информативность скелетной биогеохимии моллюсков для выявления и оценки загрязнения пресноводных экосистем тяжелыми металлами, нефтепродуктами и термического воздействия, что с учетом высокой экономичности этой методики, позволяет ставить ее в ряд наиболее перспективных природоохранных технологий.

Палеобиогеохимия, как инструмент палеогеографических исследований, за последнее столетие испытала несколько периодов расцвета и снижения интереса. Последнее было вызвано разочарованиями из-за невысокой эффективности ряда многообещающих прикладных методик. В настоящее время стало очевидным, что палеобиогеохимия – это наука будущего, дальнейшее развитие которой связано с новыми достижениями в области биоминерализации, геохимии, экологии и аналитических методов. Существующий багаж биогеохимических знаний позволяет уже сейчас сформулировать важнейшие принципы одного из современных направлений палеобиогеохимии – палеобиогеохимического анализа геоисторических событий, который дает возможность избавиться от целого ряда недостатков, присущих палеобиогеохимии в классическом варианте.

Идея регистрации геоисторических событий лежит в основе событийной стратиграфии, которая в настоящее время представляет собой бурно развивающуюся ветвь хроностратиграфии. Этот метод основан на использовании высокоразрешающей системы расчленения, корреляции и датирования различных литологических, геохимических и палеонтологических данных (Einsele, Seilacher, 1982; Kauffman, 1988). Наряду с методами биостратиграфии, магнитостратиграфии и радиологической геохронометрии при решении задач событийной стратиграфии эффективен и палеобиогеохимический анализ (Васильев, 1997), причем, пожалуй, даже более чем другие геохимические методы (Odin et al., 1982).

Фиксация краткосрочных событий, вызывающих сравнительно резкие перестройки в бассейне обитания беспозвоночных и в области сноса, является более естественной функцией палеобиогеохимии, чем оценка состояний экосистем.

Первые серьезные оценки химического состава скелетов организмов показали, что геохимические особенности скелетного вещества беспозвоночных представляют собой, с одной стороны, своеобразный биологический код таксона, а, с другой, — несут информацию о среде обитания (Bateson, 1899; Clarke, Wheeler, 1917; Вернадский, 1922; Виноградов, 1932). С тех пор опубликованы сотни статей, подтвердивших эти положения; но количество, к сожалению, не перешло в качество — однозначных решений, касающихся соотношений химический состав — таксономический ранг и химический состав — показатели среды, практически нет. Проблема еще больше усложняется в тех случаях, когда используется ископаемый материал и, соответственно, вмешиваются постседиментационные факторы.

Ископаемые скелеты беспозвоночных по своей информативности выгодно отличаются от любых других геологических тел. Мало того, что присутствие того или иного организма в биоценозах прошлого уже дает определенные знания о доминировавших тогда условиях, существует еще и дополнительный источник более детальной, а иногда и более разносторонней информации — химический состав вещества. Изучаются скелеты и фрагменты скелетов самых разнообразных организмов — от фораминифер до позвоночных, но наибольшие достижения прикладной палеобиогеохимии связаны с исследованием карбонатных раковин моллюсков. С одной стороны, моллюски являются наиболее распространенными бентальными беспозвоночными, а с другой — большинство из них достаточно организованы, благодаря чему формируют свой скелет в основном биогенным путем.

Преимущество скелетных остатков по сравнению с другими объектами, в частности с минеральными и породными телами, дошедшими до нас из прошлого, состоит в способности организма длительное время сохранять информацию, «записанную» при жизни. Это свойство обусловлено особым строением ткани. Независимо от выполняемой в организме функции, скелет всегда содержит органическую матрицу, которая обволакивает отдельные кристаллы карбонатов кальция. Кроме того, органическая матрица присутствует и внутри кристаллов, окружая со всех сторон их элементы (Watabe, 1981). Органическая и минеральная части обладают различными диапазонами устойчивости к факто-

рам среды, благодаря чему защищают друг друга от разрушения и растворения в условиях, заметно отличающихся от тех, в которых организм существовал. Поэтому раковина может длительное время сохранять состав, близкий к прижизненному.

Это свойство скелетного вещества моллюсков имеет определяющее значение для палеобиогеохимических исследований и довольно весомо при биоиндикации современных техногенных событий.

В монографии рассмотрен широкий спектр проблем, так или иначе касающихся скелетной биогеохимии моллюсков, многие из них еще далеки от разрешения, поэтому предлагаемая работа не может претендовать на одинаково подробное и глубокое освещение всех рассматриваемых вопросов. В работе из всего разнообразия моллюсковой фауны рассматриваются представители трех классов: *Bivalvia*, *Gastropoda* и *Cephalopoda*, которые составляют более 95 % всех моллюсков.

В настоящей работе нашли отражение результаты почти двадцатилетних исследований автора, которые в разные годы выполнялись в рамках важнейшей темы кафедры геологии Харьковского национального университета 10.Н1.Н2.Н3 «Состав и строение вещества раковин морских позднемезозойских и кайнозойских двустворчатых и брюхоногих моллюсков и брахиопод и их значение для систематики, филогении, биостратиграфии и палеогеографических реконструкций», входили, как составная часть, в исследования по оценке состояния окружающей среды ряда месторождений нефти и газа НГДУ «Ахтырканефтегаз» и в межрегиональную экологическую программу по охране и использованию вод бассейна реки Северский Донец.

Актуальность настоящей работы также определяется возможностью использования полученных материалов в процессе создания Гостгеокарты-200, требующем применения новых научных методов и направлений (Барг, Степаняк, 2003). Как следует из «Комплексной программы по научно-методическому обеспечению региональных геологических исследований в Украине до 2010 г.», приоритетными направлениями являются исследования стратиграфии фанерозоя, палеогеографические и литолого-фациальные исследования, региональная геотектоника. Для решения перечисленных задач, как можно судить из содержания этой монографии, может быть применен палеобиогеохимический анализ геосторических событий.

В рамках настоящей работы в основном изучался материал из кайнозойских, и, в меньшей степени, из мезозойских разрезов

различных регионов Украины: Волыно-Подоллии, юго-западных окраин Донбасса, южной окраины Украинского щита, Равнинного Крыма, Керченского п-ова и др. Кроме того, изучались современные моллюски из Черного, Азовского, Японского и Красного морей, а также пресноводные бивальвии левых притоков Днепра, Северского Донца, других водотоков и водоемов. Всего проанализировано более 2500 проб скелетного вещества моллюсков, вмещающих пород, проб воды и илов.

Пользуясь представившейся возможностью, автор выражает искреннюю признательность всем, кто способствовал исследованиям, положенным в основу настоящей монографии. В первую очередь необходимо отметить, что эта работа была бы невозможна без помощи и поддержки В. П. Макридина. Особо хочется поблагодарить Н. Е. Журавля, П. В. Клочко и В. А. Власенко (СВНЦ НАН Украины), Ю. А. Борисенко, С. В. Горяйнова, П. В. Зарицкого, Г. В. Карпову, А. М. Кирюхина, В. Г. Космачева, Л. В. Лапчинскую, Л. И. Смыслову (ХНУ им. В. Н. Каразина), И. М. Барга (Днепропетровский национальный университет), А. А. Березовского (Криворожский технический университет), В. В. Анистратенко (Институт зоологии НАН Украины), Н. И. Шевцова (Институт монокристаллов НАН Украины). В исследованиях использованы первичные материалы, любезно переданные автору В. В. Хатимлянским, Н. М. Жуком, Л. И. Смысловой, Л. Н. Якушиным, А. А. Березовским, А. М. Кирюхиным, В. В. Добрачевой, Аделем Али Хегабом и др. Автор выражает глубокую благодарность всем названным коллегам.

Автор также весьма признателен официальным рецензентам за замечания и советы, которые были учтены при подготовке рукописи к изданию.

ГЛАВА 1 ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ СКЕЛЕТНОЙ БИОГЕОХИМИИ

Скелетная биогеохимия — это сравнительно молодая отрасль естествознания, которая возникла на стыке нескольких наук, ее теоретическая концепция пока еще находится в стадии разработки. Интересы биогеохимии весьма широки: от минералогии биогенных образований до биохимии скелетной органики и изотопной геохимии. За более чем столетнюю историю внимание к скелетной биогеохимии и палеобиогеохимии со стороны широкого круга естествоиспытателей то возрастало, то ослабевало, что, впрочем, неизбежно для любого серьезного научного направления. В приведенном ниже обзоре предпринята попытка охватить наиболее важные работы, посвященные палеобиогеохимии и биогеохимии моллюсков. По некоторым разделам более подробный обзор ранее проведенных исследований приведен в соответствующих главах настоящей работы.

Зарождение биогеохимии и палеобиогеохимии

Изначально интерес к химическому составу тканей живых организмов был обусловлен использованием животных в пищу, для нужд сельского хозяйства, в лечебных и других целях. Об известковом составе раковин догадывались еще в античное время, а в средние века в лабораториях алхимиков были получены первые, пока лишь качественные сведения о химическом составе скелетов некоторых организмов (Вернадский, 1934). В XVIII и XIX веках с появлением новых технологий химического анализа возникла возможность и количественных оценок содержания химических элементов в скелетах беспозвоночных. К концу XIX столетия из разрозненных источников уже можно было составить представление о соотношении Ca, Mg, Sr, Na и некоторых других

химических элементов в раковинах двустворчатых и брюхоногих моллюсков (Bateson, 1889; Meigen, 1903).

В начале XX столетия, обобщая результаты ранних исследований, Ф. М. Кларк и В. К. Уиллер опубликовали монографию (Clarke, Wheeler, 1917, 1922), посвященную химическому составу раковин и скелетов различных групп морских беспозвоночных, в которой, в частности, была высказана мысль о связи между магnezиальностью биогенных карбонатов и широтой обитания организмов. Это открытие было использовано несколько десятилетий спустя как основание для кальций-магниевого палеотермометрии.

Примерно в то же время В. И. Вернадский, развивая свое учение о биосфере, обосновал новое научное направление – биогеохимию (Вернадский, 1978). Сопоставляя средний химический состав видов со средними показателями для всего живого вещества, В. И. Вернадский классифицировал организмы по их концентрационным функциям и показал «чрезвычайное влияние, какое играет в истории химических элементов живой органический мир, живое вещество...» (Вернадский, 1922, с. 1 - 2). В научный обиход было введено понятие о биогеохимических провинциях, были сформулированы основные принципы биогеохимии, охарактеризованы важнейшие геохимические функции живого вещества (Вернадский, 1965; 1980). Согласно одному из принципов, предложенному В. И. Вернадским, эволюция организмов увеличивает биогенную миграцию атомов.

Первым обратил внимание на возможность использования средств биогеохимии для палеонтологических целей и впервые заговорил о палеобиогеохимии Я. В. Самойлов, который отметил «...исключительную ценность, какую представляют более редкие органогенные химические элементы с точки зрения палеофизиологических (палеобиогеохимических) запросов. Именно на таком материале, главным образом, и может базироваться будущая химическая палеонтология» (1929, с. 26). Я. В. Самойлов сформулировал две важнейшие, актуальные и ныне задачи палеобиогеохимии: 1) выяснение соответствия минерального состава скелетов ископаемых организмов и современных их родственников; 2) оценку вторичных изменений скелетного вещества. Нам представляется весьма важным следующее заключение Я. В. Самойлова: «...в известных случаях возраст геологического горизонта может характеризоваться определенным химическим элементом» (1929, с. 118). Причем автор имел в виду и «руководящие химические элементы» в палеонтологических объектах. Я. В. Самойлов пытался найти проявление эволюции в изменении химиче-

ского состава органических скелетов. В. И. Вернадский относился к этому выводу несколько скептически: «Это — вопрос спорный, во всяком случае, не решенный окончательно, хотя данные не кажутся мне благоприятными для его положительного решения» (Вернадский, 1956, с. 187).

Среди многочисленных биогеохимических работ А. П. Виноградова, еще одного ученика и последователя В. И. Вернадского, выделяется многотомная монография (1935—44), представляющая собой обобщение всех известных в то время результатов исследований элементного состава ныне живущих и ископаемых организмов. А. П. Виноградов впервые предпринял попытку проследить эволюцию химического и минерального состава скелетных тканей морских организмов, начиная с докембрия.

Развивая идеи В. И. Вернадского, А. П. Виноградов по-новому взглянул на роль биологической функции в накоплении организмами химических элементов. Организмы, рассуждал он, не повторяют состав среды, а активно извлекают из нее необходимые для питания ионы и соединения благодаря эволюционно сложившемуся обмену веществ (1963), поэтому «...с геохимической точки зрения видом является морфологическая система, помноженная на геохимическую определенность» (Виноградов, 1931, с. 237). Еще одним значительным достижением этого ученого являются, по нашему мнению, выводы о значении биогеохимических провинций в органической эволюции. Биогеохимические морские провинции, по А. П. Виноградову, связаны с первичными ореолами рассеяния элементов в зонах активного подводного вулканизма, сноса с прибрежной суши, растворения коренных пород дна и берегов (Виноградов, 1963).

А. П. Виноградов связал вариации отношения Ca/Mg в скелетном веществе с минеральной формой карбоната кальция, а также отметил вероятную связь магнезиальности биогенных карбонатов со скоростью кристаллизации карбоната кальция в тропиках и в более холодных водах (Виноградов, 1944), подтвердив тем самым высказанные ранее предположения (Clarke, Wheeler, 1917, 1922). Исходя из того, что образование скелетных карбонатов происходит при участии организмов, ученый сделал заключение о зависимости динамики кальций-магниевого отношения в карбонатах биогенного происхождения и эволюции гидробионтов.

Эти заключения о связи процессов минерализации с температурой вод обитания были не единственными. В 30—40-е годы XX в. рядом исследователей было установлено, что при обмене

между кислородными соединениями и водой тяжелый изотоп кислорода концентрируется в кислороде минерала. Из этого положения возникла идея «геологического термометра», которая в 1947 г. была предложена американским физиком Г. Юри (Urey, 1947). Г. Юри показал, что относительное количество изотопов кислорода в карбонате, в том числе и биогенном, хотя бы частично должно зависеть от температуры окружающей среды. Эта работа стала базовой для весьма популярного и в настоящее время изотопно-кислородного метода (Боуэн, 1969).

Таким образом, за первую половину XX столетия биогеохимическим исследованиям был придан мощный толчок, были намечены наиболее важные направления, сформулированы крупные задачи. Был сделан вывод о необходимости комплексного рассмотрения биогеохимических процессов с учетом биологических, химических и геологических факторов (Виноградов, 1967). Вместе с тем, следует отметить, что биогеохимические данные по отдельно взятым группам организмов были малочисленными, зачастую, не имели точной привязки. Аналитические методы не отличались высокой точностью, при интерпретации палеобиогеохимических данных практически не учитывались постседиментационные изменения.

Становление биогеохимии и разработка прикладных методик

Во второй половине XX ст. все более повышающийся интерес к биогеохимическим исследованиям и совершенствование аналитической базы предопределили расширение круга задач биогеохимии. Особое внимание уделялось изучению распределения в скелетах беспозвоночных химических элементов, являющихся ионами-заместителями кальция в биогенных карбонатах — магнию и стронцию, а также изотопам кислорода.

Начало такого рода исследованиям положили классические работы К. Э. Чейва, который нашел линейную зависимость между содержанием магния и кальцита в скелетном веществе (Chave, 1952, 1954). Эта зависимость, по его данным, сохраняется при содержании $MgCO_3$ в пределах 0-18 %. Изучая распределение магния и стронция в скелетах организмов, Г. Э. Лоуэнстам (Lowenstam, 1964) установил, что в большинстве случаев арагонитовые скелетные остатки обогащены стронцием, а кальцитовые — магнием, к такому выводу пришли и другие исследователи (Dodd, 1965; Захаров, Худоложкин, 1969; Золотарев, 1974).

Многие исследователи, изучавшие магнизиальность биогенных карбонатов, подтвердили высказанное ранее Э. В. Кларком и В. К. Уиллером (Clarke, Wheeler, 1922) предположение о положительной корреляции между содержанием магния и температурой вод обитания организмов (Виноградов, 1937, 1944; Chave, 1954, Bathurst, 1964; Lerman, 1965; Dodd, 1965, 1967; Chave, Schmaltz, 1966). Хотя одновременно отмечалось (Chave, 1954), что в целом содержание магния в скелетных карбонатах регламентируется тремя основными факторами: физико-химическими условиями среды, минеральной формой карбоната кальция и физиологическими особенностями организмов. Все же наибольший резонанс получила зависимость магнизиальности скелетов от температуры вод обитания. Линейная или близкая к ней положительная связь между содержанием магния и температурой была выявлена для современных и ископаемых беспозвоночных широкого таксономического спектра, в том числе для бивальвий (Waskowiak, 1962; Султанов, Исаев, 1966б) и цефалопод (Берлин и Хабаков, 1966, 1968, 1970). Р. Моберли (Moberly, 1968) установил, что содержание магния в раковинах пектенид в два раза выше в широких «летних» нарастаниях, чем в узких «зимних», в то же время для устриц такая связь не была обнаружена.

Этот вывод не был исключением; в ряде других работ связь магнизиальности скелетов с температурой если и не отрицалась, то ставилась под сомнение. О. Пилки и Дж. Говер (Pilkey, Hower, 1960) нашли, что температурная зависимость содержания магния в значительной степени определяется видовой принадлежностью организма. Э. Лерман (Lerman, 1965), изучая состав раковин *Crassostrea virginica*, обнаружил, что содержание магния и температура вод обитания связаны нерегулярной зависимостью. Дж. Додд (Dodd, 1965) сделал примерно такое же заключение, опираясь на данные о магнизиальности кальцитового слоя раковин *Mytilus edulis* (рис. 1.1). Дж. Б. Ракер и Дж. В. Валентайн (Rucker, Valentine, 1961) не нашли какой-либо значимой связи между содержанием магния в кальцитовых бивальвиях и температурным режимом вод.

В 1962 г. Г. Чилингар (Chilingar, 1962) построил график кальций-магниевых отношений для различных групп организмов и выявил хорошо выраженную обратную зависимость этого индекса от температуры. На этом основании был разработан кальций-магниевый метод определения палеотемператур. Значительный вклад в его развитие и совершенствование внесли Т. С. Берлин и А. В. Хабаков (1967, 1968, 1969), В. Н. Золотарев

(1971, 1974), Н. А. Ясаманов (1969, 1972, 1974), Е. В. Краснов с соавторами (1974, 1975, 1976, 1982), Л. А. Дорофеева (1985, 1987, 1988) и др.

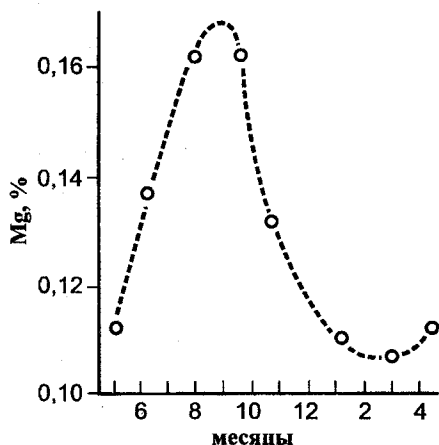


Рис. 1.1. Сезонные изменения содержания магния во внешнем призматическом слое *Mytilus edulis*; по Дж. Додду (Dodd, 1965).

впадины по магнезиальности ростров белемнитов и раковин устриц, получая таким образом данные о палеотемпературном режиме различных биономических зон моря.

По мнению Е. В. Краснова и Л. А. Поздняковой (1982) Ca-Mg отношения видоспецифичны, что обусловлено видовым своеобразием оптимальных температур роста моллюсков, поэтому для оценок температур образования биогенных карбонатов и палеотемператур морских бассейнов кальций-магниевым методом необходимо применение специальных шкал пересчета значений кальций-магниевого отношения в зависимости от видовой принадлежности моллюска.

Кроме температурного эффекта, вариации магния в раковинах моллюсков связываются с глубиной водоема (Chilingar, 1960; Siegel, 1961; Султанов и Исаев, 1966), химическим составом и соленостью вод обитания (Chilingar, 1962, Dodd, 1967, Султанов, Исаев, 1967; Абдель Ааль, 1979). К. Турекьян и Р. Л. Армстронг (Turekian, Armstrong, 1960, 1961) считали, что большое влияние на концентрацию магния в биогенных карбонатах оказывает «родовой» контроль. Эти авторы установили более высокое содержание магния в раковинах брюхоногих моллюсков по сравнению с

Л. А. Дорофеева и А. В. Хабаков (1980) показали, что прижизненное накопление магния в раковинах устриц обусловлено температурным режимом среды в период их роста и не зависит от солености вод. Полученные авторами температуры совпадали со средними температурами поверхностного слоя морских вод в теплое время года.

Л. А. Дорофеева (1985) оценивала температуры вод меловых бассейнов Прикаспийской

двустворчатыми. Дж. Додд (Dodd, 1967) сделал предположение о том, что с возрастанием уровня филогенетического развития происходит эволюционное совершенствование процесса биоминерализации.

Еще более сложной представляется картина распределения в скелетах беспозвоночных стронция. Все, кто занимался этим вопросом, однозначно подтверждают лишь тесную связь содержания стронция с минералогией скелета. Г. Т. Одум (Odum, 1951, 1957) считал, что температура не играет существенной роли в накоплении в карбонатных скелетах стронция, более важно отношение Sr/Ca в воде. Эту точку зрения поддерживает Р. Васковиак (Waskowiak, 1962), опираясь на результаты биогеохимических исследований бивальвий из родов *Pinna* и *Mytilus*; причем им отмечено, что арагонитовый слой раковин этих моллюсков по сравнению с кальцитовым заметно обогащен стронцием. Также безуспешно пытались установить связь между накоплением в скелетном веществе стронция и температурой вод обитания некоторые другие исследователи (Thompson, Chow, 1955; Krinsley, 1960).

К. Турекьян (Turekian, 1955) пришел к выводу, что «видовой», «родовой» или «филогенетический» фактор является наиболее важным среди всех причин, определяющих содержание стронция в биогенных карбонатах кальция. Позднее этот автор (Turekian, Armstrong, 1960) несколько смягчил свою формулировку, отмечая, что к изменению содержания стронция, магния, бора в раковинах моллюсков могут привести изменения солености и температуры вод обитания, а также отношения арагонит-кальцит в раковине.

В то же время Э. Лерман (Legman, 1965) установил прямую связь концентрации стронция в раковинах *Crassostrea virginica* с температурой вод обитания. Такую же закономерность отмечал Г. Лоуэнстам (Lowenstam, 1961) для брахиопод, а В. Н. Сакс и др. (1972) для кальцитовых ростров юрских и меловых белемнитов. По данным Дж. Р. Додда (Dodd, 1965, 1967) распределение стронция во внешнем кальцитовом слое раковин *Mytilus californianus* и *M. edulis diegensis* с тихоокеанского побережья США положительно коррелирует с температурой водной среды, а вот во внутреннем арагонитовом слое раковин этих же мидий температурная зависимость распределения стронция оказалась отрицательной.

В дальнейшем было показано, что содержание стронция в рострах мезозойских белемнитов контролируется главным образом филогенетическим фактором (Али-Заде и др., 1982). По дан-

ным Э. Хэллэма и Н. Прайса (Hallam, Price, 1968) содержание стронция в раковинах *Cardium*, наоборот, уменьшается по мере роста температуры вод, а с соленостью вод обитания корреляция этого элемента не обнаружена вовсе. Об уменьшении содержания Sr в арагоните по мере увеличения температуры свидетельствовали также Д. Кинсман и Г. Холланд (Kinsman, Holland, 1969).

Н. А. Ясаманов (1977) отмечает, что концентрация стронция в скелетах морских организмов, по-видимому, не зависит от температурного режима, но в арагонитовых раковинах пресноводных моллюсков она имеет палеотемпературную значимость, если исключить из рассмотрения геохимические провинции с аномально высоким содержанием стронция в почвенных водах. На этом основании была разработана температурная шкала Ca/Sr отношений в арагоните пресноводных моллюсков из родов *Anodonta*, *Crassiana*, *Unio*. Эта шкала была использована при изучении мезозойских (Колесников, 1982) и кайнозойских пресноводных аквасистем (Ясаманов, 1981, 1982).

Причины несоответствий, касающихся связи содержания стронция и температуры вод обитания, относятся на счет значительного влияния таксономического контроля на процесс концентрации стронция (Тейс, Найдин, 1973). По данным Г. Лоуэнстама (Lowenstam, 1964) отношение Sr/Ca в арагоните двустворчатых, брюхоногих и головоногих моллюсков ниже, чем в арагоните более примитивных моллюсков и других низкоорганизованных форм. Еще раньше это отмечали и другие исследователи (Thompson, Chow, 1955; Odum, 1957; Turekian, Armstrong, 1960). Э. Хэллэм и Н. Б. Прайс (Hallam, Price, 1966) установили, что содержание стронция по отношению к кальцию в раковинах каменноугольных наутилоидей значительно выше, чем у мезозойских аммонитов и современного наутилуса. Этот эффект они объясняли биохимической примитивностью палеозойских наутилоидей по сравнению с более продвинутыми группами головоногих.

Не менее противоречивы и известные данные о связи концентрации стронция и магния в скелетах с темпом наращивания скелетных карбонатов. Э. Ф. Сван (Swan, 1956) отмечал, что чем выше темпы роста, тем ниже содержание Sr. По его мнению, дефицит стронция в раковинах связан с различной подвижностью ионов стронция и кальция; если карбонат формируется быстрее, чем ионы транспортируются через ткани, то равновесный раствор будет все время обедняться менее подвижным ионом стронция, масса и радиус которого больше, чем у иона кальция. Заключение об обратной зависимости темпа роста и содержания Sr

подтверждают Д. Дж. Нельсон (Nelson, 1965), О. Пилки и Г. Гуделлом (Pilkey, Goodell, 1963). К такому же выводу, но по отношению к магнию в раковинах *Pecten irradians* пришел Р. Моберли (Moberly, 1968). В то же время Э. Хэллэм и Н. Прайс (Hallam, Price, 1968) установили, что содержание стронция в раковинах *Cardium* от скорости наращивания скелетного вещества не зависит. По мнению этих авторов, уменьшение концентрации стронция в раковинах кардиид с повышением температуры обусловливается возрастанием скорости метаболических процессов, что приводит к более интенсивному выносу из организма рассеянных элементов.

В. Н. Золотарев (1974, 1989) отмечает, что связь содержания Sr и Mg в раковинах с температурой имеет заметно выраженные видовые отличия, наиболее вероятной причиной которых является различие скорости кальцификации у разных видов. О биологических причинах как основном факторе аккумуляции в раковинах современных устриц K, Mg, Sr, Fe, Mn, Zn утверждали Г. Л. Уиндом и др. (Windom et al., 1976).

По К. Турекьяну (Turekian, 1955), концентрация стронция определяется в значительной мере соленостью вод. Эта идея нашла последователей в лице Дж. Ракера и Дж. Валентайна (Rucker, Valentine, 1961), которые, изучив накопление микроэлементов в раковинах современных *Crassostrea virginica*, установили корреляцию между содержанием Na, Sr, Mg, Mn и общей соленостью бассейна и предложили формулу, основанную на соотношении этих эле-

ментов, для расчета палеосолености. С увеличением солености в диапазоне 13–30‰ содержание в кальците устриц натрия возрастало, а стронция — уменьшалось, хотя как следует из приведенного авторами рисунка, последнее утверждение довольно спорно (рис. 1.2).

Ф. Лейтвайн и Р. Васковиак (Leutwein, Waskowiak, 1962) определили химичес-

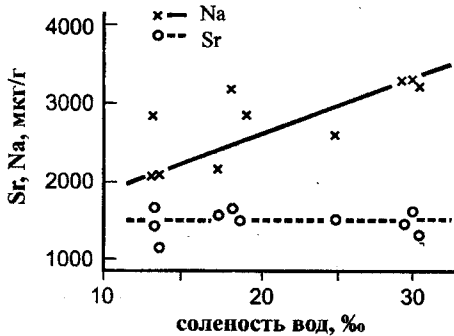


Рис. 1.2. Содержание натрия и стронция в раковинах *Crassostrea virginica* на фоне изменяющейся солености вод; по Дж. Ракеру и Дж. Валентайну (Rucker, Valentine, 1961).

кий состав раковин современных *Cardium edule* из морских бассейнов Европы и нашли, что решающее влияние на химический состав раковин оказывают соленость морской воды и литологический состав донных отложений, а роль температуры и обеспеченности вод кислородом незначительны. Тесную связь содержания стронция в скелетах морских беспозвоночных с соленостью вод отмечали Дж. Р. Додд (Dodd, 1967), Н. Н. Зайко и др. (1976, 1978), С. А. Алиев (1982). К. М. Султанов и С. А. Исаев (1966, 1967) выявили обратную связь с соленостью содержания Mg у представителей рода *Dreissena* (за исключением *Dreissena caspia*), а для представителей *Cardium* и *Didacna* эта связь оказалась положительной. Для современных и ископаемых каспийских моллюсков связь между содержанием стронция и соленостью вод эти авторы не установили. Э. Лерман (Lerman, 1965), изучавший раковины *Crassostrea* у атлантических берегов Северной Америки, обратил внимание на то, что концентрация Sr в раковинном веществе растет с увеличением отношения Sr/Ca в морской воде. Г. Мюллер (Müller, 1978) на основании экспериментальных исследований арагонитовых раковин пресноводных бивальвий и гастропод установил, что содержание стронция и величина отношения Sr/Ca в органогенных карбонатах отражают не столько соленость среды, сколько концентрацию стронция в воде. К таким же выводам пришли и другие исследователи (рис. 1.3).

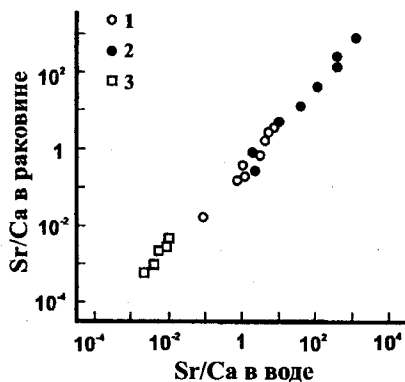


Рис. 1.3. Зависимость отношения Sr/Ca в воде лабораторных емкостей и в арагонитовых раковинах пресноводных моллюсков; по Дж. А. Спирю (1987). 1 - *Limnaea stagnalis* (Buchardt, Fritz, 1978), 2 - *Lampsilis* sp. (Faure et al., 1968), 3 - *Physa* sp. (Odum, 1951)

Г. Лоуэнстам (Lowenstam, 1961, 1964) на основании сравнительного изучения отношения Ca/Sr в арагонитовых раковинах каменноугольных, меловых и современных гастропод пришел к выводу о существовании биогеохимической эволюции, которая

выражалась в постепенном уменьшении содержания стронция со временем. П. К. Рэглэнд и др. (Ragland et al., 1979) на основании изучения меловых и современных раковин гастропод и бивальвий, а также Э. Хэллэм и Н. Б. Прайс (Hallam, Price, 1968), изучавшие ископаемые цефалоподы, подтвердили факт постепенного уменьшения стронция с геологическим временем, но отнесли этот эффект к диагенетическим.

Отрицательную корреляцию между соленостью вод обитания и содержанием бора в раковинах бивальвий установил Р. Васковиак (Waskowiak, 1962), в то же время О. А. Бессоновым (1970) для раковин современных кардиид из Азовского моря обнаружена положительная корреляция этих показателей. Последнюю точку зрения разделяют и другие исследователи (Furst et al., 1976; Колесников, 1974; Cook, 1977), однако отмечают, что эта зависимость осложнена влиянием вариаций температуры, питательной среды и др.

Предположения о закономерной связи с соленостью вод содержания натрия в раковинах моллюсков высказывали Дж. Ракер и Дж. Валентайн (Rucker, Valentine, 1961), В. А. Захаров и И. Н. Радостев (1975); Дж. Миллиман (Milliman, 1974), Н. Н. Зайко и Е. В. Краснов (1978), Дж. О. Моррисон с соавторами (Morrison et al., 1985) и другие. В. А. Захаров и И. Н. Радостев (1975), используя установленную Дж. Ракером и Дж. Валентайном (Rucker, Valentine, 1961) закономерность, предложили линейную зависимость для расчета солености, исходя из прямой связи с соленостью вод концентрации натрия и обратной — марганца, магния и стронция. В то же время, многие исследователи отрицают какую-либо зависимость содержания магния в биогенных карбонатах от солености вод обитания (Rosenberg, 1980; Физические и..., 1988).

У. Брэнд (Brand, 1987), опираясь на собственные данные, а также данные других авторов, показал, что раковины каменноугольных (пенсильванских) цефалопод из опресненных вод имеют более высокое отношение Sr/Na , чем скелеты таких же моллюсков, но из нормально морских обстановок.

Для двустворчатых моллюсков обнаружена положительная связь содержания хлора в раковинах с соленостью вод (Берлин, Хабаков, 1973; Зайко, Романенко, 1981). Более детальные исследования (Физические и..., 1988) показали, что использование данных о содержании хлора в биогенных карбонатах в качестве показателя солености вод обитания имеет значительные ограничения, связанные в первую очередь с высокой геохимической подвижностью этого элемента.

Наряду с магнием, стронцием, натрием, изучались и другие микроэлементы раковин. Свинец и медь в раковинах современных двустворок Каспийского моря (*Cardium edule*, *Didacna trigonides*, *Monodacna edentula* и др.) изучали К. М. Султанов и Х. М. Эфендиев (1968). У. Стурессон и Р. Э. Раймент (Sturesson, Reument, 1971) в раковинах современных моллюсков установили корреляцию с соленостью вод для меди. К. М. Султанов и С. А. Исаев (1971) нашли связь содержания в раковинах бивальвий бария и солености вод Каспийского моря.

Дж. Фейцер (Veizer, 1977) считает, что содержание марганца в раковинах возрастает по мере уменьшения содержания в воде кислорода, сходный эффект отмечается У. Брэндом (Brand, 1987) не только для марганца, но и для железа. По данным Г. Розенберга (Rosenberg, 1980), важным фактором, контролирующим марганец в скелетах моллюсков, может быть экспозиция организма в атмосфере или в хорошо аэрируемых водах.

Установлена важная роль серы в процессах роста и диагенеза биокристаллов; предполагается ее связь в раковинах бивальвий *Pictata margaritifera* и *Pinna mobilis* не с минеральной, а с органической фазой раковины (Cuif et al., 1986).

Параллельно развивалась и изотопная палеотермометрия ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$), у истоков которой стояли Г. Юри (Urey, 1951), Г. Лоуэнстам, С. Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1953), Р. Боуэн (Bowen, 1961, 1964), Р. М. Ллойд (Lloyd, 1964), А. В. Жирмунский и др. (1967), Р. В. Тейс и Д. П. Найдин (1973), В. Н. Золотарев и др. (1974). Колебания изотопного состава кислорода в зависимости от сезонных изменений температуры среды обитания фиксировались в раковинах двустворчатых, головоногих и брюхоногих моллюсков. По мере освоения метода появлялись все новые и новые сомнения в его эффективности (Горбаренко и др., 1975; Кияшко, 1984).

На основании данных изотопной и кальций-магниевого палеотермометрии предпринимались многочисленные реконструкции древних климатов как для локальных бассейнов, так и для крупных регионов (Lowenstam, 1959; Берлин и Хабаков, 1966, 1968; Lee, Wilson, 1969; Тейс, Найдин, 1973; Ясаманов, 1969, 1973, 1980, 1985, Свиточ, Куренкова, 1975; Brand, 1981). В частности, Дж. Ф. Ли и У. Уилсон (Lee, Wilson, 1969) предприняли попытку реконструкции четвертичных палеоклиматов на основании вариации содержания стронция в раковинах бивальвий, в результате чего установили, что 1000–2000 лет тому назад содержание стронция в раковинах было существенно меньше, чем в

настоящее время; в качестве основной причины этого эффекта авторы предложили возрастание аридности климата. Н. А. Ясманов (1985) во многом с помощью биогеохимических данных реконструировал ландшафтно-климатические условия юры, мела и палеогена для обширных пространств юга СССР.

Изучением химического состава раковин современных моллюсков Черного и Азовского морей занимались О. А. Бессонов (1970), В. П. Усенко (1983) и др.

Многие из упомянутых выше работ основаны на современном материале, но большое внимание уделялось и палеобиогеохимическим исследованиям. К. М. Султанов и С. А. Исаев (1971) приводят обширные данные по биогеохимии плиоценовых и четвертичных моллюсков (*Cardium edule*, *Didacna trigonides* и др.) Каспийского бассейна. Особое внимание в этих работах уделяется вопросам филогенетического контроля химического состава раковин, влияния фациальных условий, процессам фоссилизации скелетов.

Кайнозойских моллюсков Предкарпатья и Волыно-Подолии исследовали Л. Н. Кудрин, А. С. Сивакова, С. С. Мартынова (1961), палеогеографические реконструкции для неогена Усть-Енисейской впадины на основании данных о химическом составе раковин двустворчатых и брюхоногих моллюсков проводил О. В. Суздальский (1964).

Закономерности, контролирующие химический состав моллюсков и брахиопод из маастрихтских морей СССР, изучены Л. В. Лапчинской (1970, 1973). Такого же плана работу, но для поздней юры Восточно-Европейской платформы выполнила Л. И. Смылова (1974). В значительной мере связи содержания микроэлементов в раковинах ископаемых брахиопод и моллюсков с фациальным составом отложений (седиментационно-биогеохимические исследования) посвящены работы Ю. И. Каца в соавторстве с В. К. Кокунько (1975) и Г. А. Смыловым (1976); Абдель Ааля (1978, 1979), С. А. Алиева (1982), М. М. Путьгина (1988) и др.

Менее других на рассматриваемом этапе исследовались постседиментационные преобразования скелетного вещества и связанные с этим трансформации его химического состава. Однако нельзя говорить о полном отсутствии такого рода исследований. Д. Кридли (Krinley, 1960) на основании изучения состава современных и ископаемых гастропод обнаружил, что содержание стронция в ископаемых арагонитовых раковинах выше, чем в современных, а марганец в процессе постседиментационных из-

менений скелетного вещества может как накапливаться, так и рассеиваться. При изучении раковин ископаемых и современных моллюсков одного вида было отмечено изменение тесноты корреляционных связей между отдельными химическими элементами (Mg, Sr, Fe, Mn, Ba), что было отнесено на счет постседиментационных преобразований (Curtis, Krinsley, 1965; Walls et al., 1977).

К. Турекьян и Р. Армстронг (Turekian, Armstrong, 1961) заметили, что внешний вид ископаемых раковин моллюсков не всегда свидетельствует о действительной степени их вторичных изменений. Дж. Ракер и Дж. Валентайн (Rucker, Valentine, 1961) показали, что степень окремнения раковин устриц не сказывается на соотношении важнейших микроэлементов. О. Пилки и Х. Гуделл (Pilkey, Goodell 1963, 1964) отмечали уменьшение содержания магния и марганца в древних арагонитовых раковинах по сравнению с современными, а для стронция, бария и железа, наоборот, — увеличение. Дж. Л. Бишоф (Bischoff, 1968, 1969) изучал превращения арагонита в кальцит, в том числе и биогенного происхождения. Г. Розенберг (Rosenberg, 1980) высказал предположение о том, что диагенез вещества раковин начинается еще при жизни организмов и воздействие диагенетических агентов может смешиваться с факторами метаболизма. В 1975 году монографию «Карбонатные отложения и их диагенез» опубликовал Р.Г.К. Бэтурст (Bathurst, 1975). Б. Бучардт и С. Вайнер (Buchardt, Weiner, 1981) рассматривали диагенез арагонитовых раковин меловых гастропод.

В основном на оценку постседиментационного преобразования вещества было ориентировано и изучение органической составляющей раковин моллюсков. Возник специальный раздел палеобиогеохимии — палеобиохимия. Его основоположником считается П. Абельсон, который первым показал, что в ископаемых скелетных остатках сохраняются значительные количества органического вещества (Abelson, 1955, 1956).

Дж. Джонс и Дж. Валентайн (Jones, Vallentyne, 1960), изучив состав аминокислот раковин среднеплейстоценовых *Mercenaria mercenaria*, установили, что склеропроtein периостракума изученных раковин отличается по составу от такового современных аналогов. М. Флоркэн и др. (Florkin et al., 1961) нашли, что эоценовые и олигоценые раковины *Nautilus* также отличаются по составу аминокислот от современных представителей этого семейства. Позднее М. Флоркэн (Florkin, 1963) ввел понятие «палеоизация», под которым понимал самопроизвольное разрушение

органического вещества скелетов, не связанное с диагенезом. Результатом палеоизации является формирование однообразного по составу комплекса аминокислот у отдаленных в систематическом отношении организмов.

Значительное сокращение количества органического углерода в юрских раковинах *Mytilus* по сравнению с современными митилидами нашел Дж. Хадсон (Hudson, 1967). Он высказал мнение, что степень сохранности органической матрицы раковины зависит от состояния ее минеральной части, поэтому данные о минералогии и составе органических компонентов ископаемых раковин могут быть использованы для характеристики диагенеза осадочных пород.

Исследования органического вещества современных и кайнозойских моллюсков позволили Е. Т. Дигенсу и др. (Degens et al., 1966) выделить в аминокислотном составе эволюционные закономерности. О существенном различии по составу аминокислот между морскими и пресноводными моллюсками писали В. Минакши и др. (Meenakshi et al., 1969). Данные об условиях консервации аминокислот и путях их превращения в раковинах моллюсков приведены в монографии Т. В. Дроздовой (1977).

В целом в третьей четверти XX столетия была опубликована огромная по объему информация, касающаяся состава скелетного вещества современных и ископаемых организмов. Количество опубликованных данных было настолько велико, что, пожалуй, ни одна из попыток обобщения этого материала в полной мере свою задачу не выполнила. В то же время среди таких обобщений нельзя не выделить весьма информативные аналитические обзоры Дж. Д. Миллиман (Milliman, 1974), К. Х. Вольфа и др. (1971), Г. Розенберга (Rosenberg, 1980), Дж. А. Спира (1987), И. С. Барскова (1988).

К концу рассматриваемого этапа палеобиогеохимия испытала глубокий кризис, который был вызван разочарованием в эффективности ряда прикладных методик, основанных на интерпретации биогеохимических данных. В 50–70-е годы XX столетия были сделаны многочисленные реконструкции температур и солености кайнозойских и мезозойских морей, которые использовали палеобиогеохимические данные и учитывали малоамплитудные колебания значений термического и гидрохимического режимов вод. В качестве теоретической базы таких реконструкций приводились материалы исследований современных организмов, выводились громоздкие формулы расчета температур и солености воды по концентрации тех или иных химических элементов в ске-

летах беспозвоночных. К сожалению, значительная часть этих работ не выдержала испытания временем. Отклонения в первые градусы или промилле, которые использовались для характеристики состояния палеоэкосистем, в большинстве случаев отражали вариации химического состава скелетного вещества из-за постседиментационных изменений этого вещества или таксономической принадлежности организма. Хотя в целом, связи между составом скелетов беспозвоночных и условиями среды не оспариваются.

Появились серьезные сомнения в эффективности казалось бы таких надежных методов биогеохимической палеотермометрии как кальций-магний и кальций-стронциевый. Е. В. Краснов и Л. А. Позднякова (1982), опираясь на результаты исследования современных двустворчатых моллюсков Японского моря, пришли к выводу, что «кальций-магний метод... в действительности оказывается интегральным биогеохимическим методом оценки взаимодействия между организмом и его средой» (с. 97), а соотношения кальция и магния в скелете организма отражают целую гамму противоположно направленных биогеохимических реакций в процессе кальцификации, вызываемых не только внешними (температура, соленость и др.), но и внутренними факторами (половые различия, реакции тревоги, преднерестовые перестройки функций и др.). Еще более категоричен И. С. Барсков: «...ни термодинамических расчетов, ни успешных экспериментальных наблюдений, показывающих характер зависимости и возможности использования кальций-магниевого метода пока нет» (Барсков, 1988, с. 332).

Современный этап развития биогеохимии

Снижения интереса к палеобиогеохимии сказалось как на уменьшении количества исследований, так и числа публикаций. Палеогеографические выводы становятся более осторожными и взвешенными, большое внимание уделяется оценке влияния на химический состав скелетов таксономического фактора и постседиментационных изменений. Для интерпретации данных используется системный подход (Васильев, Борисенко, 1990).

Одним из основных предметов изучения становятся и ранее изучавшиеся филогенетические и онтогенетические факторы биоминерализации в целом и накопления микроэлементов в скелетах, в частности. В работах Г. Розенберга (Rosenberg, 1980), Ф. Масуды (Masuda, 1983), У. Брэнда (Brand, 1987, 1994), Дж. Моррисон и др. (Morrison et al., 1985, 1988), Ю. А. Бори-

сенко (1987), К. М. Султанова и др., (1989), А. Н. Васильева и Ю. А. Борисенко (1990) подчеркивается значение учета биологического фактора при решении любых прикладных биогеохимических задач.

Ф. Масуда (Masuda, 1983) пришел к выводу, что элементный состав скелетов беспозвоночных зависит от интенсивности метаболизма, которая максимальна при оптимальных условиях и падает в случае отклонения от этих условий в ту или иную сторону. Индивидуальность оптимальных условий для каждого вида создает многообразие соотношений химических элементов в их скелетном веществе. Я. Дофин и др. (Dauphin et al., 1990) предлагают использовать в качестве таксономического критерия для моллюсков и других беспозвоночных магний-стронциевый показатель в арагоните. О связи химического состава раковин и метаболической активности *Mytilus edulis* высказывают предположения Г. Розенберг и В. Хьюз (Rosenberg, Hughes, 1991), они отмечают, что формирование богатых кальцием частей раковины энергетически более выгодно, чем обогащенных органическим материалом или малыми элементами. Р. Т. Клейн и др. (Klein et al., 1996), изучая изотопный состав углерода и Sr/Ca отношение в раковинах *Mytilus trossulus*, предложили модель биоминерализации, в которой вариации содержания стронция и $\delta^{13}\text{C}$ объясняются метаболической активностью и соленостью вод обитания. М. Каррикер и др. (Carriker et al., 1996) показали онтогенетический тренд натрия и стронция в призматическом слое современных *Crassostrea virginica*. Х. Стешер и др. (Stecher et al., 1996) изучали онтогенетические вариации стронция, бария и изотопов кислорода в современных и плейстоценовых *Mercenaria mercenaria* и *Spisula solidissima*.

Продолжаются поиски связей химического состава раковин с минералогией и структурой. Н. Онума и др. (Onuma et al., 1979) детально изучили зависимость химического состава арагонитовых раковин современных *Pictada fucata* и пришли к выводу, что примесь изоморфных катионов контролируется близостью их ионных радиусов ионному радиусу кальция по размерам и заряду, т.е., по крайней мере, частично, биоминерализация контролируется физико-химическими процессами. Работы А. М. Кирюхина с соавторами (1988, 1990) посвящены установлению связей между микроструктурными и химическими параметрами раковин четвертичных и современных пресноводных бивальвий. Н. В. Ожигова (1992) опубликовала содержательную сводку по палеобиогеохимии устриц.

Экспериментальные исследования вещества современных моллюсков не только не утрачивают своего значения, но становятся еще более энергичными. Р. Б. Лоренс и М. Л. Бендер (Lorens, Bender, 1980) изучали состав раковин *Mytilus edulis*, живущих в лабораторных резервуарах; эксперимент показал сходное линейное соотношение между величинами Sr/Ca в среде и в арагонитовой части раковины. Также выявлены линейные зависимости Mg/Ca и Na/Ca. Современные черноморские моллюски изучал М. Г. Паланский (1989). М. Алмейда и др. (Almeida et al., 1998) исследуют механизмы аккумуляции тяжелых металлов, в частности свинца, в раковинах *Crassostrea gigas*. Биологический и экосистемный контроль распределения в кальците современных *Mytilus edulis* Mg, Mn, Sr, Ba и Pb оценивали Э. В. Путтен и др. (Putten et al., 2000).

А. Н. Васильев и Ю. А. Борисенко (1990) обратили внимание на тесную связь химического состава раковин бивальвий и гастропод с их этолого-трофическими особенностями. Для палеоэкологических оценок использовались не разрозненные определения, а обобщенные показатели для захоронений из слоев среднего миоцена Волыно-Подолии.

В 1988 г. коллективом сотрудников Палеонтологического института АН СССР (Физические и..., 1988) опубликована комплексная работа методического плана с многочисленными иллюстрациями применения биогеохимических методик. Детально рассмотрены возможности палеобиогеохимических оценок температур и солености древних бассейнов. Специальный раздел посвящен технике и методике исследований скелетного вещества. Намечены важнейшие направления дальнейшего развития палеобиогеохимии. Выделены фактографическое, тафономическое, палеогеографическое, палеоэкологическое, биосферное, палеобиогеохимическое, минералого-литологическое направления.

Достигли расцвета изотопные исследования, причем наряду с изотопами кислорода широко применяются изотопы углерода, стронция (Burke et al., 1982; Klein et al., 1996; Rahimpour-Bonab, 1997; Hong, 1999; Tripathi et al., 2001; Aliyev et al., 2002). Использованию отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для целей событийной стратиграфии посвящены работы Я. Фейцера (Veizer, 1997, 1999). В одной из этих работ (Veizer, 1997) приведены данные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в 250 рострах белемнитов из верхней юры и нижнего мела, в другой (Veizer, 1999), на основании более 3,5 тыс. образцов скелетов морских ископаемых (фораминифер, брахиопод, белемнитов, бивальвий), составлена уточненная кривая отношения стронциевых

изотопов для морских вод фанерозоя. Влияние температуры, солености и гидродинамики на изотопный состав гастропод Карибского моря оценивают Д. Джири и др. (Geary et al., 1992). Д. Серже и др. (Surge et al., 2001) изучают изотопный состав слоев роста раковин *Crassostrea virginica*, такого же рода исследования, но для пресноводных двустворок проводят Д. Л. Дэтман и др. (Dettman et al., 1999).

Изотопные данные и содержание ряда химических элементов в раковинах моллюсков для увязки стратотипических разрезов карбона применяют У. Брэнд с соавторами (Brand, Brenckle, 2001; Brand, Bruckschen, 2002).

Р. Ф. Масуда (Masuda, 1987), Ю. А. Борисенко (1990, 1998), Я. Дофин и др. (Dauphin et al., 1989), Д. Медакович и др. (Medaković et al., 1989) занимаются изучением минералогии скелетов беспозвоночных. Это традиционное направление, берущее свое начало со ставших уже классическими работ К. Чейва, Р. Васковиака, приобрело особое значение в связи с исследованием постседиментационных преобразований ископаемых биогенных карбонатов.

Оценка степени диагенетического изменения ископаемых скелетов стала практически самостоятельным направлением биогеохимии, так как сохранность вещества раковины – это сохранность информации, которая может быть получена в результате биогеохимического изучения этой раковины. Особого внимания заслуживают экспериментальные работы по растворению карбонатов биогенного происхождения (Bilinski, Schindler, 1982; Mucci, Morse, 1983; Lecuyer, 1996), которые продолжили исследования 60–70-х годов К. Э. Чейва (Chave, 1962, 1966), Л. С. Лэнда (Land, 1967), Л. Н. Пламмера и Ф. Т. Маккензи (Plummer, Mackenzie, 1974). Э. Муцци и Дж. Морзе (Mucci, Morse, 1983) изучали растворение различных биогенных карбонатов в дистиллированной воде. К. Лекьер (Lecuyer, 1996) оценивал возможные диагенетические изменения биогенных карбонатов путем экспериментального нагревания.

М. Дж. Кенниш и Р. Э. Лутц (Kennish, Lutz, 1999) приводят результаты длительного эксперимента по растворению раковин глубоководных бивальвий. Многочисленные работы посвящены раннему диагенезу биогенного кальцита и арагонита (Maliva, 2000; Brachert, Dullo, 2000; Hoyer et al., 2001).

Специальные исследования постседиментационных изменений ископаемых раковин моллюсков в различных обстановках захоронения проводили У. Брэнд и Дж. Фейцер (Brand, Veizer,

1980; Veizer, 1983), Дж. О. Моррисон (Morrison, 1988), А. Н. Васильев и Ю.А. Борисенко (1989) А. Н. Васильев (1999) и др. У. Брэнд и Дж. Фейцер (Brand, Veizer, 1980) пришли к тому, что с установлением диагенетического равновесия с метеорными водами в биогенном карбонате кальция наблюдается уменьшение концентрации Sr, Na, ^{18}O , частично ^{13}C , возможно, Mg (в зависимости от оригинальной минералогии) и одновременное возрастание содержания Mn, Fe и, возможно, Mg.

Многочисленные работы посвящены изучению органической составляющей раковин моллюсков. М. Акияма (Akiyama, 1980, 1981) на основе изучения современных и ископаемых (от плейстоцена до юры) *Crassostrea virginica*, *Mercenaria mercenaria*, *Nautilus pompilius* рассматривает процессы, определяющие деструкцию аминокислот ископаемых раковин. Такие же исследования, но на *Osreidae* и *Glucymeridae*, проводит Т. Самата (Samata, 1981). И. Э. Кобэйб и Л. М. Пратт (CoBabe, Pratt, 1995) исследуют молекулярный и изотопный состав липидов раковин бивальвий, Дж. Веймиллер и др. (Wehmiller et al., 1995) рассматривают возможности использования аминокислотного состава раковин для целей хроностратиграфии четвертичных морских отложений. Г. Гудфрэнд и др. (Goodfriend et al., 1997, 2001) изучают онтогенетические аспекты в содержании отдельных аминокислот в скелетном веществе бивальвий из родов *Arctica* и *Chione*. Я. Дофин (Dauphin, 2002) приводит новые данные о важной роли органической матрицы в процессах биоминерализации и диагенетического преобразования скелетного вещества.

Палеобиогеохимические данные используются как обоснование палеоклиматических реконструкций разной детальности и масштаба (Ясаманов, 1985; А.с. № 1224762, 1986; Brand, 1987, 1989, 1993, 1994; Abel and Williams, 1989; Rosental, Katz, 1989; Борзенкова, 1992; Dingle, Lavelle, 1998). Дж. О. Моррисон и др. (Morrison et al., 1985) приводят данные о практически не тронутых постседиментационными изменениями каменноугольных скелетах беспозвоночных из захоронений в битуминозных глинах и реконструируют на основании их биогеохимии палеообстановки. Д. Люцканов и др. (1987) изучают микроэлементный состав неогеновых бивальвий Северной Болгарии. Б. Л. Ингрэм и др. (Ingram, 1998), изучив стабильные изотопы и состав малых элементов (Sr/Ca и Mg/Ca отношения) остракод и гастропод из маршевых отложений, реконструировали плейстоценовые обстановки залива Сан-Франциско. Предпринимаются попытки детальной реконструкции с использованием биогеохимических

данных обстановок средней и поздней юры Англии и северо-западной Польши (Malchus, Steuber, 2002), миоцена Аргентины (Scasso et al., 2001) и Центральной Италии (Ghetti et al., 2002; Anadon et al., 2002), голоцена Антарктики (Berkman, Ku, 1998) и др. В частности, П. Анадон и др. (Anadon et al., 2002) на основании отношений Sr/Ca и Mg/Ca в раковинах моллюсков и остракод установили неморское происхождение позднемиоценового бассейна Велона в Италии, связав выявленные по палеоэкологическим данным изменения его солености с поступлением глинных хлоридных натриевых вод.

Приведенный выше обзор современных работ показывает все более и более возрастающий интерес к исследованиям в области палеобиогеохимии. И результаты экспериментов, и данные изучения современных организмов в обычных и экстремальных обстановках, и исследование ископаемых остатков показывают, что роль филогенетического эффекта и постседиментационных преобразований в формировании ископаемого скелета в большинстве случаев значительна, поэтому количественные оценки параметров палеобассейнов биогеохимическими методами если и возможны, то представляют задачу отдаленного будущего. Вероятно, это произойдет тогда, когда в полной мере будет сформулирована модель, объясняющая пути поступления элементов-примесей в скелетную ткань и определяющая их место и форму присутствия в минерально-органическом комплексе (Барсков, 1988).

Вместе с тем, очевидно также и то, что увеличивающаяся сложность интерпретации палеобиогеохимических данных не должна приводить к отказу от подобных исследований. Многолетний опыт свидетельствует, что палеобиогеохимические данные могут с успехом использоваться для качественных оценок условий морских и пресноводных экосистем. Существенные колебания тех или иных параметров вод обитания настолько отчетливо «регистрируются» в химическом составе скелетов организмов, что эти записи могут быть расшифрованы почти всегда, независимо от степени превращений, которые испытывает скелетное вещество в послезиженный цикл (Васильев, 2000).

Минералы, секретируемые живыми организмами, разнообразны; у одноклеточных и губок преобладает кремневая биоминерализация; весьма широко, особенно у беспозвоночных, распространена карбонатная минерализация; у позвоночных и брахиопод скелет имеет фосфатный состав. Моллюски, как и большинство беспозвоночных, строят свои скелеты из карбонатов кальция.

О причинах, вызвавших появление кальцифицированных скелетов, существуют различные мнения (Vermeij, 1989); на первое место обычно выносят такие факторы, как повышение содержания Са и/или кислорода в водах кембрийских бассейнов, появление хищников, повышение значения жесткого скелета. Нам кажется очень привлекательной версия, объясняющая выделение кальция за пределы организма как средство защиты от его избытка.

Минералогия и морфология кристаллов карбонатов определяются типом их осаждения (Wilbur, 1964; Макридин, 1985). Например, морфология неорганических форм CaCO_3 контролируется, главным образом, скоростью кристаллизации и насыщенностью вод осаждения магнием и натрием (Folk, 1974). Для биогенных карбонатов зависимость от окружающей среды осложняется участием в процессах биоминерализации обменных реакций организма.

Формирование скелета моллюсками

Скелетная ткань моллюсков представляет собой сложный минерально-органический комплекс, образованный кристаллитами разного уровня размерности, одетыми в чехол из органической пленки — матрицы (Барсков, 1984). Ключевой параметр в биологическом контроле формирования кристалла CaCO_3 — взаимодействие макромолекул аминокислот с минеральной фазой.

Скелетный материал у моллюсков выделяют секреторные клетки эпителия мантии без прямого контакта с раковиной. Исключение составляют лишь места прикрепления мантии и борозды периастракума, где такой контакт имеется. Компоненты, из которых строится раковина, поступают в заключенную между мантией и раковиной экстрапаллиальную жидкость. По данным И. Кобаяси (Kobayashi, 1969) в экстрапаллиальном флюиде моллюсков, секретирующих кальцитовую раковину, присутствует лишь одна фракция протеина, в то время как у моллюсков с арагонитовой или смешанной арагонит-кальцитовой раковиной экстрапаллиальная жидкость содержит три фракции протеина. По ионному составу экстрапаллиальная жидкость и гемолимфа моллюсков близки.

Моллюски обладают «матрицируемым» типом биоминерализации (Degens, 1967; Lowenstam, 1981). В соответствии с этой моделью организм контролирует, во-первых, выведение и связывание кальция в молекулярной и кристаллографической формах, во-вторых, объединение минеральных частиц в агрегаты определенной морфологии и структуры (Барсков, 1988). Исполнительная роль в этом контроле принадлежит органической матрице, которая определяет минералогию и форму минеральных единиц (Hare, Abelson, 1965; Matheja, Degens, 1968; Hunter, 1996; Choi, Kim, 2000).

Процесс биоминерализации включает две стадии: 1) нуклеацию минеральной фазы и 2) рост минеральной фазы. Наиболее общая схема биоминерализации имеет следующий вид.

Изначально формируется органическая матрица, в субмолекулярных пустотах которой образуются минеральные зародыши. Размеры этих пустот очень малы, поэтому на начальном этапе минерализации органическая матрица количественно значительно превосходит минеральную составляющую (Travis, 1970). Постепенно кристаллиты растут и замещают окружающее их органическое вещество, но не полностью, их рост останавливается тогда, когда между соседними минеральными индивидами еще сохраняется органическая пленка. Таким образом формируется скелетная ткань, сложенная кристаллитами карбоната кальция, которые скреплены органическим цементом. Толщина органических пленок, разделяющих элементарные кристаллиты, может варьировать, но в большинстве случаев она выражается в первых нанометрах. В процессе формирования скелета органическая матрица играет роль подводящих каналов, по которым поступает

необходимое для строительства минеральной части скелета вещество (Голубев, 1988).

У двустворчатых моллюсков образование раковины начинается с формирования периостракума эпителиальными клетками внешней мантийной складки. Периостракум — наиболее внешний органический слой раковины, состоящий из протеинов (Degens, 1967). Этот слой играет роль субстрата при начальной нуклеации и росте кристаллитов внешнего слоя раковины.

У пресноводных бивальвий периостракум обычно толстый и имеет многослойное строение, у разных форм выделяют от двух до четырех слоев. Например, у Unionidae периостракум состоит из двух слоев. Внешний слой секретируется в борозде периостракума, тогда как внутренний выделяется эпителием внешней мантийной складки. Периостракум достигает максимальной толщины у края раковины. Биоминерализация начинается в пределах внутреннего периостракума с возникновения волокнистых сферолитов, которые растут по направлению к внутренней части раковины, образуя внешний арагонитовый призматический слой раковины (Chesa, 2000). В строении периостракума *Mytilus edulis* выделяют три слоя, у *Solemya parkinsoni* — четыре (Taylor et al., 1969). У моллюсков с преимущественно кальцитовой минеральной фазой (Ostreidae, Pectinidae и др.) периостракум тонкий и почти незаметный.

Органическое вещество раковины

Важная роль органической матрицы в процессах биоминерализации никем не оспаривается с 60-х годов XX ст., когда Н. Ватабэ и К.М. Вильбур (Watabe, Wilbur, 1960) на основании экспериментальных данных показали влияние свойств органической матрицы на тип кристаллизации раковины моллюска. С тех пор, по мере совершенствования электронной микроскопии и другой аналитической техники, накоплен большой объем информации, касающейся состава, положения и кристаллизационной роли органического вещества в раковинах моллюсков (Degens, Schmidt, 1966; Watabe, 1981; Bowen, Hieng, 1996; Dauphin, 2002).

Изучение перламутрового слоя раковины моллюсков позволило выделить в органической матрице несколько фракций, отличающихся по растворимости. Межкристаллический матрикс раковин моллюсков образован в основном нерастворимыми компонентами, а внутрикристаллическое органическое вещество — растворимыми (Dauphin, 2002). Предполагается, что растворимая фракция органической матрицы контролирует начальные стадии

биоминерализации – нуклеацию минеральной фазы (Weiner, Hood, 1975). Дж. Мэрксен и У. Беккер (Marxen, Becker, 2000) показали, что кальций-связывающая функция как растворимой, так и нерастворимой фракций органической матрицы пресноводной улитки *Biomphalaria glabrata* сильно зависит от pH экстрапаллиальной жидкости; наиболее активен процесс связывания кальция протеинами при pH=7,4.

Органическое вещество раковин моллюсков содержит различные органические соединения (CoVabe, Pratt, 1995), но наиболее весома в нем доля белков и продуктов их преобразования – пептидов и аминокислот.

Свойства и состав белков, образующих органическую матрицу раковин моллюсков заметно изменяются в зависимости от филогенетического уровня организма, тогда как белки мягкой ткани у моллюсков разных таксономических групп практически одинаковы (Nare, Abelson, 1965; Degens et al., 1966). Из аминокислот белков в конхиолине моллюсков преобладают глицин, аланин, серин, аспаргиновая и глутаминовая кислоты. Больше количество глицина фиксируется в скелетах примитивных форм моллюсков, а для более развитых организмов характерно возрастание роли аспарагиновой кислоты, треонина и глутаминовой кислоты (Degens et al., 1966).

Не менее интересны и данные, касающиеся онтогенетического тренда состава аминокислот. В современных раковинах бивальвий *Arctica islandica*, по данным Г. Гудфренда и К. Р. Вейдмана (Goodfriend, Weidman, 2001), с биологическим возрастом уменьшается относительная концентрация кислых аминокислот (аспарагиновая и глутаминовая кислоты, аланин), а содержание основных аминокислот, включая тирозин, фенилаланин и лизин, увеличивается. Этот тренд может отражать изменение состава протеинов в связи с уменьшением скорости роста скелета. Продукция большинства кислых протеинов, которые играют значительную роль в минеральном росте, возможно, предпочтительна во время фазы быстрого роста, тогда как протеины, усиливающие структурную стабильность раковины, более полезны на поздних стадиях.

Заметно отличаются соотношения аминокислот в кальцитовых и арагонитовых скелетах (Abelson, 1956; Samata, 1981). В органическом веществе из кальцитовых раковин отмечено более высокое содержание аспарагиновой кислоты, серина и глицина, а в арагонитовых раковинах – лейцина и пролина. Это различие касается даже арагонитовых и кальцитовых фрагментов одной ра-

ковины. П. Хэйр (Hare, 1963) установил, что в белке из кальцита *Mytilus californianus* содержится больше кислых и меньше основных аминокислот, чем в белке, выделенном из арагонита той же раковины.

Как уже отмечалось выше, органическая матрица осуществляет контроль ориентации кристаллов минеральной фазы, а, следовательно, и морфологии раковин (Degens, Schmidt, 1966). На основании данных эксперимента с эпитаксиальным выращиванием кристаллов синтетического кальцита Дж. Айзенберг и др. (Aizenberg et al., 1994) показали, что протеины из спикул губок, призм моллюсков и скелетных элементов иглокожих специфически взаимодействуют с различными гранями ромбоэдра кальцита.

Высказывалось предположение о специфичности отдельных аминокислот в отношении связывания различных ионов; Э. Т. Дигенс (Degens, 1967) пришел к мнению, что связывание двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}) осуществляется преимущественно аспарагиновой и глутаминовой кислотами, а те же функции в отношении анионов выполняют лизин, гистидин и аргинин.

Различия в свойствах органических соединений раковин моллюсков предопределили различную судьбу этих соединений в постседиментационных обстановках. Впервые обратил на это внимание П. Эбельсон (Abelson, 1959), проведший сравнительное изучение состояния органической матрицы раковин современных, плейстоценовых и миоценовых бивальвий *Mercenaria mercenaria*. Было отмечено, что белок в плейстоценовых раковинах разрушен до пептидов и аминокислот, а в миоценовых — до аминокислот. Чаще всего ископаемые раковины моллюсков, по сравнению с современными аналогами, характеризуются сокращением как количества аминокислот, так и их разнообразия. М. Флоркэн (Florkin, 1965) пришел к выводу, что содержание аминокислот в ископаемых раковинах на порядок меньше, чем в современных.

За последние столетия проблеме диагенеза органического вещества скелетов моллюсков посвящены многочисленные работы (Florkin, 1963; Gregoire, 1971; Akyama, 1981; Борисенко, 1989 и др.). Из них видно, что механизмы разрушения белка весьма разнообразны, но сам процесс довольно устойчив во времени, что позволяет сейчас некоторым исследователям говорить об аминокислотной геохронологии (Wehmiller et al., 1995; Goodfriend, Weidman, 2001).

Минеральный состав раковин моллюсков

Из довольно многочисленного семейства биоминералов в скелетах моллюсков обнаружены лишь три – кальцит, арагонит и ватерит, причем, последний встречается крайне редко. Многие моллюски строят свои раковины из арагонита, не менее часто встречаются двуминеральные арагонит-кальцитовые скелеты. У большинства цефалопод и гастропод раковины арагонитовые, смешанная минералогия встречается намного реже (Lowenstam, 1981). Бивальвии имеют или арагонитовый или смешанный арагонит-кальцитовый скелет; чисто кальцитовые раковины двусторок не известны. Так, в раковинах устриц, часто рассматриваемых как чисто кальцитовые, миоостракум аддукторов и внутренний лигамент сложены арагонитом (Stenzel, 1963).

Арагонит и кальцит – две полиморфные модификации карбоната кальция, отличающиеся не только сингонией кристаллов, но и характером замещения иона Ca^{2+} в структуре CaCO_3 , что очень важно в биогеохимическом отношении. Арагонит – ромбическая модификация карбоната кальция, в его структуре позиции Ca^{2+} могут занимать предпочтительно двухвалентные катионы с ионным радиусом, равным или большим радиуса кальция, поэтому для биогенного арагонита характерна значительная изоморфная примесь стронция (Карбонаты..., 1987). В кальците – тригональной модификации CaCO_3 , изоструктурной магнезиту, кальций чаще замещается магнием – катионом с меньшим ионным радиусом.

Минералогии скелетов моллюсков посвящены многочисленные работы (Bøggild, 1930; Lowenstam, 1954; Waskowiak, 1962; Dodd, 1963 и др.), в которых дискуссия разворачивается не столько вокруг состава раковин, сколько вокруг значимости факторов, определяющих этот состав. Среди таких факторов обычно рассматривают влияние органической матрицы, температуру и соленость вод обитания. Если с ролью органической матрицы можно согласиться, то в отношении экологического контроля минералогического состава раковин полной определенности нет, что поддерживает интерес к изучению минералогии скелетного вещества и в настоящее время (Борисенко, 1991, 1998, 2001б; Maliva et al., 2000 и др.).

У гастропод минеральный состав раковин в основном контролируется генетически. Как свидетельствует Ю. А. Борисенко (2001б), лишь около 15 % из них обладают двуминеральным кальцит-арагонитовым скелетом, а остальные – арагонитовым

без примеси кальцита. В отдельных случаях этот признак распространяется до уровня семейства, надсемейства и даже подкласса. Например, представители подклассов Opisthobranchia и Pulmonata имеют исключительно арагонитовый скелет.

У бивальвий, обладающих смешанным арагонит-кальцитовым скелетом, соотношение этих минеральных форм обнаруживает корреляцию с температурой вод обитания (Lowenstam, 1954; Dodd, 1963 и др.). Для раковин *Mytilus edulis*, обитающих в теплых водах, отмечена редукция кальцитового призматического слоя, тогда как перламутровый арагонитовый слой развит хорошо (Waskowiak, 1962). Дж. Р. Додд (Dodd, 1967) нашел, что раковины тропических форм *Mytilus californianus* имеют арагонитовый состав, а другие представители этого вида, живущие в менее теплых водах, могут содержать кальцит. Эта зависимость не свойственна молодым мидиям, а устанавливается после достижения ими определенного возраста. Еще менее очевидна связь между отношением арагонит/кальцит и соленостью вод обитания. Дж. Д. Тейлор и др. (Taylor et al., 1969) предостерегают от ошибок при выявлении подобных закономерностей, подчеркивая, что организмы, секретирующие и арагонит и кальцит, содержат эти полиморфные модификации кальция в разных слоях, а толщина этих слоев может варьировать как от вида к виду в пределах рода, так и в онтогенезе.

ГЛАВА 3 МЕТОДИКА БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Зарождение биогеохимии было тесно связано с успехами аналитической химии. Появление сравнительно надежных методик химического анализа вещества сделало возможным и изучение скелетных частей организмов. На первых порах многие нерешенные проблемы, возникающие при интерпретации биогеохимических данных, объяснялись слабым аналитическим обеспечением; несовершенство приборов компенсировалось варьированием методик отбора и подготовки скелетного материала. В настоящее время в биогеохимических исследованиях используется практически весь современный спектр аналитических методов количественного химического и физико-химического анализа, которые обеспечивают высокую точность и воспроизводимость определений. Поэтому на первый план зачастую выходит экономический фактор — большей популярностью при массовых определениях пользуются пусть менее чувствительные и воспроизводимые, но и менее дорогостоящие виды анализа.

Отбор и подготовка палеонтологических проб к анализу

При отборе проб ископаемых остатков из обнажений и кернового материала для палеобиогеохимических исследований выполняются те же требования, что и при проведении других геологических исследований палеогеографической и стратиграфической направленности. Отбор палеонтологических проб представляет собой завершающую процедуру изучения разреза и предваряется стратиграфическими, тафономическими и палеоэкологическими описаниями.

Несмотря на то, что окончательные выводы о степени сохранности скелетного вещества могут быть сделаны лишь на ос-

новании геохимических и микроструктурных исследований, уже на стадии отбора материала возможна отбраковка раковин со следами перекристаллизации, окремнения, ожелезнения и других вторичных изменений. Если целью исследований являются палеогеографические реконструкции, то при отборе палеонтологических проб должна учитываться возможность антропогенного загрязнения, что вполне вероятно вблизи крупных автомагистралей, промышленных предприятий и т.п.

Образец должен быть тщательно очищен от вмещающей породы и инородных нарастаний. В зависимости от характера сцепления породы и раковины, состава цементирующего материала используют различные способы механической и химической очистки. Для механической чистки обычно применяется жесткая щетка, в тех случаях, когда это не дает удовлетворительный результат, используются электромеханические приспособления, чаще всего бормашины с алмазными наконечниками, например, стоматологическая безрукавная электрическая бормашина БЭПБ-2 или БЭПБ-3 (Смыслов, 1975; Физические и..., 1988). Удаление частиц вмещающих пород из микротрещин, поровых каналов производится под микроскопом. После механической очистки раковины обмывают, помещая на 20-30 с в дистиллированную воду или слабый раствор соляной кислоты (Morrison, Brand, 1988).

Если механическими средствами не удастся освободить раковину от карбонатных или органических инородных примесей, то применяют химическую очистку с использованием, чаще всего, уксусной и соляной кислоты, перекиси водорода. Для очистки раковин гловоногих моллюсков и брахиопод, пропитанных битумами, У. Брэнд (Brand, 1987) использовал ацетон и четыреххлористый углерод.

Очистка от органических примесей еще более актуальна при геохимическом изучении скелетов современных моллюсков. От органических пленок и частиц поверхность раковины трудно освободить механическими средствами, для этой цели многие исследователи применяют обработку раковин 5 % раствором гипохлорита натрия или 30 % раствором перекиси водорода, забуферированным до $\text{pH}=7$ 10 % водным раствором аммиака (Физические и..., 1988).

Чистота проб обязательно контролируется под микроскопом или в ультрафиолетовом свете; в последнем случае инородные примеси заметно отличаются от скелетного вещества по характеру свечения.

Позиция отбора пробы в пределах раковины

Некоторые виды физико-химического анализа требуют небольшие навески исследуемого вещества, что позволяет анализировать не весь материал раковин, а их отдельные фрагменты. В большей степени это касается моллюсков с крупной раковиной. Очевидно, что выбор между целораковинными и послойными или фрагментарными определениями диктуется целями исследований.

Результаты работ, посвященных онтогенетическому вкладу в вариации химического состава раковин моллюсков, показывают, что химические элементы распределены в раковине неравномерно, поэтому их концентрации, определенные для отдельных частей раковины, могут быть не типичными для всей раковины в целом (Rosenberg, 1980; Klein et al., 1996).

В свете этого существуют разные точки зрения в отношении выбора позиции биогеохимического опробования в пределах раковины.

Сторонники послойного опробования считают, что пренебрежение онтогенетическими принципами приводит к значительному ослаблению корреляционных связей химического состава раковин с условиями окружающей среды (Rosenberg, 1980). Вместе с тем, достоверно установлены онтогенетические вариации в слоях нарастания немногих компонентов раковины, в первую очередь это касается органического вещества, кальция (Hare, 1969) и магния (Moberly, 1968; Краснов, Позднякова, 1982). В то же время, отбор проб из слоев нарастания сопряжен с существенными трудностями; для этой цели либо применяют микроанализаторы, которые не отличаются высокой точностью определения большинства микроэлементов, либо отбирают пробы бормашиной из крупных раковин с хорошо выраженными годовыми нарастаниями (Позднякова, 1980), что повышает риск загрязнения пробы инородными примесями. Ситуация существенно изменилась в последнее время благодаря разработке новой аналитической техники, позволяющей производить микроанализ высокого качества даже в полевых условиях (Putten et al., 1999).

Более широко распространены так называемые целораковинные определения. В этом случае в качестве исходной пробы измельчается вся раковина и лишь после этого отбирается необходимая навеска. Такой подход применим к раковинам, однородным по минеральному составу; для смешанных арагонит-кальцитовых раковин (например, *Mytilus*) целораковинные опре-

деления малоэффективны. В то же время, необходимо отметить, что анализ целых раковин очень часто является вынужденным или из-за небольшого размера скелетов, или из-за отсутствия выраженных слоев нарастания. Кроме того, в этом случае практически не существует ограничения в применении аналитических методов, в том числе и требующих больших исходных навесок. Последнее условие немаловажно, так как количество отобранного материала должно быть достаточным для количественного анализа содержания микроэлементов.

Иногда, изучая крупные раковины, исследователи отбирают пробы для биогеохимических исследований в пределах определенного фрагмента скелета, например, брюшного края бивальвий (Краснов, Позднякова, 1982; Васильев, Журавель, 1989). При этом, вероятно, могут не включаться в пробу некоторые фрагменты раковины, которые заведомо отличаются либо по минеральному составу, либо по степени постседиментационных изменений от основной части раковины.

Опираясь на опыт многолетних исследований, мы считаем, что залогом успешного проведения любого эксперимента является постоянство условий. Очевидно, что почти бессмысленно сравнивать результаты послойных и целораковинных определений. Исходя из того, что далеко не для всех видов моллюсков послойные определения возможны, мы остановились на оценке содержания химических элементов в целых раковинах.

Аналитические методы

Современный арсенал физико-химических методов аналитической химии весьма широк и многие из этих методов могут применяться для биогеохимических исследований. Все же по различным причинам для оценки элементного химического состава карбонатных скелетов моллюсков чаще других используют комплексонометрическое титрование, атомно-эмиссионную и атомно-абсорбционную спектроскопию, рентгено-флуоресцентный анализ и эмиссионную плазменную спектроскопию. Выбор конкретного метода определяется целями исследований.

Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование было введено в практику биогеохимических исследований в связи с необходимостью массовых оценок содержания в скелетном веществе магния и кальция (Берлин, Хабаков, 1969; Позднякова, 1980) для палеотемпературных реконструкций. Обычно применяется стандартная

методика, включающая кислотное разложение пробы с последующим титрованием кальция и магния комплексоном III (трилоном Б). Разработаны модификации комплексометрического титрования, позволяющие сократить исходную навеску кальцитовых проб до 0,1–0,05 г (Краснов, Позднякова, 1982).

В 60–80 годы прошлого столетия метод комплексометрического титрования кальция и магния широко применялся для определения температур палеобассейнов, темпов роста, возраста морских беспозвоночных и в других целях (Берлин, Хабаков, 1966, 1970, 1974 и др.; Ясаманов, 1969, 1980, 1985 и др.; Краснов и Позднякова, 1975, 1982 др.).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Атомный эмиссионный спектральный анализ является одним из основных, наиболее распространенных, высокопроизводительных способов аналитического контроля элементного состава природных объектов (Карякин, Грибовская, 1979). Он основан на изучении спектра, излученного атомами, которые возбуждаются в плазме электрической дуги. Атомно-эмиссионная спектроскопия обладает целым рядом достоинств, что определяет ее лидирующую позицию среди других методов, используемых при палеобиогеохимических исследованиях. Возможность применения малых навесок позволяет анализировать мелкие объекты и небольшие фрагменты раковин. Кроме этого, атомно-эмиссионная спектроскопия обладает сравнительно низким пределом обнаружения для многих химических элементов, отличается экспрессностью и простотой пробоподготовки. Немаловажным является и то, что методика эмиссионной спектрометрии хорошо разработана, некоторые ее модификации позволяют производить приближенный к количественному и количественный анализ (Киприкова, 1980; Количественный спектральный..., 1989).

Образцы для эмиссионного спектрального анализа измельчаются до размера частиц 0,074 мм или 200 меш. Истирание проб производится либо вручную, либо с использованием керамических истирателей и механических ступок. Использование механических средств не исключает заражение проб посторонними примесями, поэтому в рамках настоящей работы измельчение проб производилось вручную в агатовых ступках.

При проведении количественного спектрального анализа используют буферные смеси, которые выравнивают условия испарения различных по составу проб, стабилизируют температуру пламени и в конечном итоге позволяют повысить чувствитель-

ность анализа. Буферные смеси подбирают с учетом свойств изучаемых объектов и определяемых элементов. При анализе биогенных карбонатов наиболее эффективно использование в качестве буфера $RbCl$, $LiCl$ (Поляков, 1980), NH_4Cl (Васильев, Журавель, 1989) и др. Значительная часть проб, изученных в рамках настоящей работы, буферировалась хлористым аммонием, что позволило заметно повысить чувствительность ряда аналитических линий, не загрязняя пробы металлами носителя.

Для биогеохимических исследований применяют спектрографы с большой разрешающей способностью, из дифракционных спектрографов наиболее оптимальными являются ДФС-8, СТЭ-1, PGS-2 фирмы Analytik Jena AG и др.

В рамках настоящих исследований использовался в основном спектрограф СТЭ-1, который обладает хорошими характеристиками разрешения и распределения энергии сплошного спектра на большей части спектрограмм, что создает благоприятное соотношение между полезным сигналом и фоном. Сжигание проб производилось в канале угольного электрода в дуге переменного тока 20 А. Использовались угольные электроды ОСЧ-7-4. Ширина щели спектрографа 0,015 мм, экспозиция 2,5 мин. Спектры фотографировались на спектральных пластинках тип 2 чувствительностью 15 ед. ГОСТ. Спектральные линии химических элементов и фон фотометрировались на микрофотометре MD-100 фирмы Karl Zeiss. Оценка концентрации производилась по градуировочным графикам, составленным на основании эталонных образцов СГ-1А, СГ-2, СИ-1. Также для этой цели использовались внутрилабораторные стандартные образцы «арагонит» и «кальцит», созданные в спектральной лаборатории кафедры геологии ХНУ (Лапчинская и др., 1988).

Используемая методика позволила определить в арагонитовых и кальцитовых образцах Mg, Sr, Na, Cu, Ti, Mn, Zr, В, Al, Si, Се, La, Y и другие микроэлементы.

Воспроизводимость анализа оценивалась по данным внутрилабораторного контроля. Контрольная проба сжигалась на каждой пластинке. В контрольной выборке ($n=35$) коэффициенты вариации для различных химических элементов меняются в довольно широких пределах, но не превышают 25 %, что характеризует проведенный анализ как достаточно воспроизводимый. Наименьшие коэффициенты вариации свойственны марганцу, стронцию и титану (8–9 %), несколько более высокие — железу, кремнию и меди (11–13 %), для бария, магния и бора этот пока-

затель еще выше (17-18 %), а для натрия и алюминия – самый высокий (23-25 %).

Правильность анализа определялась на основе межлабораторного контроля относительно данных анализа контрольных образцов методами атомной абсорбции и пламенной спектрометрии, эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой

Существенный прогресс в эмиссионном спектральном анализе связан с использованием высокочастотного индуктивно-связанного плазменного разряда. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением индуктивно-связанной плазмы (ИСП) позволяют определять наибольшее число элементов (более 70) по сравнению с другими оптическими спектральными методами. Причем, в их числе легколетучие и очень термостойкие, легковозбудимые и трудновозбудимые элементы. Весьма широк интервал определяемых концентраций элементов, составляющий 4-6 порядков величины, что объясняется сосредоточением и высокой эффективностью возбуждения элементов в осевом канале ИСП и практическим отсутствием самопоглощения излучения элементов пробы в более горячих периферийных участках плазменного факела, окружающих осевой канал. Воспроизводимость величины аналитических сигналов и результатов анализа высокая во всем интервале определяемых содержаний элементов (Высокочастотный индуктивно-связанный..., 1987). Еще одним достоинством ИСП является отсутствие или малое влияние матричных элементов пробы на величину аналитических сигналов определяемых элементов, что существенно упрощает проблему образцов сравнения и позволяет во многих случаях вести количественный анализ проб разнообразного матричного состава, используя одну общую серию образцов сравнения, содержащих только определяемые элементы (Чудинов, 1990).

Эмиссионная спектроскопия с ИСП обладает всеми качествами, необходимыми для анализа природных объектов, в том числе и раковинного вещества моллюсков (Putten et al., 1999). Макроэлементы определяют из малых навесок, а микроэлементы – либо одновременно с макроэлементами (Church, 1981), либо из отдельной навески после кислотного разложения пробы (Crock et al., 1983). Многие фирмы, специализирующиеся на производстве аналитического спектрального оборудования, вы-

пускают атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, для биогеохимических исследований используется оборудование фирм Elemental Scientific (ESI), Thermo Jarrell Ash Corp. и др.

Проведенные нами исследования показали высокие возможности использования эмиссионной спектроскопии с ИСП для целей палеобиогеохимического анализа. Пробы скелетного вещества подвергались кислотному разложению и анализировались на установке Trace Scan Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash Corp. в аналитической лаборатории Института монокристаллов НАН Украины (г. Харьков). В качестве плазмообразующего, охлаждающего и распыляющего газа использован чистый аргон. В изученных пробах оценивалось содержание Si, Al, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, Ni, Co, Y, Zr, Mo, B, Cr, Cu, Sr, Ba, Be, V, La.

Точечный атомно-эмиссионный микроанализ

Для изучения локальных участков и слоев раковин применяется атомно-эмиссионный микроанализ. Для возбуждения спектра используются лазерные установки фирм GBC Scientific Equipment Pty Ltd., ARL Materials Group и др. В силу сложности подготовки эталонных образцов, на этих приборах возможны лишь полуколичественные определения (Физические и..., 1988).

Эмиссионная пламенная спектроскопия

Эмиссионная пламенная спектроскопия является одним из методов оптического атомного спектрального анализа, в котором для возбуждения эмиссионных спектров используются химические пламена (Полуэктгов, 1970). Пламенная спектрометрия позволяет определять содержание щелочных, щелочно-земельных и некоторых других химических элементов. Для проведения измерений анализируемый материал переводится в раствор чаще всего путем обработки соляной или азотной кислотой. Раствор исследуемой пробы вводится в пламя в виде аэрозоля. Поскольку химические пламена имеют относительно низкую температуру, возбуждаемые ими спектры довольно просты. Наиболее часто используются пламена смесей светильного газа, пропана, бутана, ацетилена с воздухом или кислородом. Для фокусирования света пламени и выделения спектральных линий используются пламенные фотометры ФПФ-58, ФПЛ-1, а также установки фирм Auroga Instruments., Buck Scientific, Varian, Inc. и др.

В сравнении с другими методами пламенная спектрометрия позволяет получать более воспроизводимые определения натрия

и калия. В рамках настоящей работы производилось определение этих химических элементов в нескольких сериях контрольных проб с помощью пламенного фотометра ФПЛ-1. В качестве источника возбуждения спектров использовалось пламя пропан-бутан-воздух.

Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционный метод используется для анализа объектов биосферы в основном в тех случаях, когда необходимо оценить содержание щелочно-земельных и щелочных металлов. Учитывая, что кальций, магний, стронций и натрий занимают ведущее положение в геохимии карбонатных скелетов организмов, это метод, начиная с 60-х годов XX столетия, широко применяется для их анализа (Новиков, 1981).

Методика определения кальция, магния и стронция в биогенных карбонатах хорошо разработана, одна из лучших модификаций предложена И. А. Столяровой и М. П. Филатовой (Физические и..., 1988). Исходную тонкоизмельченную навеску 0,1-0,2 г разлагают соляной кислотой и в растворе измеряют атомное поглощение химических элементов по соответствующим резонансным линиям в воздушно-ацетиленовом пламени. В качестве буфера используют раствор хлорида лантана и других солей. Определения производят на атомно-абсорбционных спектрометрах С-115, Спектр-4, Сатурн-2, а также установках SpectrAA 50\55, SpectrAA 880, SpectrAA-Duo фирмы Varian, Inc., Aanalyst 200 фирмы PerkinElmer Instruments, Inc., AtomComp 2000, SOLAAR M фирмы Thermo Jarrell Ash и др.

Некоторые исследователи не ограничиваются лишь определением с помощью атомной абсорбции магния, щелочных и щелочно-земельных элементов, так У. Брэнд (Brand, 1990) в раковинном веществе ископаемых моллюсков и брахиопод определял на атомно-абсорбционном спектрометре Varian 400-P Ca, Mg, Sr, Na, Mn, Fe, Al, Ba, Na. Разложение проб производилось в 5 % соляной или азотной кислоте в течение 1-3 часов.

В рамках настоящей работы атомно-абсорбционный анализ применен для определения кальция, магния, лития и стронция. Использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр С-115, основанный на однолучевой схеме. Для определения магния, стронция и лития использовалось низкотемпературное пламя пропан-бутан-воздух, для оценки концентрации кальция – воздушно-ацетиленовое пламя.

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА)

Рентгено-флуоресцентный анализ обладает целым рядом свойств, которые выгодно выделяют его среди других аналитических методов. Одним из важнейших таких свойств является возможность определения концентрации химических элементов без расходования пробы, что позволяет использовать одну навеску для нескольких определений, в том числе и контрольных. Кроме этого, РФА обладает высокой воспроизводимостью и дает возможность анализировать пробы в различных фазовых состояниях. Основным недостатком метода является невозможность анализа легких химических элементов с зарядом ядра меньше 12 (Лосев, Смагунова, 1982).

Оборудования для РФА производится многими фирмами, для биогеохимических исследований используются отечественные спектрометры СРМ-25, АРФ-6, СПАРК-1, а также спектрометр SPECTRO X-LAB 2000 фирмы SPECTRO Analytical Instruments GmbH. и др.

В настоящей работе приводятся данные рентгено-флуоресцентного анализа раковин унионид, выполненного на многоканальном квантометре СРМ-25; ток рентгеновской трубки 70 мА, напряжение 40 кВ. Расчет концентрации Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Cu и других микроэлементов проведен с использованием стандартного образца СИ-1 и внутрилабораторных стандартов.

Наиболее эффективные способы оценки состояния водных экосистем основаны на использовании отклика населяющих их организмов. Воздействие загрязняющих веществ на организм может вызывать нарушение роста, репродуктивной функции, дыхания и ориентации в пространстве, усиление или снижение двигательной активности (Флеров, 1989), преобразования на уровне клетки (Ringwood et al., 1998) и др. Но одним из наиболее ярких последствий влияния токсикантов на организм является изменение химического состава тканей, изучением которого и занимается индикационная биогеохимия.

Моллюски как биологические индикаторы загрязнения вод

Моллюски рассматриваются как одна из наиболее информативных групп организмов, используемых для оценки состояния морских и пресноводных экосистем. В море большинство из них обитают в прибрежных зонах, которые подвергаются активному антропогенному воздействию, и куда, в первую очередь, поступают техногенные потоки с континента. В пресноводных водоемах и водотоках моллюски участвуют в донных сообществах в зоне максимальной аккумуляции загрязняющих веществ.

Механизмы поглощения тяжелых металлов и других токсикантов гидробионтами и аккумуляционные способности различных их тканей активно обсуждаются (Phillips, 1976; Howard, Nickless, 1977; Wright, 1978; Строганов, 1979; Bryan, 1980; Христофорова, 1989; Алякринская, 1991; Ringwood, 1999; Брень, 1999; Abbe, 2000; Da Ros, 2000; Nair, 2000 и др.). Считается, что у моллюсков усвоение растворенных и коллоидных форм металлов

происходит непосредственно из воды, а содержащих металлы соединений – в процессе питания (Патин, Морозов, 1981; Walsh 1997; Guo, 2002). В связи с этим очевидна существенная роль физиологического фактора в процессах аккумуляции загрязняющих веществ. Некоторые тяжелые металлы являются необходимыми для жизнеобеспечения моллюска (Cu, Zn, Fe и др.), поэтому они накапливаются всегда; другие – безразличные и токсичные, – вынужденно вовлекаются в организм и различными способами иммобилизуются либо выводятся через выделительную систему.

Попадая в организм, металлы могут образовывать комплексы с белками и другими органическими соединениями (Левина, 1980; Флеров, 1989; Nasci et al., 1998). Один из наиболее эффективных способов детоксикации ионов тяжелых металлов в клетке – связывание их металлотионеинами (Cherian, Goyer, 1978). В незагрязненных водах металлотионеины связывают лишь некоторые металлы, относящиеся к биологически активным, а в загрязненных обстановках образуют соединения с техногенно привнесенными тяжелыми металлами. Так, в эксперименте с *Crassostrea virginica* в условиях загрязнения металлотионеины связывали ртуть, медь, кадмий и цинк, а в фоновых обстановках – только цинк (Engel, 1999). Синтез металлотионеина в жабрах *Mytilus galloprovincialis* осложняется такими факторами, как размер тела моллюска и температура вод обитания (Serafim et al., 2002).

Гидробионты различной таксономической принадлежности обладают неодинаковой способностью к накоплению в своих тканях тяжелых металлов (Никаноров, Жулидов, 1985; 1991). В полной мере это касается моллюсков; например, устрицы активнее многих других бивальвий накапливают медь и цинк (Trautspunger, Drews, 1996). Аккумулирующая способность моллюсков может меняться на фоне сезонной, репродуктивной и другой цикличности. Так, содержание марганца в гонаде и в целом в мягких тканях устриц положительно коррелирует с созреванием организма (Paez-Osuna et al., 1995), вероятно, этот металл может выполнять определенные функции во время подготовки к нересту. Концентрации тяжелых металлов могут быть функцией сезона отбора, размера и возраста организма, фенотипа, солености и температуры вод обитания (Romeril, 1978; Goldberg, Martin, 1983; Sokolowski, 2002). Дж. Брайэн (Bryan, 1985) показал, что заметное влияние на процессы биоаккумуляции *Macoma baltica* имеет форма нахождения металла не только в воде, но и в осадке, а также

наличие соединений, способных адсорбировать токсиканты, например, органического вещества и окислов железа.

Использование моллюсков, в частности бивальвий, в качестве биологических индикаторов в рамках экологического мониторинга начато в 1975 г., когда впервые были организованы исследования по международной программе «Mussel Watch» (Goldberg, 1975; Goldberg et al., 1978) у берегов Северной Америки, эта программа действует и поныне (О'Сонног, 1996; 2002). В основу этих работ была положена способность двустворчатых моллюсков аккумулировать из вод обитания тяжелые металлы, углеводороды и других токсиканты. Чаще других для мониторинга морских экосистем используются массовые виды мелководий – мидии и устрицы. Эти организмы широко распространены, ведут прикрепленный или малоподвижный образ жизни, заселяют прибрежные зоны, достаточно устойчивы к антропогенному загрязнению, и в то же время чутко реагируют на изменения в среде синхронными изменениями химического состава тканей (Bygan, 1980; Labonne et al., 2001, Widdows et al., 2002). Кроме того, устрицы и мидии являются продуктами питания, поэтому оценка их качества важна еще и с этой точки зрения.

С целью изучения состояния пресноводных экосистем чаще других используются униониды и дрейссены (Биогеохимический цикл..., 1991; Camusso et al., 2001; Васильев, 2001a, 2001b; Bultelle et al., 2002 и др.).

В большинстве случаев при эколого-геохимических исследованиях анализируется химический состав мягкого тела моллюсков целиком или отдельных органов (Бурдин и др., 1979; Некрасов, 1979; Христофорова и др., 1979; Никаноров, Жулидов, 1985; Христофорова, 1989). Этот подход позволяет осуществлять экспрессный контроль состояния вод, значительно сократив затраты на гидрохимические исследования, т. к. определение концентрации токсикантов непосредственно в воде затруднено. Это обусловлено, во-первых, низким содержанием в воде многих загрязняющих веществ, и, во-вторых, крайне высокой их изменчивостью во времени в условиях гидродинамически нестабильных прибрежных морских и речных экосистем.

Существуют различные сведения о времени нахождения тяжелых металлов в мягких тканях моллюсков; так, для ^{210}Pb период полувыведения из организма оценен в два года, для ванадия – от 1 до 103 дней (Goldberg, Martin, 1983). По данным Н. К. Христофоровой (1989) тяжелые металлы в мягких тканях моллюсков в среднем имеют период полувыведения около двух недель. Ис-

ходя из этого, можно предположить, что изучение химического состава мягких тканей позволяет получить усредненную оценку состояния вод обитания за сравнительно непродолжительный период времени непосредственно накануне тестирования. Моллюск, испытавший отрицательное воздействие (если не получил летальную дозу токсичного вещества), со временем самоочищается, и следы этого воздействия в мягких тканях практически не сохраняются.

Несмотря на недостаточное знание механизмов аккумуляции тяжелых металлов в тканях и весьма приблизительные представления об адекватности отражения организмами содержания металлов в среде (Христофорова, 1989), использование мягких тканей моллюсков для целей экологического мониторинга водных экосистем вполне себя оправдывает. В то же время как средство интегральной оценки состояния водной среды за длительное время этот метод не эффективен. В этом случае может быть применена индикаторная скелетная биогеохимия моллюсков, основанная на изучении более консервативного компонента организма – раковины.

В мягких тканях бивальвий наиболее высокое содержание тяжелых металлов обычно фиксируется в жабрах и внутренних органах (почках, гонадах), минимальные концентрации свойственны мышечной ткани (Патин, Морозов, 1981). Соотношение концентраций тяжелых металлов в мягких тканях и раковине заметно изменяется в зависимости от условий обитания, онтогенетической стадии и др. (Хрусталева и др., 2001). Часто в раковинах содержание ряда металлов выше, чем в мягких тканях, особенно это различие очевидно для Fe, Mn, Pb, Ni, Co, Cr. Анализ скелетных тканей позволяет выявить последствия загрязнения, имеющего место не только в момент опробования или непосредственно накануне его, но и тех воздействий, которым подвергалась изучаемая особь на протяжении большей части жизненного цикла. Вещество раковины моллюска хранит в себе объективную запись, как бассейновых событий, так и локальных изменений в пределах биотопа (Васильев, 2001б).

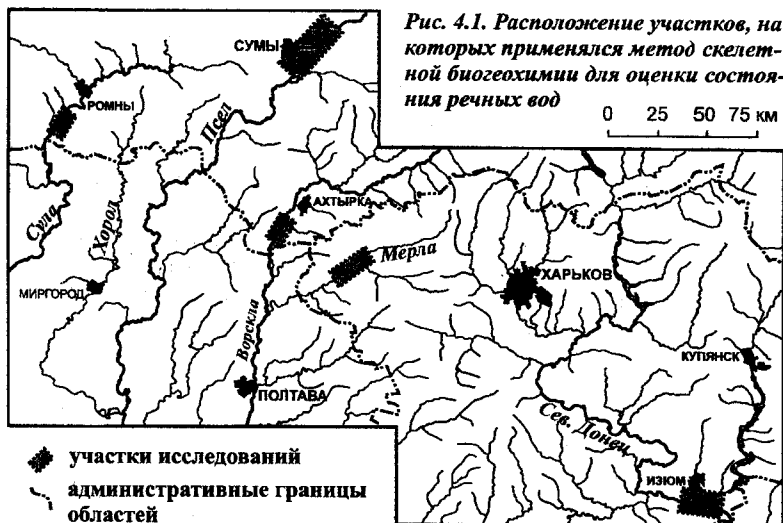
Скелетное вещество моллюсков используется для оценок состояния водных экосистем ограничено, хотя многолетние, начиная с работ А. П. Виноградова (1935), исследования продемонстрировали вполне приемлемые возможности скелетной биогеохимии для оценок техногенного воздействия на окружающую среду (Windom, 1971; Clarke & Clarke, 1974; Clarke et al., 1976; Phelps, 1979; Усенко, 1983; Jakab, 1984; Борисенко, 1989; 1994; Биогео-

химический цикл..., 1991; Васильев и др., 1995; Almeida et al., 1998; Брень, Домашлинец, 1998; Васильев, 2001a; Guo et al., 2002 и др.). В большинстве работ, посвященных индикационной скелетной биогеохимии, отмечается, что накопление тяжелых металлов в раковинах моллюсков достоверно отражает загрязнение водоема в целом или отдельных его участков, но на механизмах, контролирующих этот эффект, как правило, не останавливаются.

Для скелетной биогеохимии остаются актуальными многие из проблем, которые рассматривались в связи с изучением мягкого тела, и, в целом, использование раковинного материала моллюсков как источника геохимической информации, пожалуй, не менее обосновано, чем применение методик, основанных на изучении мягких тканей. Несмотря на композитный органно-минеральный состав и слоистое сложение, раковины все же более однородны, чем образованное разными по строению, составу и функциям органами мягкое тело моллюска.

Вместе с тем, в настоящее время практически нет не только общепринятой методики оценки техногенеза на основании данных скелетной биогеохимии, но и связно сформулированных принципов выявления техногенных эффектов различной природы и интенсивности. Целью большинства известных нам работ является установление прямой связи между содержанием загрязняющего вещества в воде обитания и в скелете моллюска. Отсутствие такой связи обычно трактуется как признак неперспективности выбранного индикатора (Foster, 1995), т. е. раковине моллюска отводят роль пассивного депонирующего органа, забывая, что она формируется в результате разнообразных метаболических процессов, и механизмы аккумуляции токсикантов в ней не менее сложны, чем в мягких тканях. Кроме этого, распределение микроэлементов в минеральной части скелета контролируется еще и законами кристаллохимии (Masuda, Hirano, 1980; Борисенко, Васильев, 1986). О справедливости сказанного свидетельствуют материалы нашего обзора, приведенные в главе 1.

Преследуя цель установить ключевые закономерности изменения химического состава скелетного вещества моллюсков в условиях различного качественно и по интенсивности техногенного воздействия, на протяжении последнего десятилетия изучались пресноводные экосистемы рек левобережья Днестра и Северского Донца (рис. 4.1). Основные результаты этих исследований приведены ниже.



Биогеохимические оценки загрязнения речных вод в зоне влияния месторождений углеводородов

Загрязнение речных вод нефтепродуктами – одна из наиболее актуальных экологических проблем. Большинство рек Украины по этому показателю можно отнести к категории неблагоприятных. Так, только по официальным данным в 1999–2001 г.г. концентрация нефтепродуктов в водах Северского Донца превышала соответствующую предельно-допустимую концентрацию в 1,5–2,9 раза в верховьях и в 2,0–5,9 раза при впадении в Дон (Закруткин, 2001). Для малых и средних рек, на водосборных площадях которых располагаются месторождения нефти и газа, эта проблема стоит еще более остро (Малі річки..., 1991).

На месторождениях углеводородов потери нефти и конденсата допускаются довольно часто, источниками загрязнения являются эксплуатационные скважины, трубопроводы, установки предварительной переработки нефти. Значительный ущерб природной среде в целом и компонентам гидросферы, в частности, приносят аварии на добывающих скважинах и трубопроводах, сопровождающиеся выбросом нефти и нефтепродуктов (Васильев и др., 2001).

Опасность отравления нефтью гидробионтов возникает при высоких концентрациях углеводородов, по крайней мере, не ни-

же 800 мг/дм³. Самыми токсичными являются низкокипящие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и др.), которые даже при малых концентрациях оказывают медленное отравляющее воздействие на обитателей водоемов (Пиковский, 1988). Отрицательное воздействие нефти не ограничивается только лишь непосредственной токсичностью ее компонентов. Не меньшая опасность связана со способностью нефти растекаться по поверхности воды и покрывать тончайшей пленкой значительные по площади акватории. Нефтяная пленка нарушает обмен энергией, теплом, влагой и газами между гидросферой и атмосферой. Нарушение кислородного обеспечения в водной массе под пленкой может стать причиной ухудшения качества воды и деградации биоты.

Углеводородное сырье извлекается из недр на поверхность в составе смесей с пластовыми водами, которые в подавляющем большинстве случаев имеют повышенную минерализацию, т. е. являются или солеными водами (минерализация от 10 до 50 г/дм³) или рассолами (минерализация выше 100 г/дм³). Проблемы загрязнения природной среды промысловыми водами наиболее остро проявляются на месторождениях, где применяется система поддержания пластового давления, полигонах захоронения попутно-промысловых вод, и месторождениях, находящихся на конечной стадии разработки. Для всех этих объектов характерно наличие сети водоводов, нагнетательных скважин, насосных станций, установок подготовки воды и других сооружений из которых происходят постоянные, периодические или случайные утечки промысловых вод и нефтепродуктов. Масштаб и интенсивность воздействия минерализованных вод на состояние природных экосистем часто более значительны, чем влияние собственно нефти (Солнцева, 1988).

Поступление углеводородов и токсичных вод в водоемы может происходить в постоянном (например, разгрузка в речную долину загрязненных подземных вод) или залповом режимах. В последнем случае следы загрязнения не всегда удается установить с помощью традиционных методов. Индикационная скелетная биогеохимия моллюсков, способная фиксировать события, произошедшие задолго до опробования, располагает более широкими возможностями.

Моллюсковая фауна пресноводных водоемов Украины довольно разнообразна, но лишь некоторые виды в полной мере отвечают требованиям, которые предъявляются к организмам-биоиндикаторам. Среди них двустворчатые моллюски из рода

Unio — *Unio tumidus* (Phil.) и *Unio pictorum* (L.). Униониды широко распространены в реках Украины, обладают широким диапазоном толерантности к условиям среды, стойки к действиям токсикантов (Стадниченко, 1984). *U. tumidus* и *U. pictorum* — реофильные виды, предпочитающие участки рек со скоростью течения не выше 0,5 м/с; встречаются при pH=7,3–8,9. Типично пресноводные виды, но могут выдерживать некоторое повышение солености вод, благодаря чему встречаются даже в лиманах Азовского и Черного морей.

Раковина унионид представляет собой относительно устойчивую как в механическом, так и в химическом отношении минерально-органическую композицию. Ее минеральная составляющая представлена в основном арагонитом — ромбической модификацией карбоната кальция. Соотношение арагонит — органическое вещество в раковине может значительно изменяться в зависимости от условий окружающей среды. Решающее значение имеет химическая агрессивность вод обитания: в кислой среде увеличивается содержание органического вещества, в щелочной — карбоната кальция (Колесников, 1974). Таким образом, моллюск обладает механизмом, позволяющим ему препятствовать химическому разрушению своей раковины в водах с изменяющимися щелочно-кислотными условиями.

Рассматриваемые два вида унионид в целом удовлетворяют требованиям (Вруан, 1980), предъявляемым к индикаторам загрязнения вод: образуют многочисленные популяции, малоподвижны, достаточно крупные, многолетние, легко добываемые, сохраняют при относительно высоких концентрациях токсикантов в воде активность и генетическую стабильность, могут выдерживать некоторое повышение солености вод.

Отбор раковин *U. tumidus* и *U. pictorum* для биогеохимических исследований осуществлялся в прибрежных частях рек с песчано-илистыми или илистыми грунтами. Пробы скелетного вещества анализировались методом эмиссионного спектрального анализа, частично с использованием техники индуктивно-связанной плазмы. Приведенные далее на рисунках средние значения рассчитывались по 8–10 пробам.

Биогеохимическая индикация загрязнения речных вод, основанная на анализе скелетного вещества моллюсков, наиболее эффективна в тех случаях, когда водотоки расположены в непосредственной близости от объекта — источника загрязнения.

Одним из таких объектов является Андрияшевское газоконденсатное месторождение, расположенное на юге Сумской облас-

ти Украины в пределах поймы и бортовой террасы р. Сулы, левого притока Днестра (см. рис. 4.1). Эксплуатация Андрияшевского газоконденсатного месторождения осуществляется в необычных условиях — добывающие скважины, промысловые сооружения, трубопроводы располагаются практически на границе с Андрияшевско-Гудымовским гидрологическим заказником общегосударственного значения, порой захватывая охранную зону.

Пробы раковин отбирались в пяти пунктах (рис. 4.2), расположенных как на месторождении, так и за его пределами в сходных ландшафтных и гидродинамических условиях.

Распределение в раковинах большинства оцененных нами химических элементов в целом отражает неоднородность физико-химических обстановок в пределах исследуемой части реки. Наиболее информативны вариации содержания в скелетах унионид Mn , Fe , Cu , Na и Sr .

Исходя из биогеохимических данных (см. рис. 4.2), можно предположить, что в водах Сулы в пределах месторождения время от времени устанавливались более восстановительные условия, чем выше по течению реки. О тенденции восстановления придонных вод свидетельствует распределение в раковинах унионид марганца и железа. В восстановительных обстановках эти элементы переходят в низковалентные растворимые формы и резко повышают свою геохимическую подвижность, становясь, таким образом, более доступными моллюскам. Содержание в раковинах Mn достигает максимума (900–1200 мкг/г) там, где речные воды в наибольшей степени испытывают техногенное влияние газоконденсатного месторождения. Довольно высокие значения этот показатель сохраняет и на западной границе месторождения, снижаясь ниже по течению реки до фоновой концентрации. По результатам гидрохимических исследований в этой части Андрияшевского месторождения установлено высокое содержание газоконденсата в водах четвертичного аллювиального горизонта, который дренируется долиной реки (Васильев и др., 2001).

Максимальное содержание железа зафиксировано в раковинах там же, где и максимумы марганца, но по протяженности ореол повышенной концентрации Fe меньше. По-видимому, это объясняется тем, что возможность водной миграции Mn^{2+} шире, чем Fe^{2+} . Марганец может находиться в растворе в форме Mn^{2+} и мигрировать в слабощелочных водах, в которых железо выпадает в осадок в виде Fe^{2+} или Fe^{3+} .

На территории месторождения значительно сокращается содержание в раковинах унионид меди. Диаграмма распределения

меди практически идеально описывает экологическую ситуацию. Резкое снижение содержания Cu фиксируется в пункте, где наиболее вероятно загрязнение нефтепродуктами, в среднем оно в 1,4 раза ниже, чем в фоновых обстановках. Вниз по течению реки от месторождения условия стабилизируются, и содержание меди в раковинах постепенно растет, приближаясь к фоновым значениям. Не исключено, что этот эффект обусловлен биологическими причинами.

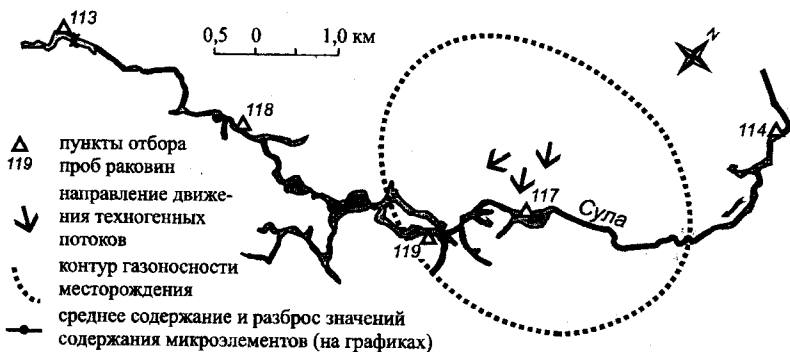
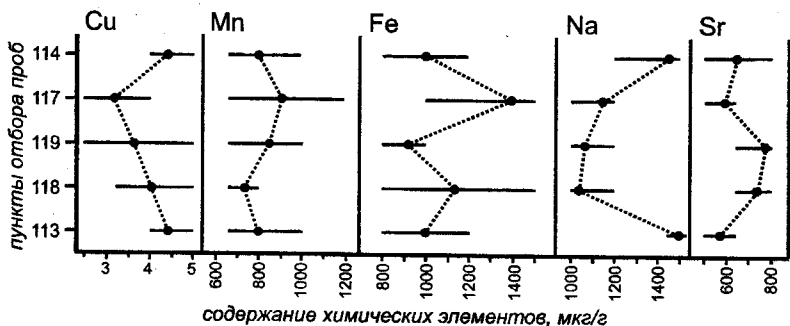


Рис. 4.2. Распределение микроэлементов в раковинах устриц из р. Сулы в районе Андрияшевского месторождения по результатам опробования в августе 1999 г.

В пунктах опробования, расположенных в зоне вероятного загрязнения, отмечается устойчивый дефицит в раковинном веществе натрия, что, вероятно, связано с отклонениями в функционировании системы осморегуляции моллюсков. Стронций, обладающий определенным геохимическим сходством с натрием, распределен практически зеркально: содержание этих двух эле-

ментов в раковинах в пределах месторождения связаны значимой отрицательной линейной зависимостью при уровне вероятности 0,95.

Исходя из приведенных данных, можно предположить, что фиксируемое по биогеохимическим показателям техногенное влияние не является следствием поступления тяжелых металлов (Mn, Fe) в экосистему извне, а отражает перераспределение последних в донных отложениях вследствие устойчивого изменения физико-химических условий. Основной причиной этих изменений, по-видимому, является эпизодическое или периодическое поступление в Сулу нефтепродуктов, которые время от времени покрывают водную поверхность тончайшей пленкой и резко сокращают поступление кислорода в водную массу вообще и в придонный слой в частности. Нарушение кислородного режима приводит к смещению окислительно-восстановительных реакций в сторону восстановления. При опробовании вод присутствие тонкой углеводородной пленки иногда фиксируется визуально, но по данным анализа содержание нефтепродуктов в пробах воды в таких случаях обычно не превышает $0,15 \text{ мг/дм}^3$, что значительно ниже предельно-допустимой концентрации.

Такого же рода эффекты фиксируются и на других участках рек, подверженных загрязнению нефтью или газоконденсатом. Результаты изучения химического состава раковин унионид в 7 пунктах на реке Мерле (левый приток Ворсклы) в районе г. Краснокутска Харьковской области, проведенного в августе 2001 г., показали изменение состава вод этой реки после впадения в нее левого притока р. Мерчик.

Раковины *Unio pictorum* из пункта М-03 (рис. 4.3), который расположен непосредственно ниже места впадения р. Мерчик, характеризуются наиболее высоким содержанием марганца, несколько повышенным содержанием титана и абсолютным минимумом для изученной выборки концентрацией натрия. В районе этого пункта и ниже по реке Мерле заметно меняется химический состав вод. В частности, несколько повышается содержание хлора и натрия, а концентрация кальция, магния и калия, наоборот, уменьшается (Васильев и др., 2003). Кроме этого, в воде из пункта М-03 зафиксировано наиболее низкое значение окислительно-восстановительного потенциала – 146 мВ, что указывает на относительную восстановленность вод на этом участке реки.

Можно предположить, что с водами р. Мерчик в р. Мерлу поступают некоторые объемы солей, не свойственных пресноводным аквасистемам региона, а также жидких углеводородов.

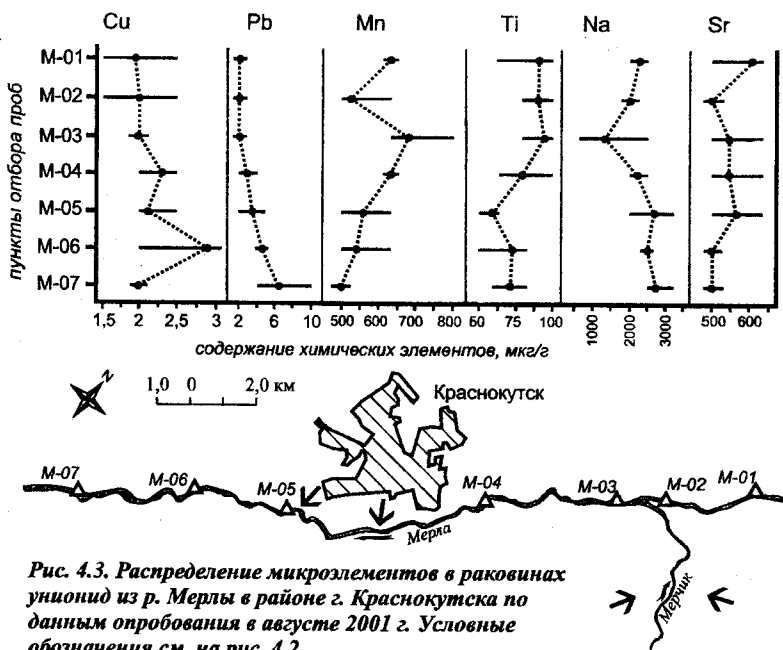


Рис. 4.3. Распределение микроэлементов в раковинах устриц из р. Мерлы в районе г. Красноярска по данным опробования в августе 2001 г. Условные обозначения см. на рис. 4.2

Вероятно, эти поступления связаны с загрязнением вод углеводородсодержащими пластовыми водами газоконденсатных месторождений (Качаловского, Юльевского, Сахалинского и др.), расположенных в бассейне Мерчика. Как и в водах Сулы в районе Андрияшевского месторождения, в данном случае вследствие углеводородного загрязнения нарушается режим аэрации вод и формируются более восстановительные обстановки как в водной толще (снижение Eh вод), так и в донных илах. Заслуживает внимания тот факт, что в раковинах устриц и в речной воде в пункте М-03 содержание натрия связано отрицательной зависимостью, тогда как ниже по течению — прямой (рис. 4.4).

Бивальвии из рода *Unio* являются наиболее распространенными представителями малакофауны также и в реке Ворскле. Исследованные нами раковины *Unio tumidus* (Phil.) отбирались в августе 2000 г. из прибрежных фаций с илистым субстратом в 8 пунктах, в том числе значительно выше по реке относительно Рыбальского нефтегазоконденсатного месторождения и в зоне его влияния (рис. 4.5).

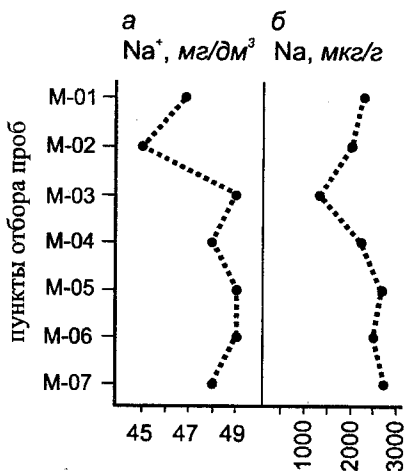


Рис. 4.4. Содержание натрия в воде р. Мерлы (а) и в раковинах унционид (б) Локализация пунктов отбора проб показана см. на рис. 4.3

Параллельно с отбором раковин оценивались физико-химические характеристики вод реки, в частности, в момент отбора установлена несколько повышенная общая минерализация вод в районе месторождения, повышенный рН=8,5–8,6 и практически отсутствие загрязнения нефтепродуктами (менее 0,1 мг/дм³). Из этого можно судить о несколько ином характере техногенного воздействия Рыбальского месторождения на пресноводные экосистемы по сравнению с рассмотренным выше Андрияшевским месторождением (Васильев и др., 2001). Более высокая ландшафтная позиция Рыбальского месторождения предопределила его связь с рекой в основном в рамках подземного и внутрипочвенного стока, поэтому на пути миграции в водоносных горизонтах и почвах техногенные воды очищаются от нефтепродуктов, но сохраняют высокую минерализацию, и, что важнее, приносят в реку нехарактерные для ее вод химические элементы. В районе исследований в Ворсклу впадает малая река Хухра, в пределах водосборной площади которой расположено крупное Бугреватовское нефтяное месторождение, территория которого значительно засолена (Васильев и др., 1999). Минерализация вод р. Хухры в отдельные периоды достигает 700–900 мг/дм³ при участии в ней хлоридов до 350 мг/дм³. Таким образом, основным эффектом, определяющим влияние поступающих с нефтепромыслов техногенных потоков в Ворсклу в районе Рыбальского месторождения, является привнос токсичных ионов и повышение щелочности вод, тогда как загрязнение нефтепродуктами не проявлено. Поэтому окислительно-восстановительный режим если и меняется в связи с техногенезом, то незначительно.

По-видимому, рост рН в водах в зоне влияния месторождения (пункты 5 и ниже по реке на рис. 4.5) в сочетании с окисли-

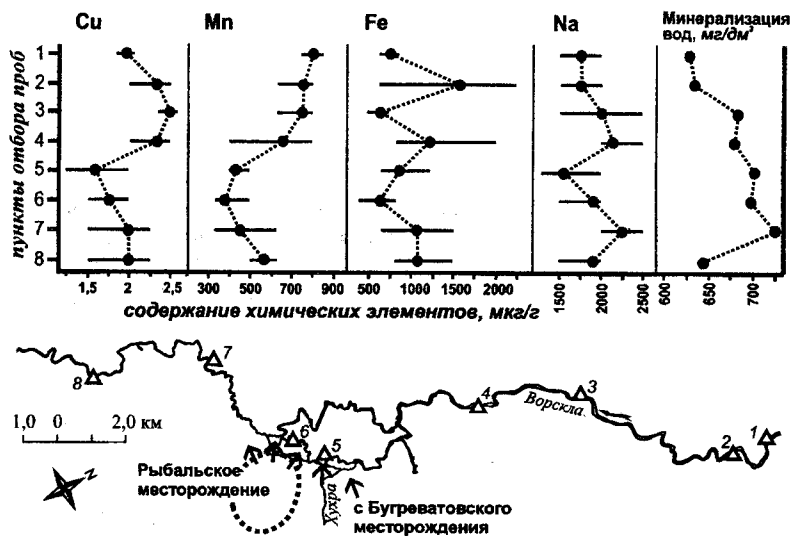


Рис. 4.5. Распределение некоторых микроэлементов в раковинах унионид и минерализация вод р. Ворзжлы в районе Рыбальского месторождения по данным опробования в августе 2000 г. Условные обозначения см. на рис. 4.2.

тельными условиями обусловил эффект в распределении марганца, обратный тому, который был зафиксирован на Андрияшевской площади, т.е. марганец образует в раковинах в зоне влияния месторождения заметно более низкие концентрации, чем выше по течению. Это обусловлено значительным снижением миграционной способности марганца, который в слабощелочных обстановках связывается в нерастворимые окислы. Увеличение pH вод до 8,5–8,7 влечет за собой осаждение Mn^{2+} в виде $Mn(OH)_2$ с последующим окислением до $Mn(OH)_4$ или Mn_3O_4 . В восстановительных обстановках при тех же pH марганец сохраняет подвижность или связывается в форме $MnCO_3$. По мере стабилизации щелочно-кислотных вод условий характер накопления марганца в скелетах унионид нормализуется (пункт 8 на рис. 4.5). Обстановки щелочных вод обитания с pH выше 8,5 рассматриваются как неблагоприятные для унионид (Стадниченко, 1984).

Еще более ярко проявлен техногенный эффект в распределении меди. Резкое снижение содержания этого металла в раковинах в зоне влияния месторождения, вероятно, отражает биологические реакции организма. Возможно, мы имеем дело с явлением

устойчивого снижения содержания меди в раковине в стрессовых обстановках. С этим, по-видимому, связано и некоторое сокращение содержания в раковинах натрия.

Индикация промышленного загрязнения речных вод тяжелыми металлами

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду связано с двумя типами источников – природным и техногенным. Считается, что вовлечение в биогеохимический круговорот тяжелых металлов техногенного происхождения в среднем на два порядка выше, чем естественных (Patterson, 1971). Из техногенных источников наиболее значимыми являются сточные воды и выбросы металлургических, металлообрабатывающих, химических предприятий, объекты добычи полезных ископаемых, теплоэлектростанции и др. Содержащиеся в промышленных отходах тяжелые металлы термодинамически неустойчивы в природных условиях, многие из них, попадая в водные экосистемы, ассимилируются организмами. Не все тяжелые металлы составляют опасность для биоты, по токсичности и способности накапливаться в пищевых цепях к приоритетным загрязняющим веществам отнесены Hg, Pb, Cd, As, Cu, V, Sn, Zn, Sb, Mo, Co, Ni (Пинский, Орешкин, 1991).

Для оценок загрязнения экосистем тяжелыми металлами скелетная биогеохимия применяется довольно часто, так как индикаторный эффект наиболее очевиден. Он выражается в повышении содержания информативных металлов в раковине синхронно появлению в избытке этого же металла в водах обитания.

В качестве промышленной территории исследовался район г. Изюма Харьковской области, расположенный на берегах Северского Донца в среднем его течении. Этот город отдален от других промышленных центров и представляет собой компактный хозяйственный узел, объединяющий предприятия машиностроения и приборостроения, обрабатывающей промышленности, теплоэнергетики, использующих природную среду как место размещения отходов. Первое опробование проводилось в июле 1995 г., когда промышленные предприятия работали еще довольно ритмично, второе – летом 2002 г.

Unio tumidus для биогеохимического анализа отбирались из илистых донных осадков р. Северский Донец в трех пунктах: 1 – у с. Донецкого, расположенного пятью километрами выше по течению г. Изюма, 2 – на юго-восточной городской окраине, и

3 – у с. Каменки, расположенного ниже города по течению реки (рис. 4.6).

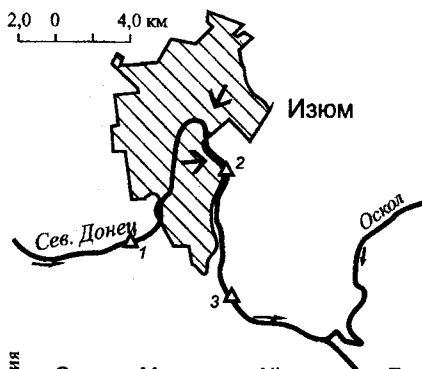
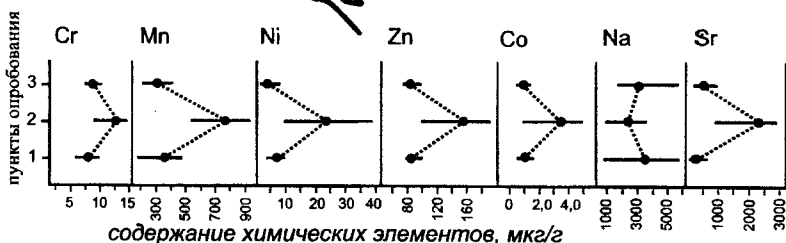


Рис. 4.6. Распределение микроэлементов в раковинах устриц из р. Северский Донец в районе г. Изюма по данным опробования в июле 1995 г. Условные обозначения см. на рис. 4.2



В 1995 г. наиболее высокое содержание большинства изученных химических элементов, в первую очередь это касается тяжелых металлов, было установлено в раковинах, отобранных в пункте 2, расположенном непосредственно в городской черте ниже места сброса сточных промышленных вод и стоков городской канализации. Если рассматривать как фоновое содержание микроэлементов в раковинах из пункта 1, то в пункте 2 для Fe, Mn, Zn и Cu отмечается почти двукратное превышение концентрации, а для никеля и вовсе трехкратное. Также заметно выше фонового содержания в раковинах свинца, ванадия, хрома, титана.

Наряду с тяжелыми металлами, перераспределение в зоне техногенного воздействия испытывают стронций и магний, которые рассматриваются как изоморфные заместители кальция в арагоните раковин. Содержание стронция и магния в раковинах из пункта 2 выше фонового. Одновременно в этом пункте отмечается отчетливое уменьшение содержания натрия. Можно предположить, что загрязнение вод тяжелыми металлами трансформировало не только адсорбированный комплекс раковины, но и

сказалось на процессах биоминерализации, о чем свидетельствует существенное увеличение доли примесных ионов Sr^{2+} и Mg^{2+} в кристаллической структуре арагонита.

Раковины из пункта 3, расположенного примерно в 6 км ниже по течению реки от пункта 2, содержат большинство химических элементов в фоновой концентрации. Исключение составляет лишь медь, содержание которой несколько выше, чем в пункте 1. Очевидно, что техногенное воздействие на донных обитателей реки, каковым является *U. tumidus*, в данном случае ограничивается лишь сравнительно небольшой зоной радиусом не более 2-3 км, локализованной непосредственно ниже источника загрязнения.

По данным изучения унионид из тех же пунктов в 2002 г. какие-либо значимые контрасты в содержании тяжелых металлов и натрия в раковинном веществе отсутствовали, что, вероятно, свидетельствует о значительном снижении техногенеза, в основном, из-за резкого сокращения промышленного производства.

В раковинах унионид из р. Мерлы также фиксируется эффект влияния промышленного загрязнения вод (см. рис. 4.3). Ниже г. Краснокутска по течению реки отмечается биогеохимическая аномалия свинца. Некоторое повышение содержания свинца в раковинах *Unio pictorum* отмечается уже в пункте М-05 — 3,5 мкг/г при фоновом значении менее 2 мкг/г, а максимум концентрации этого тяжелого металла установлен в раковинах из пункта М-07 — в среднем для пункта 6,3 мкг/г, что более чем в 3 раза выше фонового содержания (Васильев и др., 2003). Концентрация свинца в раковинах из пункта М-07 несколько выше верхнего предела содержания этого металла (4 мкг/г) в арагонитовых раковинах бивальвий (Milliman, 1974), хотя в отдельных случаях фиксировались заметно более высокие концентрации, например, до 40–80 мкг/г для представителей *Arca* (Waskowiak, 1962).

Небольшой районный центр Краснокутск, в отличие от Изюма, не располагает развитой промышленностью, поэтому спектр загрязнения тяжелыми металлами сокращен до одного элемента — свинца, который, как можно предположить, попадает в воды р. Мерлы через ливневую канализацию с техническими водами автотранспортных предприятий, станций технического обслуживания автомобилей, заправочных пунктов.

Особый вид ландшафтов со специфическими взаимоотношениями живой и неживой природы присущ горнопромышленным территориям. Деятельность человека по добыче полезных

ископаемых представляет собой серьезное вмешательство в сбалансированные природные процессы. При разработке месторождений твердых полезных ископаемых открытым способом нарушается геоморфологическая структура местности, создаются новые каскадные геохимические системы со своеобразными техногенными потоками вещества и геохимическими барьерами. Отвалы сложены из пород, ранее залегавших в иных физико-химических обстановках и, поэтому, неустойчивых в зоне гипергенеза. Весьма опасными являются пылевые выбросы, возникающие в результате взрывных работ на карьерах.

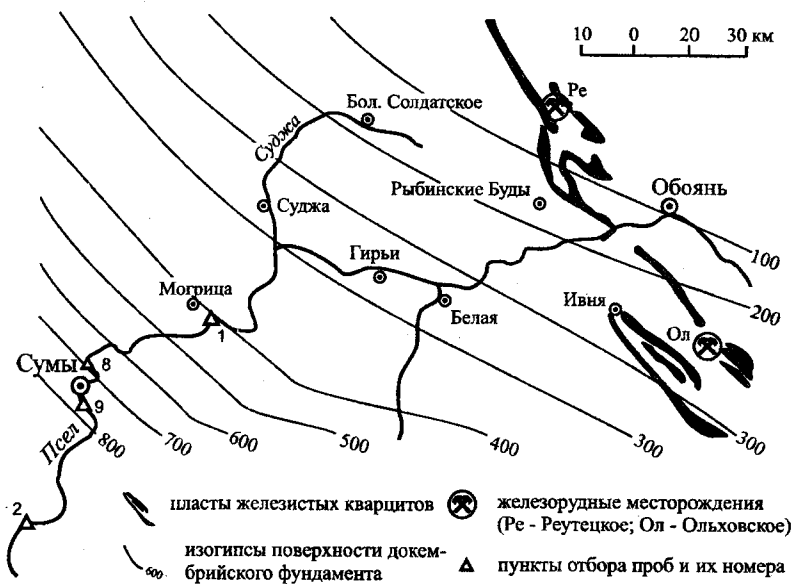


Рис. 4.7. Схема размещения пунктов биогеохимического опробования и положение железорудной зоны и ближайших железорудных месторождений Курской магнитной аномалии

При добыче железных руд гипергенные преобразования пород, доставленных на поверхность, привносят в окружающую среду Mn, Ni, Cr, Mo, Ge; в меньшей степени Nb, Y, Yb, Zn, Zr, Se, которые водными и воздушными потоками переносятся на значительные расстояния. Вопросы о том, как далеко могут мигрировать химические элементы, освобожденные в ходе горнопромышленной деятельности, и насколько активно эти элементы участвуют в биологических процессах, рассмотрим на примере

экосистемы р. Псел, пересекающей в верховьях юго-западную полосу Курской магнитной аномалии (рис. 4.7).

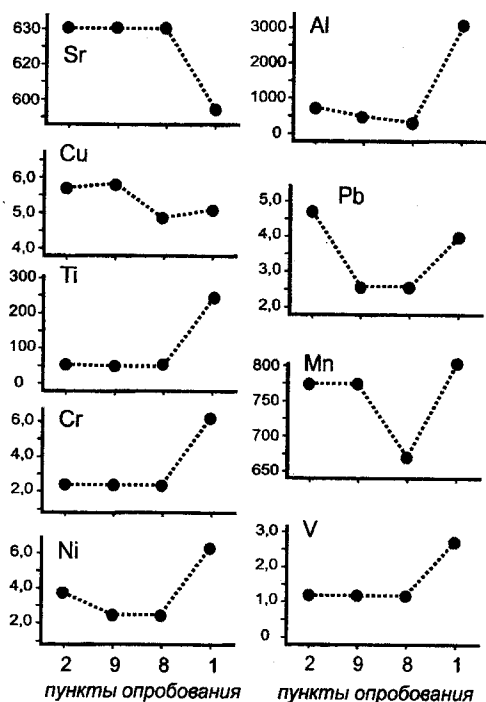


Рис. 4.8. Содержание (в $\mu\text{г/г}$) некоторых химических элементов в раковинах *Unio tumidus* из р. Псел. Локализация пунктов опробования приведена на рис. 4.7.

Отбор проб *U. tumidus* и *U. pictorum* производился в 4 пунктах, расположенных на разных участках реки Псел в северо-восточной части Сумской области В. В. Добрачевой. Результаты исследований (рис. 4.8) показали существенное отличие концентрации большинства изученных химических элементов в раковинах унионид, отобранных в пункте 1 (район с. Могрица), по сравнению со всей остальной частью выборки. Отмечается статистически значимое увеличение содержания сидерофильных металлов (Mn, V, Ni, Cr, Ti) на

фоне столь же закономерного снижения концентрации халькофильных элементов (Cu, Sn) и стронция (Васильев, Добрачева, 1998). Макроэлементный состав раковин из пункта 1 отличается повышенным содержанием алюминия, кремния и железа. В частности, алюминий образует здесь концентрацию в 4–5 раз выше, чем в других местообитаниях (рис. 4.8).

Район села Могрица – самый близкий к истокам реки Псла пункт опробования, одновременно он наиболее близок и к юго-западной полосе Курской магнитной аномалии (КМА), которую р. Псел пересекает примерно в 60 км выше по течению (см. рис. 4.7). Исходя из ассоциации химических элементов, характери-

зующихся повышенной концентрацией в наиболее близкой к КМА точке опробования, можно предположить, что причиной установленного эффекта является активная миграция обогащенных металлами группы железа минеральных форм в связи с разработкой месторождений окисных железных руд.

Внедрение в экосистему реки значительных количеств сидерофильных элементов заметно не сказывается на состоянии биоты реки. По крайней мере, известные факты сокращения биоразнообразия в реке Псел (Парчук, Клоченко, 1997) напрямую не связываются с влиянием техногенных потоков с территории КМА. В то же время биогеохимические данные свидетельствуют о некотором отклонении от нормы популяции пресноводных моллюсков в верховьях Псла. Снижение содержания стронция в раковинах *U. tumidus* в зоне техногенного загрязнения сидерофильными металлами, скорее всего, отражает адаптацию к необычным условиям обитания, которая, в частности, выражается в перестройке изоморфизма арагонита раковин.

Изменения химического состава раковин *Dreissena polymorpha*, *D. bugensis* и *Anadonta sp.*, подобные описанным выше, отмечены в Каховском водохранилище в районе городов Никополя и Марганца (Брень, Домашлинец, 1998). Вероятно, рост содержания тяжелых металлов в водах и тканях гидробионтов в этом случае обусловлен как деятельностью промышленных предприятий, так и поступлением рудной пыли с карьеров, в которых разрабатываются марганцевые руды.

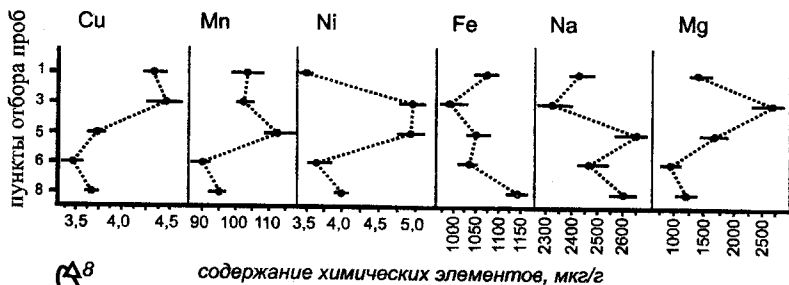
Биогеохимическая оценка теплового воздействия

Одним из наиболее распространенных источников теплового загрязнения являются электростанции, в том числе и атомные. Из-за сравнительно низких КПД современных атомных электростанций значительная часть вырабатываемой энергии в виде тепла поступает в системы охлаждения. Сброс теплой воды в водоемы-охладители и обусловленное этим повышение температуры воды сопровождается рядом отрицательных с экологической точки зрения эффектов (Васильев и др., 1995). Наиболее заметным результатом такого воздействия являются трансформации биоценозов в результате стрессовых нагрузок вследствие перепадов температур и гидрохимических изменений (Васенко, 2000).

Особую актуальность эта проблема приобретает в непроточных системах, каковым является водоем-охладитель Южно-Украинской АЭС. Этот водоем представляет собой искусственное

сооружение, предназначенное для охлаждения трех блоков станции.

Воды большей части водоема-охладителя в летнее время имеют температуры, близкие к критическим для жизнедеятельности гидробионтов. Наиболее высокие температуры наблюдаются вблизи места сброса нагретых вод (пункт 3 на рис. 4.9), в летнее время они достигают 35–39°C. По направлению к периферии водоема температура вод постепенно снижается, составляя все же в июле–августе 31–38°C (пункты 1, 5, 6 на рис. 4.9). В северной, наиболее удаленной от места сброса нагретых вод части водоема (пункт 8), температура воды в те же сроки заметно ниже – 31°C и менее. Отметим, что воды р. Южный Буг в середине лета прогреваются до 22–25°C.



содержание химических элементов, мкг/г

0,1 0 0,2 км

Рис. 4.9. Содержание некоторых химических элементов в раковинах дрейссены из водоема-охладителя Южно-Украинской АЭС (на врезке показано расположение пунктов опробования) Обозначения см. на рис. 4.2

Для биогеохимической оценки влияния теплового воздействия использовались раковины бивальвий *Dreissena polymorpha* Pallas, которые были отобраны в 5 пунктах в три этапа – в июле, августе и октябре. Дрейссена на всех стадиях развития выживает при температуре от 0 до 29°C, оптимальная температура находится в пределах 18–25°C. Известно, что температурный режим водоемов-охладителей оказывает влияние на запасы и структуру популяций дрейссены (Афанасьев, Протасов, 1987), также отчетливо проявляются морфологические и биогеохимические изменения.

В раковинах дрейссены, обитающей в водах с аномальными температурами в водоеме-охладителе Южно-Украинской АЭС, отмечены рост содержания Cu, Mg, Mn, Ba, Zr, Y, Ni, B, Hg и, наоборот, некоторое снижение содержания железа и натрия (см. рис. 4.9).

Среди концентрирующихся химических элементов можно выделить две группы, каждая из которых обладает выраженной индивидуальностью. К первой группе, по нашему мнению, следует отнести магний, натрий и медь — химические элементы, накопление которых в раковинах обычно контролируется метаболическими процессами. Для второй группы, включающей элементы с весьма разнообразными геохимическими характеристиками, наиболее вероятной причиной устойчивого повышения содержания в раковинах является техногенное загрязнение водоема. Термическая коррозия в системе охлаждения АЭС, необычный гидрохимический режим водоема, по-видимому, способствуют обогащению вод некоторыми химическими элементами (Mn, Ba, Zr, Y, Ni, Hg, B) в формах, доступных для биогенного и хемогенного накопления.

Основные закономерности формирования химического состава раковин пресноводных бивальвий в условиях техногенеза

Приведенные результаты биогеохимических исследований в условиях техногенного воздействия с различной по интенсивности и качеству нагрузкой показывают, что перераспределение химических элементов в раковинах изученных моллюсков происходит как хемогенным, так и биогенным путем. Довольно отчетливо различаются три индикационных механизма, участвующих в формировании скелетного вещества в условиях техногенеза: 1) поглощение из вод обитания химических веществ, внесенных извне (прямая индикация); 2) поглощение из вод обитания химических элементов, получивших большую подвижность вследствие изменений условий (косвенная индикация); 3) биологическое регулирование распределения химических элементов в организме вследствие загрязнения среды обитания (метаболическая индикация).

Прямая индикация — это использование наиболее простой реакции, которая заключается в поглощении моллюском или даже абсорбции раковиной привнесенных извне химических элементов, находящихся в придонных и иловых водах в концентрациях, необычных для условий нормального функционирования.

ния экосистемы. В состав раковины, по-видимому, попадают все те химические элементы, которые извлечены моллюском из вод обитания и пищи, но пропорции концентраций химических элементов в среде обитания, мягких тканях, внутримантийных жидкостях и скелетном веществе не сохраняются. Поэтому нельзя говорить об адекватности содержания того или иного химического элемента в раковине моллюска и среде обитания, по крайней мере, по следующим причинам.

Во-первых, организмы, принадлежащие к разным таксонам, по-разному накапливают тяжелые металлы (Никаноров и др., 1985; Алексеенко, 1997), что связано с уровнем организации вида, этолого-трофической стратегией, ролью организма в биоценозе, онтогенетическими причинами, защитными реакциями и т. п. В процессе индивидуального развития организма может меняться характер и спектр питания, а, следовательно, интенсивность и направленность метаболических процессов. Известна избирательность накопления тяжелых металлов, обусловленная физиологической потребностью в них гидробионтов (Traunspunger, Drews, 1996). Особого внимания заслуживает вопрос о механизмах поступления тяжелых металлов в организм моллюска. Различные металлы могут поступать в организм преимущественно каким-либо одним путем; так, для *Macoma baltica* (Вryan, 1985) установлено, что концентрация свинца в тканях моллюска коррелирует с содержанием этого металла в осадке, а кадмия – в придонной воде. Обнаружена корреляция концентрации Fe, Cu, Zn в раковинах *Crassostrea virginica* и во взвеси (Carriker et al., 1996).

Во-вторых, доступность металла для организма связана с формами его существования в среде и режимом поступления. Многообразие комбинаций щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий в водах и донных осадках пресноводных экосистем определяет столь же пеструю картину распределения металлов, обладающих разными геохимическими свойствами. Большое значение имеет форма нахождения металлов, которые могут присутствовать в воде в виде взвесей и коллоидов, простых и гидратированных ионов, металлоорганических соединений и т. п. Наиболее биодоступными для гидробионтов являются растворенные формы металлов; токсическое влияние оказывают, главным образом, свободные ионы тяжелых металлов, некоторые их гидрокомплексы и металлоорганические соединения. Также следует отметить, что биоусвоение металлов моллюсками зависит от присутствия в среде веществ, оказывающих ингибирующее или катализирующее действие, в первую

очередь это касается органических соединений (Врян, 1985, Никаноров, Жулидов, 1991). Образование комплексных соединений тяжелых металлов с растворенными органическими веществами чаще всего обуславливает снижение токсичности тяжелых металлов (Линник, 1999). В случае залповых выбросов загрязняющих веществ реакция организма может быть совсем иной, чем при поступлении того же токсиканта, но небольшими порциями.

В-третьих, распределение химического элемента в пределах организма зависит от его участия в обменных процессах. Хорошо известно, что некоторые химические элементы, которые относят к тяжелым металлам, необходимы для поддержания важных метаболических функций. Это касается роли меди в формировании гемолимфы моллюска, роли магния, цинка, молибдена и других металлов в ферментных реакциях. Очевидно, что выведение этих элементов в раковину, что, по сути, является утилизацией, возможно лишь тогда, когда удовлетворены все потребности организма в этом компоненте.

В-четвертых, скелету моллюсков, как и гидробионтам в целом, присуща способность аккумулировать тяжелые металлы. Интенсивность этого процесса зависит от характера загрязнения вод и режима роста раковины. С возрастом темпы роста скелета падают, поэтому при постоянном уровне загрязнения примесь тяжелых металлов становится относительно большей.

Все сказанное выше свидетельствует о весьма сложной зависимости между содержанием какого-либо определенного тяжелого металла в среде и в скелете моллюска, но в большинстве случаев эта зависимость, несмотря на многокомпонентность системы, в которой она реализуется, достаточно хорошо проявлена. Если не стремиться к количественным оценкам загрязнения по данным скелетной биогеохимии и смириться с тем, что наличие тяжелого металла в скелетном веществе моллюска — это лишь сигнал о загрязнении, то в гумидных пресноводных экосистемах возможна прямая индикация тяжелых металлов, подвижных в диапазоне слабокислых — нейтральных ($\text{pH}=5,5-7,0$) кислородных обстановок. К этой категории могут быть отнесены Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mn, Co. В нейтральных слабощелочных ($\text{pH}=7,0-8,5$) кислородных водах аридных обстановок лучше мигрируют анионогенные элементы (Mo, Cr, V, As и др.). Нельзя исключать возможность миграции в таких условиях и других металлов в коллоидной форме или в составе органоминеральных соединений. Кроме этого, исходя и сказанного вы-

ше, возможно поглощение некоторых элементов и в виде кристаллических и аморфных твердых образований вместе с частицами пищи (Carriker et al., 1996).

Пока мы говорили лишь о биоминерализации, подразумевая, что этот процесс связан с деятельностью моллюска, но, как показывают результаты исследования современных двустворок (Gillan et al., 2001), в раковине могут образовываться биопродукты и за счет бактериальной деятельности. В морских бивальвиях *Montacuta ferruginosa* изучены тонкие пленки, образованные гидроокислами железа с примесью фосфатов в процессе бактериальной биоминерализации. Наряду с железом, минеральная фаза этих пленок содержит другие тяжелые металлы.

В соответствии со схемой прямой индикации в раковинах накапливаются тяжелые металлы на участках рек, в пределах которых воды загрязнены содержащими эти металлы стоками и выбросами при условии, что эти металлы присутствуют в формах, доступных гидробионтам. Этот эффект является ведущим в индустриальных районах, где сточные воды металлообрабатывающих, металлургических, химических и других производств могут сбрасываться в реки без достаточной предварительной очистки, либо в горнодобывающих районах, где значительные площади водосборов загрязняются рудничной пылью. До последнего времени поступление свинца в окружающую среду в основном были связаны с использованием алкильных соединений, которые добавлялись к бензину в качестве антидетонатора. В настоящее время этот источник не актуален, так как тетраэтилсвинец в качестве добавки к бензинам практически не используется.

Косвенная индикация основана на оценке поглощенных моллюском химических элементов, которые и ранее присутствовали в экосистеме, но вследствие техногенного воздействия перешли на более высокий уровень геохимической подвижности. Поступление в реку неочищенных сточных вод, существенно отличающихся по физико-химическим параметрам от речных вод, может привести к изменению в локальных зонах условий среды. В первую очередь, это касается устойчивых трансформаций щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий.

Так, в водах, испытывающих загрязнение нефтепродуктами, на поверхности возникает тонкая углеводородная пленка, из-за которой нарушается обмен между водой и атмосферой, что приводит к заметным изменениям в кислородном режиме вод. В поверхностных слоях условия трансформируются из окислительных в слабоокислительные, а в придонных обстановках из слабовос-

становительных в восстановительные. В результате резко меняется геохимическая подвижность целого ряда тяжелых металлов с переменной валентностью. Unionidae, вероятно, можно отнести к эвриоксибионтным организмам, так как они живут в водоемах с различным кислородным режимом (Стадниченко, 1984). Поэтому и *Unio tumidus* и *U. pictorum* проявляют свойства биоиндикаторов в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Этого нельзя сказать о представителях рода *Dreissena*, которые весьма требовательно к кислородному режиму и предпочитают хорошо аэрированные участки водоемов (Афанасьев, Протасов, 1987).

Разгрузка в реку минерализованных флюидов неизбежно влечет изменение щелочно-кислотных условий вод. В зависимости от значений рН меняется подвижность многих химических элементов, катионогенные элементы лучше мигрируют в слабокислых и нейтральных средах, анионогенные — в слабощелочных и щелочных. Как свидетельствуют многочисленные данные, униониды и дрейссены выдерживают относительно небольшую амплитуду колебания щелочно-кислотных условий — $pH=7,0-9,0$ (Стадниченко, 1984), поэтому лучше проявляется в их раковинах рост концентрации химических элементов, способных к миграции в слабощелочных обстановках.

Одним из наиболее «информативных» металлов, используемых в качестве косвенных показателей загрязнения воды, является марганец. В природе известны соединения этого элемента различной валентности, чем и обусловлена зависимость его миграции от окислительно-восстановительных условий. В отличие от многих других поливалентных металлов, критические диапазоны рН и Eh для ионов Mn примерно совпадают с условиями наиболее распространенных обстановок в аквасистемах (рис. 4.10). Mn^{2+} подвижен в кислых и нейтральных окислительных средах, еще более энергичной его миграция становится в восстановительных условиях. Марганец — один из металлов группы железа и очень близок ему геохимически, но по поведению в условиях пресноводных экосистем марганец и железо заметно различаются. Возможность водной миграции марганца шире, чем у железа. Это связано с тем, что 1) окислительный потенциал реакции $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ выше, чем у $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; 2) в системах с восстановительной средой рН выпадения $Fe(OH)_2$ — 5,5, а $Mn(OH)_2$ — 8,5 (Перельман, 1989). Характер накопления марганца и железа в раковинах моллюсков во многих случаях позволяет достаточно

точно оценить возникновение в среде их обитания обусловленных внешним воздействием необычных сочетаний pH и Eh.

Eh, В

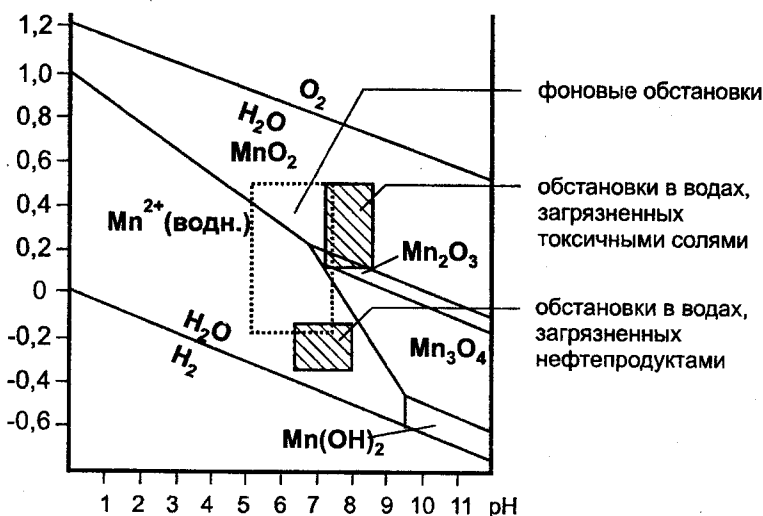


Рис. 4.10. pH-Eh условия в речных водах в фоновом состоянии и в условиях техногенного воздействия на фоне областей устойчивости окисных соединений марганца

Метаболическая индикация основывается на использовании метаболического регулирования накопления химических элементов в веществе раковин моллюсков в условиях загрязнения вод обитания. На основании проведенных нами исследований можно выделить три устойчивых эффекта изменения химического состава скелетного вещества пресноводных моллюсков, которые обусловлены различными метаболическими процессами в условиях техногенного стресса: 1) рост содержания стронция и магния; 2) снижение содержания натрия и 3) снижение концентрации меди, если загрязняющие флюиды не содержат этот металл в избытке.

Изменения условий среды вынуждают моллюск менять химический состав раковины таким образом, чтобы повысить ее устойчивость в новых условиях. В частности, в кислой среде увеличивается содержание органического вещества, в щелочной — карбоната кальция (Колесников, 1974), т. е. природа наделила моллюск механизмом, позволяющим ему препятствовать химиче-

скому разрушению своей раковины. Особенно важен этот механизм в пресноводных экосистемах, где колебания щелочно-кислотных условий могут быть существенными. В рамках этого процесса, по-видимому, меняются соотношения содержания элементов, являющихся изоморфными заместителями кальция в кристаллической структуре биогенного арагонита. К этой группе элементов относят стронций и магний. Приведенные здесь данные показывают, что в условиях техногенного стресса, независимо от характера изменения условий внешней среды, происходит предпочтительное накопление в раковинах унионид стронция, а в раковинах дрейссены в условиях аномального теплового воздействия — магния.

Практически во всех рассмотренных выше случаях загрязнение вод обитания вызывает закономерное снижение концентрации в раковинах пресноводных моллюсков натрия, его содержание в скелетном веществе раковин из загрязненных вод составляет от 0,50 до 0,78 от концентрации на фоновых участках (рис. 4.11). Натрий — один из наиболее заметных микроэлементов скелетов бивальвий, его роль в процессах биоминерализации пока не ясна, хотя иногда его рассматривают в качестве изоморфного заместителя кальция в арагоните (Спир, 1987), что довольно проблематично из-за разных валентностей Ca^{2+} и Na^+ . В то же время хорошо известна роль натрия (наряду с хлором) как основного фактора осмотического давления внеклеточной среды.

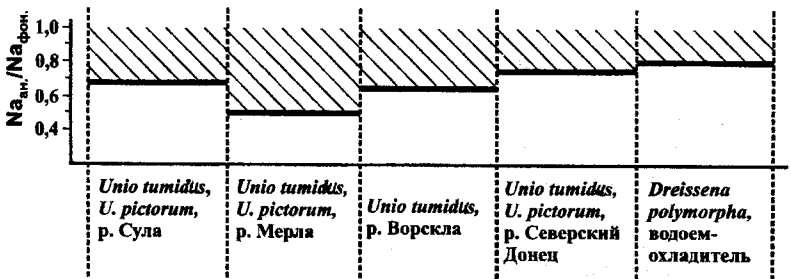


Рис. 4.11. Отношение содержания натрия в раковинах пресноводных бивальвий в условиях загрязнения ($\text{Na}_{\text{ан}}$) и в фоновых условиях ($\text{Na}_{\text{фон}}$) в изученных водоемах. Штриховкой показана разница между аномальными и фоновыми показателями.

Пресноводные бивальвии являются осморегуляторами, они поддерживают постоянной осмотическую концентрацию своих внутренних жидкостей во всем диапазоне условий обитания. Би-

вальвии рода *Unio*, которые относят к мезолимнической группе (Бергер, 1986), обладают типичной гиперосмотической регулирующей. Осмотическая концентрация их крови соответствует по тоничности солёности 1,8–2,2 ‰ (Хлебович, 1974), что в большинстве случаев значительно выше, чем солёность вод обитания. Другие пресноводные моллюски могут поддерживать и более высокую гипертонию. Так, в пресной воде осмотическое давление крови гастропод рода *Turricaspia* не опускается ниже солёностного эквивалента 4–5 ‰, а при повышении солёности вод может возрастать до 7–8 ‰ (Алексенко и др., 1989).

Пресноводные моллюски обладают осморегуляторной системой фильтрационно-реабсорбционного типа (Эккерт и др., 1992). У некоторых из них фильтрация мочи идет через стенку сердца в околосердечную полость, а далее фильтрат поступает по специальному каналу в «почку», где реабсорбируются глюкоза, аминокислоты и важнейшие ионы. Вследствие этого конечная моча имеет более низкую концентрацию солей, чем плазма или фильтрат. Такие ионы, как Na^+ , K^+ , Cl^- и Ca^{2+} извлекаются из фильтрата посредством реабсорбций в почечных канальцах; токсичные или безразличные для организма вещества выводятся из организма с мочой. В фоновых условиях этот механизм в полной мере обеспечивает необходимую тоничность внутренних жидкостей моллюска, тогда как в условиях техногенного стресса ритмичность работы осморегуляторной системы нарушается. В результате сбоя в осморегуляторной системе во внеклеточные жидкости проникает некоторая часть вредных компонентов и сокращается поглощение необходимых солей, в первую очередь, Na^+ . В гемолимфе концентрация натрия поддерживается на необходимом уровне до тех пор, пока это возможно, а вот его перенос в экстрапаллиальную жидкость, из которой и формируется раковина, за счет этого лимитируется, в результате чего в скелетном веществе обнаруживается дефицит Na. Учитывая, что натрий не относится к группе микроэлементов, на которых основана биоминерализация у моллюсков, можно предположить, что перенос Na^+ из гемолимфы в экстрапаллиальную жидкость является одним из путей удаления излишнего количества этого элемента в инертный в метаболическом отношении скелет. При сбоях в системе осморегуляции очередные порции натрия в раковину не поступают, но это не приносит сколько-нибудь ощутимого ущерба моллюску.

Также вероятен и другой механизм перераспределения натрия в системе раковина — гемолимфа. В скелетном веществе

натрий занимает менее устойчивые кристаллохимические позиции по сравнению с двухвалентными катионами, поэтому запас скелетного натрия может использоваться моллюском в условиях изоляции от внешней среды, когда он не способен поддерживать необходимую концентрацию ответственных за осморегуляцию ионов в гемолимфе путем фильтрации. Необходимое количество натрия выщелачивается из раковины и возвращается в экстрапаллиальную жидкость и далее в гемолимфу. Известно, что в загрязненных водах обитания моллюски значительно большее время проводят в состоянии изоляции от внешней среды (Крайнюкова и др., 1988), при этом на внутренней поверхности раковины таких бивальвий часто наблюдаются следы выщелачивания (Алякринская, 1992).

Также чувствительным индикатором техногенного воздействия является медь. Этот химический элемент играет довольно заметную роль в метаболических процессах моллюсков (в частности, Cu содержит красящий пигмент их крови гемоцианин), поэтому его концентрация в раковине в значительной мере регулируется биологически. Из приведенных выше иллюстраций видно, что содержание меди в раковинах унионид в ответ на техногенное воздействие, как правило, заметно снижается. Исключение составляют случаи, когда воды обитания обогащены медью. Вероятно, снижение содержания Cu в скелетном веществе в общих чертах контролируется тем же механизмом, что и перераспределение натрия, т. е. связано с нарушениями в функционировании осморегуляторной системы.

Выводы к главе 4

1. Средствами скелетной биогеохимии моллюсков фиксируются загрязнения аквасистем широкого спектра; поступления в воды обитания моллюсков загрязняющих веществ может быть установлено путем прямой, косвенной и метаболической индикации.

2. Прямая индикация позволяет оценить присутствие в скелетном веществе моллюсков привнесенных извне химических элементов, находящихся в придонных и иловых водах в концентрациях, избыточных для условий нормального функционирования экосистемы. Таким образом может быть установлено загрязнения среды обитания сточными водами и выбросами, содержащими тяжелые металлы.

3. Косвенная индикация состоит в оценке концентрации аккумулярованных моллюском в скелете химических элементов,

которые и ранее присутствовали в экосистеме, но вследствие изменения за счет техногенного воздействия таких параметров среды, как щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, перешли на более высокий уровень геохимической подвижности. Косвенная индикация эффективна при обнаружении загрязнения вод обитания нефтью, нефтепродуктами, минерализованными водами, органическими загрязняющими веществами. Наиболее информативным из косвенных показателей является марганец, это объясняется тем, что критические диапазоны рН и Eh для его ионов примерно совпадают с условиями наиболее распространенных ситуаций в водных экосистемах.

4. Метаболическая индикация основывается на использовании биологического регулирования накопления химических элементов в веществе раковин моллюсков в условиях загрязненных вод обитания. Этот эффект наиболее универсален, в изученных пресноводных экосистемах он выражается в устойчивом снижении концентрации в скелетном веществе бивальвий натрия, а также в повышении содержания стронция или магния, иногда в дефиците меди.

5. Все рассмотренные реакции моллюсков на техногенное воздействие обычно проявляются одновременно, хотя степень выраженности каждой из них может быть разной в зависимости от характера и интенсивности воздействия. В результате биогеохимический анализ техногенного воздействия в рассмотренном выше варианте предполагает фиксирование одновременно двух-трех независимых сигналов об изменении условий обитания моллюска, что, по нашему мнению, значительно повышает эффективность индикации загрязнения.

Обращаясь к любой палеобиогеохимической информации, исследователь в первую очередь сталкивается с проблемой оценки степени постседиментационных преобразований ископаемого материала, так как никакие палеогеографические или филогенетические выводы не могут быть корректными, если они сделаны без учета влияния на состояние скелетного вещества постседиментационных процессов. Поэтому на протяжении последних 40 лет проблеме диагенеза биогенных карбонатов посвящены многочисленные исследования, основанные на изучении скелетов организмов широкого таксономического спектра, в том числе и моллюсков.

Раковина моллюска, представляющая собой комплексное образование, обладает практически абсолютной химической устойчивостью к воздействию внешних факторов при жизни организма и сравнительно устойчива в постседиментационных обстановках. Хотя бы частичное разрушение этого образования ведет к нарушению равновесия в системе “органическое вещество – карбонат кальция” вследствие селективной деградации одного из этих компонентов.

Постседиментационные изменения органического вещества, входящего в состав раковин, обусловлены самыми разными процессами (Akiyama, 1980; 1981; Samata, 1981). Протеины раковин моллюсков, как и скелетов других беспозвоночных, способны сильно и быстро трансформироваться непосредственно после смерти организма, задолго до захоронения. Этот процесс, получивший название палеоизация (Florkin, 1963), не зависит от внешних условий и является самопроизвольным. Результат палеоизации выражается в образовании меланоидных комплексов, которое приводит к тому, что органическое вещество на уровне валового состава аминокислот становится более устойчивым и одинаковым у организмов самых отдаленных таксонов (Барсков, 1988). На процесс палеоизации накладываются, кроме того, изменения, вызванные условиями диагенеза и катагенеза.

В 1966 году К. Чейв (Chave, 1966) сделал важное предположение об особой роли органического материала в скелетах беспозвоночных, он отметил, что перекристаллизация метастабильных

карбонатов в морской воде сдерживается защитной органической пленкой на минеральных зернах. Позднее этот тезис был неоднократно подтвержден. В многочисленных палеобиогеохимических исследованиях отмечено, что именно от толщины и компактности органических оболочек во многом зависит сохранность первичных карбонатов раковин. Поэтому трансформации в органической матрице, с одной стороны, обуславливают микроструктурные изменения в раковинах (например, перламутровый арагонит замещается мелоподобным), а, с другой, делают возможным проникновение к поверхностям кристаллитов карбонатов иловых и метеорных вод, что и определяет дальнейшее разрушение раковин.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что в постседиментационных обстановках биогенные скелеты испытывают как вынос, так и привнесение химических элементов. О том, какие элементы выносятся, а какие привносятся, существует много мнений, иногда противоречивых. Чаще других среди мобильных в постседиментационных обстановках элементов упоминают Mg, Sr, Fe, Mn, Si, в чем можно убедиться, ознакомившись с табл. 5.1.

Наиболее часто среди элементов, подверженных влиянию диагенеза, фигурируют основные элементы-заместители кальция в кристаллической структуре биогенных карбонатов — магний и стронций. Важнейшими факторами, контролирующими их перераспределение, являются минеральный переход арагонит — низкомагнезиальный кальцит и насыщенность этими элементами диагенетических вод.

Уменьшение магнезиальности при диагенезе кальцитовых и арагонитовых скелетов установлено для многих видов моллюсков, существуют достаточно обоснованные экспериментальными исследованиями (Land, 1967; Schroeder et al., 1969) общие представления о механизме этого явления. Дж. Шредер и др. (Schroeder et al., 1969), растворяя кальцит и арагонит дистиллированной водой, пришли к выводу, что магний (также как и стронций) переходит в раствор непропорционально его содержанию в раковине, что является свидетельством присутствия нескольких форм этого элемента в биогенных карбонатах. О заметном выносе магния из арагонитовых раковин моллюсков, омываемых после захоронения пресными водами, свидетельствуют и данные, приведенные Р. Э. Уоллсом и др. (Walls et al., 1977), О. Пилки и Х. Гуделлом (Pilkey, Goodell, 1964).

Рост содержаний магния в скелетном веществе, вероятно, указывает на качественно иной характер постседиментационных условий, в которых это вещество преобразовывалось, либо связан с переходом арагонит — кальцит.

Таблица 5.1

Перераспределение химических элементов в раковинах моллюсков вследствие постседиментационных процессов

Объект (тип, класс)	Накопление	Вынос	Источник информации
Mollusca		Mg	Chillingar, 1962
Mollusca	Ba	Mg	Pilkey, Goodell, 1964
Bivalvia	Ba		Султанов, Исаев, 1967
Cephalopoda	Sr		Hallam, Price, 1968
Mollusca	Sr		Ragland et al., 1969
Bivalvia	Sr		Золотарев, 1976
Bivalvia	Mn	Na	Ohta, 1977
Mollusca	Sr	Mg	Walls, Ragland, Crisp, 1977
Bivalvia	Ba	Sr, Fe, Mg	Золотарев и др., 1980
Ammonitida	Mg, Mn, Fe	Sr	Buchardt, Weiner, 1981
Mollusca	Sr		Brand, 1981
Mollusca	Mn, Mg, Fe	Sr	Morrison et al., 1983
Bivalvia	Fe, V		Алиева, 1986
Bivalvia	Si		Ismail, Abdel Aal, 1987
Mollusca	Mn, Mg, Sr	Sr	Morrison, Brand, 1988
Bivalvia		Mg	A.c. № 1383262, 1988
Mollusca	Si		Путятин, Борисенко, 1988
Bivalvia		Mg	Васильев, Борисенко, 1989
Bivalvia	Si, Fe		Ожигова, 1992
Bivalvia	Mg	Na, Mg	Brand, 1994
Mollusca	Mg, Fe, Si	Mg	Васильев, 1999

Поведение стронция в диагенетических обстановках также не укладывается в простые схемы. П. Рэглэнд и др. (Ragland et al., 1969, 1979), изучив неперекристаллизованные арагонитовые и кальцитовые раковины, нашли, что для арагонитовых раковин отношение Sr/Ca в процессе диагенеза возрастало, а для кальцитовых — убывало. На основании этих данных они пришли к выводу, что биогенный арагонит приобрел стронций из вмещающих

отложений после захоронения. В то же время, по данным В. Н. Золотарева и др. (1980), для изученных ими арагонитовых раковин моллюсков из Японского моря характерна обратная зависимость: субфоссильные раковины по сравнению с современными обеднены стронцием.

В силу высокой изменчивости содержания магния и стронция в постседиментационных условиях, эти элементы часто используют для оценки степени сохранности исходного вещества раковин как наиболее информативные показатели. Такого мнения придерживаются Б. Бучардт и С. Вайнер (Buchardt, Weiner, 1981), У. Брэнд и Дж. Фейцер (Brand, Veizer, 1980), хотя последние считают, что наряду с Mg и Sr не менее существенные изменения в постседиментационных обстановках претерпевают Mn, Fe и Na.

Устойчивую склонность к диагенетическому накоплению в арагонитовых скелетах обнаруживает барий (Султанов, Исаев, 1967). Рост содержания кремния в ископаемых раковинах по сравнению с современными объясняют их окремнением (Ismail, Abdel Aal, 1986). С постседиментационным ожелезнением связывают повышение концентрации железа и некоторых элементов из его группы (Mn, Ti, V).

В ряде работ рассматривается возможность использования данных о привносе и выносе химических элементов в процессе диагенеза биогенных карбонатов для грубых возрастных датировок. Но, как показывает анализ приведенных данных, такие датировки могут быть настолько грубыми, что их использование не имеет смысла. В подтверждение этому приведем данные У. Брэнда (Brand, 1981), который отмечал, что в арагонитовых раковинах цефалопод, гастропод и бивальвий пенсильванского (!) возраста содержание магния сопоставимо с наблюдаемыми в их современных аналогах. О высокой сохранности раковин маастрихтских иноцерамов из прибрежных отложений Бискайского залива свидетельствуют Дж. Элорца и Ф. Гарсиа-Гармила (Elorza, Garcia-Garmilla, 1998).

Эти наблюдения, наряду с противоречивыми данными, приведенными выше, свидетельствуют об определяющем влиянии на сохранность исходного химического состава раковин физико-химических условий, во-первых, в зоне диагенеза, во-вторых, — после захоронения в обстановках катагенеза и, в-третьих, — в зоне гипергенеза.

Изменения скелетного вещества в обстановках диа- и катагенеза

Понятие “диагенез” в отечественной и зарубежной литературе толкуется по-разному; вернее, существует определенное несоответствие в терминологии. Западные литологи, говоря о диагенезе, имеют в виду все физические и химические изменения, которые могут произойти с осадком с момента отложения до той стадии, когда он подвергается разрушению при выветривании или в процессе метаморфизма (Fairbridge, 1967). В советской научной литературе (Страхов, 1960) доминировала другая точка зрения, ограничивающая диагенез только начальным периодом преобразования осадка вплоть до момента превращения последнего в горную породу. В этой трактовке диагенез рассматривается как этап физико-химического уравнивания осадка, представляющего собой первоначально неравновесную физико-химическую систему, сильно обводненную и богатую органическим веществом.

Органическое вещество в осадки привносится и моллюсками, в первую очередь, это мягкие ткани тела и, во-вторых, органическая матрица скелета. Попадая в зону диагенеза, раковины моллюсков, также как и вмещающий их осадок, испытывают ощутимые преобразования, степень которых зависит от физико-химических условий в локальной зоне вокруг раковины, а, точнее, от того, насколько значимы отличия характеристик среды зоны диагенеза и зоны обитания организма (наддонной воды). Скелетные образования моллюсков, представляя собой специальный защитный орган, обладают достаточной механической и химической устойчивостью в довольно широком диапазоне природных условий, в силу чего преобразования их вещества не синхронны изменениям вмещающих их осадков (даже если последние представлены карбонатами), но эти процессы имеют одинаковую направленность.

Ранний диагенез

Ранний диагенез осадков во многом определяется бактериальной деятельностью. Самым ранним из процессов уравнивания осадка является поглощение бактериями свободного кислорода иловых вод, после чего начинается редукция окислов Fe^{3+} , Mn^{4+} и др., а также сульфат-иона. В результате среда из окислительной, что свойственно наддонным водам, превращается в восстановительную (Eh падает до $-0,150 \div -0,300$ В), а рН после некоторого понижения (6,5–6,8) в начале процесса обычно по-

вышается (до 8,5). Эти физико-химические изменения способствуют растворению имеющихся в осадке твердых фаз карбонатов, кремнезема и др. Учитывая, что раковины моллюсков в основном состоят из карбонатов, то сказанное в полной мере касается и их. Интенсивность растворения определяется целым рядом обстоятельств, важнейшие из которых — особенности строения раковины и, в первую очередь, толщина наиболее внешнего органического слоя раковины — периостракума, а также агрессивность иловых вод. Чем меньше значения рН вод, тем больше вероятность растворения CaCO_3 скелетов; по мере насыщения иловые воды становятся более щелочными и менее агрессивными. Когда в осадке присутствуют более реакционные карбонаты, за счет растворения которых иловые воды быстро насыщаются ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и др., раковины на этом этапе диагенеза изменяются незначительно.

Между катионами, находящимися в поглощенном состоянии на мицеллах глинистых минералов, и катионами иловой воды происходит обмен, в результате которого изменяется состав, как иловых растворов, так и поглощающего комплекса осадка. В этих процессах участвует и раковинное вещество. Даже незначительное растворение карбоната раковин нарушает стабильность геохимической системы скелета и, в частности, приводит к увеличению площади поверхностей контакта органической матрицы и иловых вод, что способствует интенсификации поглощения из раствора наиболее подвижных элементов вследствие катионного обмена и адсорбции.

Катионный обмен возможен лишь при наличии отрицательно заряженных поверхностей. Отрицательные заряды на поверхности карбонатов возникают за счет разорванных связей на сколах и других дефектах кристаллов, изоморфных замещений или адсорбции некоторых анионов, активными центрами поглощения органического вещества служат карбоксильные группы протеинов. Вещество раковины обладает способностью селективного поглощения из омывающего раствора одних катионов в ущерб другим. Эта селективность зависит как от свойств катионов, так и от химических особенностей компонентов раковины. В общем случае в соответствии с законом Кулона предпочтительнее связываются катионы с высоким зарядом, а при равных зарядах — катионы с большей атомной массой. Избирательность обмена органического вещества нарастает по мере роста его окисленности и увеличения констант диссоциации карбоксильных групп.

Окисленное органическое вещество более активно поглощает поливалентные катионы. Исходя из сказанного, можно предположить, что рост содержания Fe, Mn, V и других поливалентных металлов в раковинах в какой-то мере обусловлен явлениями катионного обмена на раннем этапе диагенеза.

Поздний диагенез

Пестрота физико-химических обстановок позднего диагенеза, вызванная большим разнообразием сочетаний окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных условий и концентраций ионов, обуславливает формирование локальных зон обогащения осадков теми или иными соединениями – кальцитовые, доломитовые, сидеритовые, кремневые, пиритовые и другие стяжения. С таким же успехом насыщенные растворы могут образовываться в пространстве вокруг раковин и непосредственно в раковинах, образуя локальные зоны минералообразования на поверхности, в порах и кавернах (в том числе и в пустотах, образованных за счет растворения карбоната кальция и деструкции органической матрицы) скелетов. В таких условиях возможно образование в раковинах локальных концентраций кремнезема, в меньшей мере сидерита, доломита, пирита.

Перекристаллизация кальцита в условиях диагенеза приводит к заметному изменению размеров и формы кристаллитов, но незначительно влияет на содержание магния, хотя из-за разрушения органической матрицы и изменения окислительно-восстановительных условий может быть причиной обогащения скелетного вещества такими микроэлементами, как U, Cd, Mn, редкие земли (Hover et al., 2001).

Катагенез

В обстановках катагенеза физико-химические условия насыщающих породы флюидов также весьма разнообразны. Согласно Н.М. Страхову (1960), стадия катагенеза следует за стадией диагенеза и характеризуется уплотнением пород под влиянием усиливающегося давления и частичным преобразованием глинистого вещества на позднем этапе. В процессах преобразования раковинного вещества решающее значение имеет состав омывающих раковины флюидов. Чем существеннее параметры этих флюидов отличаются от характеристик вод обитания моллюска, тем более значительным изменениям подвержены раковины. Как отмечено выше, диагенетические иловые воды отличаются от придонных восстановительными условиями и колебаниями pH. В условиях раннего катагенеза породы и включенные в них скелеты

испытывают влияние минерализованных подземных вод в восстановительных обстановках.

Погружение пород на значительные глубины означают резкое повышение роли температура и давления в преобразовании пород; с глубиной растет и концентрация ионов, что вместе взятое обуславливает существенные преобразования скелетного вещества. В частности, пребывание раковин в контакте с богатыми магнием минерализованными водами приводит к замещению кальция магнием в структуре карбонатов и, таким образом, к доломитизации вещества раковины.

Гипергенез

В зоне гипергенеза, куда породы могут попасть после отступления бассейна, преобладают пресные метеорные воды с первично низкими значениями рН и низкой концентрацией ионов, которые также способны оказать деструктурирующее влияние на раковины. Наиболее существенны такие изменения при участии кислых вод, контактируя с такими водами, раковины могут раствориться полностью в течение непродолжительного времени. В этих условиях, вероятно, и происходит замещение в раковинах арагонита более стабильным низкомагнезиальным кальцитом. Это процесс представляет собой растворение с последующим осаждением карбоната кальция, но в другой модификации (Land, 1988).

Основные закономерности в перераспределении химических элементов раковин моллюсков в постседиментационных обстановках

Наиболее часто среди химических элементов скелетных карбонатов, подверженных диагенетическому перераспределению, отмечают магний, стронций, железо, марганец и кремний.

Магний и стронций

Важнейшие изоморфные примеси в карбонатах раковин моллюсков — это магний и стронций, содержание которых составляет десятые и сотые доли процента. Соотношение Mg/Sr в веществе раковин контролируется в основном минеральным составом последних, поэтому в силу кристаллохимических особенностей решеток биогенный кальцит обогащен магнием, а арагонит — стронцием. Изоморфное замещение кальция в кристаллической структуре — это хоть и основной, но все же лишь один из способов вхождения примесей в состав карбонатов раковин. Малые элементы могут также присутствовать в раковинах в виде

интерстиционной примеси, располагающейся между плоскостями структуры, размещаться в вакантных позициях решетки, обусловленных дефектами кристаллической структуры, и, наконец, концентрироваться вследствие адсорбции (McIntire, 1963; Zemann, 1969). Поэтому не обязательно трансформацию химического состава скелетов связывать только с перераспределением изоморфных примесей, иногда это обусловлено и более тривиальными причинами.

Но, вместе с тем, наиболее ощутимые изменения в соотношении магния и стронция в скелетах обусловлены постседиментационным переходом арагонита в более устойчивую модификацию CaCO_3 — кальцит. Превращение арагонит — кальцит возможно в широком диапазоне природных условий, в том числе при диагенезе, катагенезе и гипергенезе. Сильное каталитическое влияние на ход превращения оказывает вода, благодаря чему переход арагонит — кальцит не требует больших энергетических затрат и реализуется как сменяющие друг друга растворение, перенос и осаждение вещества. Сохранность микроструктуры перекристаллизованных арагонитовых раковин свидетельствует о замещении их кальцитом *in situ* в ходе реакций в тонких пленках межзернового раствора (Wardlaw et al., 1978; Карлсон, 1987). В других случаях, когда первичная микроструктура не сохраняется, моменты растворения арагонита и осаждения кальцита могут быть разнесены как во времени, так и в пространстве, а собственно процесс превращения состоит в заполнении кальцитом возникших в результате растворения арагонита открытых макроскопических пустот (Brachert, Dullo, 2000). Такой механизм замещения, безусловно, влечет значительно более заметные геохимические отличия исходного и конечного продукта, так как после растворения ионы могли переноситься на большие расстояния.

В постседиментационных обстановках раковины моллюсков подвержены воздействию флюидов различного состава — от ультрапресных до высокоминерализованных. В морской воде превращение арагонит — кальцит ограничено (Bischoff, 1969). Это обусловлено, в первую очередь, ингибирующим воздействием Mg^{2+} — в растворах, содержащих Mg^{2+} , происходит резкая задержка осаждения кальцита, тогда как на кинетику осаждения арагонита никакого влияния ионов Mg^{2+} не наблюдается (Verber, 1975). Примерно такой же эффект отмечается в присутствии даже микроколичеств фосфатов и некоторых аминокислот. Более благоприятны для превращения арагонит-кальцит обстановки с уча-

ствием безмагнезиальных пресных вод, поэтому намного активнее этот процесс протекает в зоне гипергенеза, где преобладают пресные грунтовые и метеорные воды.

В раковинах, сохранивших первичный арагонитовый состав, диагенез и последующие преобразования больше сказываются на концентрации стронция. Причем, в одних случаях этот элемент выносится из раковин, а в других обогащает их.

Вынос стронция из неперекристаллизованных арагонитовых скелетов фиксируется уже на стадии раннего диагенеза, когда наиболее активно протекает палеоизация органического вещества раковины и затрагивается растворением CaCO_3 . Стронций присутствует в многокомпонентном скелете не только как изоморфная примесь арагонита, но и в более подвижной форме, благодаря чему он, наравне с магнием, участвует в обменных реакциях с иловыми водами и может замещаться катионами с более высоким зарядом или с большей атомной массой.

Предпочтительный вынос магния и стронция из раковин при растворении карбонатов обусловлен исходной негомогенностью скелетной ткани. В процессе микрозондовых исследований скелетов багряных водорослей, кораллов и иглокожих выявлены домены размером 10-40 мкм с пониженной или повышенной концентрацией Mg в веществе скелета, гомогенном по остальным признакам (Milliman et al., 1978). Есть сведения о подобных неоднородностях и в раковинах моллюсков, в частности, доказано, что концентрации Sr и Mg в раковинах изменяются в онтогенезе и сезонно (Lowenstam, 1981; Putten et al., 2000). В реакциях между карбонатами раковин и раствором обычно выделяют несколько механизмов: диффузия раствора к поверхности твердой фазы, адсорбция вещества на этой поверхности, диффузия к местам реакции или точкам с высокой энергией, например, к неоднородностям в кристаллической структуре, десорбция вещества и диффузия его в общую массу раствора (Карлсон, 1987). Таким образом, исходная негомогенность раковинного вещества ведет к тому, что постседиментационному растворению в первую очередь подвергаются локальные зоны с высокой энергией — кристаллиты, обогащенные примесными ионами.

Некоторые потери Sr в миоценовых раковинах *Glycymeris pilosa deshayesi* (May) относительно содержаний этого элемента в современных раковинах *Glycymeris yessoensis* (Sow.) из Японского моря видны на рис. 5.1. Характеризуя изученную выборку миоценовых раковин глицимерид в целом, можно говорить о весьма высокой их сохранности — магний из этих раковин практически

не выносился, а по содержанию стронция лишь около 15% проб (выделенный прямоугольник) выпадают из поля, в котором сосредоточены фигуративные точки современных неизмененных раковин.

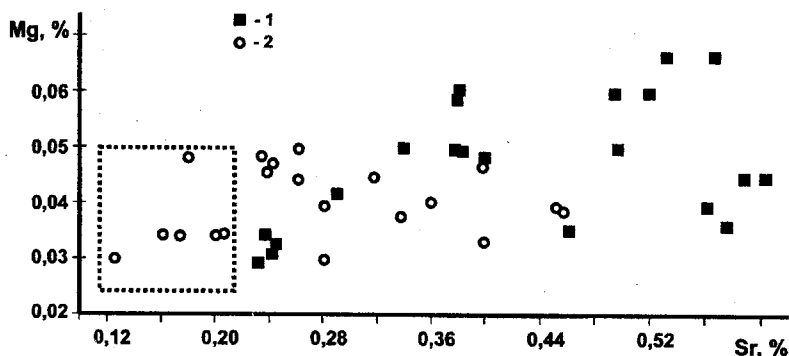


Рис. 5.1. Распределение магния и стронция в раковинах глицимерид. 1 - современные *Glycymeris yessoensis* из Японского моря; 2 - миоценовые *Glycymeris pilosa deshayesi* из баденского бассейна западной окраины Украинского щита

Обогащение ископаемых раковин стронцием объясняется высоким содержанием Sr^{2+} в поровых флюидах (Ragland et al., 1979). Такая ситуация может сложиться в условиях позднего диagenеза, когда рН иловых вод сдвигается назад к щелочному плечу, и раннего катагенеза, когда раковины оказываются в контакте с высокоминерализованными подземными водами. Механизм поглощения и в том, и в другом случае, по-видимому, адсорбционный. Комментируя потери и обогащение раковин стронцием, некоторые исследователи справедливо отмечают, что изменения, которые мы рассматриваем как постседиментационные, могут иногда объясняться, например, отличными от современных параметрами вод обитания древних моллюсков (Morrison, Brand, 1988).

Для первично кальцитовых раковин моллюсков более существенны постседиментационные изменения магниальности, хотя содержания стронция также могут значительно отличаться от таковых в современных раковинах. Довольно большое разнообразие скелетов по содержанию магния и стронция иллюстрирует рис. 5.2, на который вынесены данные о химическом составе современных, миоценовых, эоценовых и позднемиоценовых устриц

(Васильев, 1999). В трапеции, очерченной в центральной части диаграммы (зона А), сосредоточены фигуративные точки современных раковин *Ostrea edulis* L. из Черного моря и *Crassostrea gigas* (Thunberg) из Японского моря. Устрицы *C. gigas* живут в окраинном Японском море в условиях солености, близкой к океанической, а *O. edulis* — в опресненных водах (14-17‰) Черного моря, исходя из этого, можно предположить, что, используя эти виды в качестве современных аналогов древних устриц, удалось учесть весь размах колебаний в содержании Mg и Sr из-за солености и температуры вод обитания. Это видно и на диаграмме: по содержанию стронция черноморские и япономорские раковины отчетливо различаются, хотя в целом располагаются компактно в зоне А.

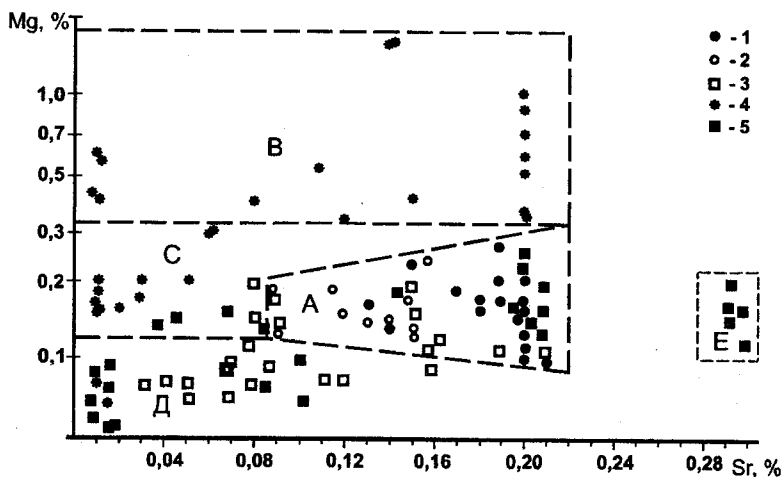


Рис. 5.2. Распределение магния и стронция в раковинах современных ископаемых устриц: 1 - *Ostrea edulis* (Черное море); 2 - *Crassostrea gigas* (Японское море); 3 - *Ostrea edulis digitalina* (миоцен Волыно-Подоллии); 4 - *Pycnodonte gigantea* (эоцен Причерноморской впадины); 5 - *Pycnodonte vesiculare* и *Pycnodonte mirabile* (верхний мел Донбасса)

В зону А попала и большая часть точек, характеризующих миоценовые раковины *Ostrea edulis digitalina* Dub., а также частично фигуративные точки раковин более древних моллюсков (*Pycnodonte gigantea* (Sol.) из эоцена и *P. vesiculare* (Sol.), *P. mirabile* (Rous.) из верхнего мела). Вокруг зоны А выделены еще четыре зоны, в каждой из которых локализованы фигуративные точки раковин, изменявшихся в постседиментационных условиях в различных режимах. В обстановках раннего катагенеза в при-

сутствии богатых магнием минерализованных вод раковинное вещество обогащалось этим элементом (зона В). Подобный эффект возможен и в результате проявления позднедиагенетического аутигенного минералообразования. В условиях раннего диагенеза и гипергенеза под воздействием пресных метеорных и грунтовых вод из раковин выносятся стронций (зоны С и D) и магний (зона D). Наконец, в зону Е попали фигуративные точки раковин, резко обогащенных стронцием, вероятно, также на стадии раннего катагенеза, но уже в присутствии вод с высокими содержаниями стронция.

На рис. 5.3 показаны регрессионные зависимости содержания стронция и магния для каждой из четырех изученных выборок. Полученные прямые характеризуются наклоном в сторону центра системы координат, что свидетельствует о положительной корреляции содержания стронция и магния в каждой выборке, а, значит, и о сходной манере поведения этих элементов в постседиментационных обстановках. Вместе с тем, выборки характеризуются разным углом наклона графиков регрессии: почти горизонтально располагается прямая, аппроксимирующая результаты анализа современных раковин, прямые миоценовой и эоценовой выборок лежат наклонно, но практически параллельно, а вот регрессионный график позднемеловой выборки расположен под значительно большим углом.

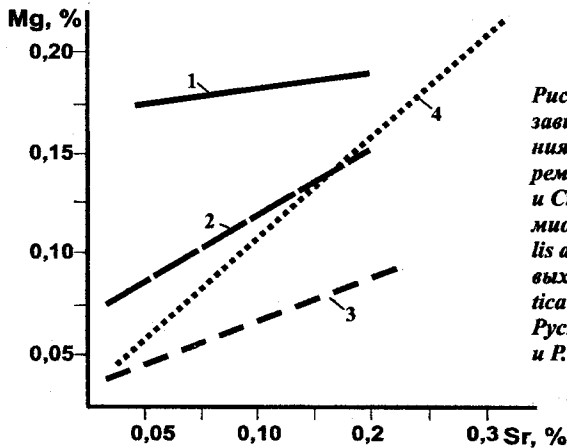
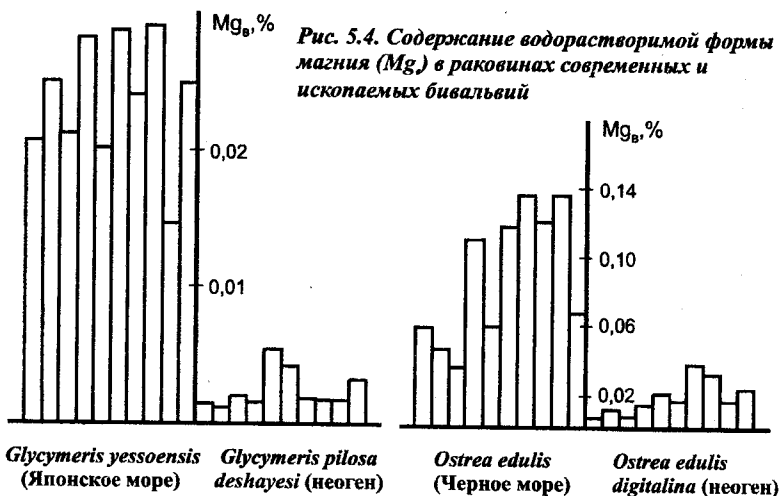


Рис. 5.3. Регрессионные зависимости содержания Mg в раковинах современных *Ostrea edulis* и *Crassostrea gigas* (1), миоценовых *Ostrea edulis digitalina* (2), эоценовых *Pycnodonte gigantea* (3), позднемеловых *Pycnodonte vesiculare* и *P. mirabile* (4)

Одним из процессов, обеспечивающим вынос магния и стронция из скелетного вещества, является растворение на стадии раннего диагенеза наиболее реактивной фазы, присутствующей

щей в исходно негомогенном кальците и арагоните раковин (Land, 1967). О том, насколько важен этот эффект в отношении выноса магния, можно получить представление из рис. 5.4, на котором сравниваются содержания водорастворимой фазы Mg в современных и таксономически близких им ископаемых раковинах. Водная вытяжка из измельченного раковинного материала производилась дистиллированной водой в течение часа в одинаковых условиях для всех проб (при $P(\text{CO}_2) = 1$ атм и $T = 25^\circ\text{C}$). Можно предположить, что в эту вытяжку попала наиболее мобильная часть скелетного вещества, а представленный в ней магний — это, в основном, ионы Mg^{2+} , адсорбированные карбонатной и органической составляющими (Васильев, Борисенко, 1989).

Из рис. 5.4 видно резкое отличие современных и миоценовых раковин по концентрации водорастворимого магния, причем, этот эффект не зависит от модификации CaCO_3 . Изученные миоценовые раковины бивальвий некоторое время находились в зоне гипергенеза, поэтому более мобильная фаза этих раковин разрушена метеорными и пресными грунтовыми водами, но, вместе с тем, судя по параметрам карбонатной составляющей, магний и стронций, присутствующие в виде изоморфной примеси, существенно не затронуты.



Железо и марганец

При жизни моллюсков железо и марганец обычно не образуют в раковинах высоких концентраций, большей частью эти элементы входят в состав пигментов и рассеяны в карбонатах скелетов в адсорбированной форме. Существует предположение о вхождении иона Mn^{2+} в кристаллическую структуру арагонита и кальцита раковин в виде изоморфной примеси (Blackhard, Chasteen, 1976).

Роль железа и марганца, как и большинства других поливалентных металлов, в геохимических системах раковин моллюсков существенно возрастает в обстановках диагенеза, что во многом определяется изменениями окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий.

Геохимические процессы в морской воде ограничены сравнительно узкими пределами щелочно-кислотных условий, которые регулируются буферной емкостью углекислотной системы и ограничиваются значениями $pH=6,8-8,4$. Также стабильны и окислительно-восстановительные условия, величина Eh составляет около $+0,4$ В. При существующей в нормально аэрированной воде величинах pH и Eh содержание железа и марганца очень мало как в форме Fe^{3+} и Mn^{4+} , так и в форме Fe^{2+} и Mn^{2+} , поскольку первые контролируются произведением растворимости соответствующих гидроокисей, а вторые высокой величиной Eh .

Режим pH донных прибрежных морских осадков практически не меняется по сравнению с наддонной водой, чего нельзя сказать о величинах окислительно-восстановительного потенциала. Пределы окислительно-восстановительных условий в морских осадках очень широки, и величина Eh варьирует от $+0,6$ до $-0,3$ В. Этот показатель в первую очередь зависит от содержания органического вещества и качественного его состава в осадках. В прибрежных терригенных и органогенно-терригенных осадках, где содержание органического вещества повышено, восстановительные процессы, захватывающие марганец и железо, проявляются даже в поверхностных слоях. Для таких осадков величина Eh поверхностного слоя может опускаться до значений $-0,1$ В, а в толще их падать до $-0,3 \div -0,35$ В, наблюдаемых в современных отложениях морей (Океанология. Химия..., 1979). В таких осадках наиболее выразительно проявляются противоречия между окислительной средой наддонных вод и крайне восстановительными условиями, возникающими в ходе диагенетических преобразований и вызываемыми процессами бактериального разложе-

ния органического вещества. Понижение окислительно-восстановительного потенциала осадков свидетельствует, что ни в иловой воде, ни в твердой фазе практически не остается компонентов-окислителей. По мере развития восстановительных условий в осадках с углублением в их толщу, в первую очередь, исчезает свободный кислород в иловой воде, далее активизируется восстановление Mn^{4+} до двухвалентного состояния. Затем восстановлением захватывается Fe^{3+} и железо переходит в закисную форму.

Эти процессы приводят к резкому повышению геохимической подвижности железа и марганца и их диффузной миграции в иловых водах. Учитывая, что появление в иловых растворах подвижных форм Fe и Mn происходит синхронно процессам растворения и переосаждения карбоната кальция раковины, то становится понятным появление этих элементов в составе новообразованного кальцита в самых разнообразных формах — от изоморфной примеси до адсорбированных ионов. Более того, Fe и Mn могут образовывать и самостоятельные минеральные формы — тонкодисперсные гетит, сидерит, анкерит.

На рис. 5.5 приведены данные о содержании Fe и Mn в раковинах палеогеновых и меловых устриц (черные значки) и в их современных аналогах. Фигуративные точки современных рако-

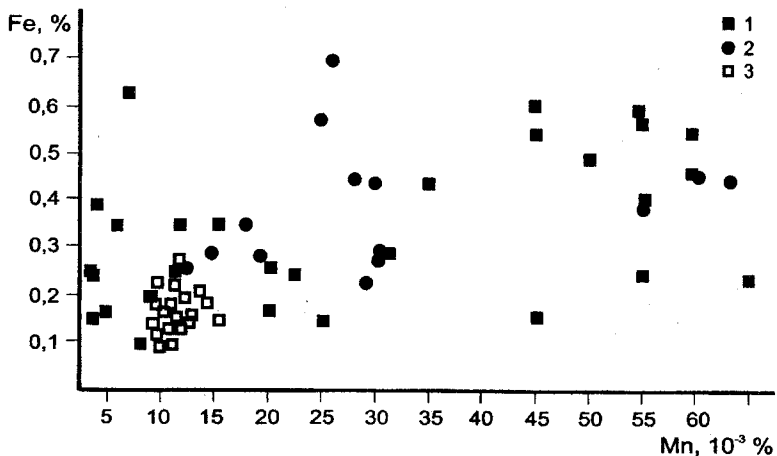


Рис. 5.5. Распределение железа и марганца в раковинах устриц.
 1 - *Rynnodonte vesiculare* и *Rynnodonte mirabile* (верхний мел Донбасса);
 2 - *Rynnodonte gigantea* (эоцен Причерноморской впадины); 3 - *Ostrea edulis* (Черное море) и *Crassostrea gigas* (Японское море)

вин расположились на диаграмме компактно, несмотря на то, что выборка включает раковины из отличающихся по гидрогеохимическим параметрам Черного и Японского морей. Ископаемые раковины, претерпевшие довольно глубокие постседиментационные изменения, характеризуются крайне неоднородным распределением значений содержаний Fe и Mn, что обусловлено 1) обменными ионными процессами в обстановках раннего диагенеза; 2) аутигенным минералообразованием в условиях позднего диагенеза и катагенеза; 4) формированием окисных форм в зоне кислородного геохимического барьера; 3) извлечением адсорбированных форм Fe и Mn метеорными водами в обстановках гипергенеза. Эти процессы могли накладываться друг на друга, что и обусловило широкое разнообразие соотношений содержаний железа и марганца в ископаемых скелетах. В частности, иногда высокое содержание железа в раковинах не сопровождается столь же высоким содержанием марганца и наоборот. Это объясняется различием величин нормального окислительно-восстановительного потенциала в системе Fe и Mn. При возникновении и развитии восстановительных условий в осадках в первую очередь исчезают соединения Mn^{4+} , затем начинаются процессы восстановления Fe^{3+} . Поэтому максимумы Fe и Mn в пространстве разделены: максимум Mn лежит выше максимума Fe.

Окисные формы Fe и Mn обычно содержат примеси Mo, Ni, Cu, V, Zn, Co. В качестве иллюстрации процессов перераспределения поливалентных металлов в скелетах моллюсков, испытавших перекристаллизацию, рассмотрим особенности химического состава раковин аммонитов *Barremites subdifficilis* Kar., *B. difficilis* Orb., *Criocerallites* sp. из верхнего готерива и нижнего баррема юго-западного Крыма (Васильев, Хатимлянский, 1996). Большинство изученных раковин было захоронено в горизонтальном положении, что позволило, отобрав ориентированные образцы, детально изучить химический состав нижней и верхней боковых сторон. В результате установлено, что верхняя и нижняя боковые стороны раковин обладают отчетливо выраженной геохимической контрастностью: верхняя сторона по сравнению с нижней заметно обогащена Fe, Mn, а также Ni, Co, V, Zn (рис. 5.6). Содержания других химических элементов остаются примерно стабильными, независимо от позиции отбора пробы. Как видно из приведенной ассоциации химических элементов, наибольшую склонность к избирательной концентрации в верхних боковых сторонах раковин обнаруживают сидерофильные элементы, большинство из которых гетеровалентны.

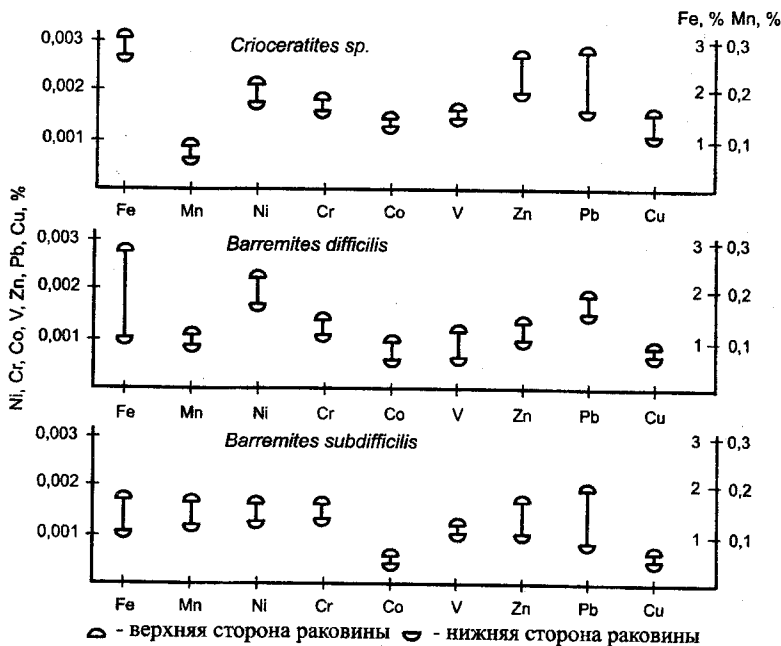


Рис. 5.6. Различия в содержании металлов на верхней и нижней сторонах испытавших перекристаллизацию скелетов головоногих моллюсков из верхнего готерива и нижнего баррема юго-западного Крыма (Васильев, Хатимлянский, 1996)

Характер локализации и геохимическое «наполнение» установленного эффекта дают основание предполагать его связь с процессами раннего диагенеза. Захоронение изученных аммонитов, как можно судить из данных фациального анализа, происходило в условиях неглубокого моря в нормально аэрированных придонных водах. Разложение тела моллюска в таких условиях вполне может привести к локальному развитию восстановительного процесса. В возникших таким образом дискретных микробы обстановках с восстановительной средой из осадка интенсивно мобилизуются в иловые растворы Fe, Mn и другие химические элементы, подвижные в восстановительной среде. Мигрируя вверх, эти элементы наталкиваются на окислительный геохимический барьер (который совпадает с верхней поверхностью раковины), вновь теряют подвижность и связываются в окисные формы.

Участие цинка в ассоциации элементов, предпочтительно накапливающихся в веществе верхних сторон раковин наряду с сидерофильными элементами, можно связать с его сорбцией гетитом; как известно, это одна из основных причин увеличения концентрации цинка в щелочной среде. В ходе осадконакопления обогащенная металлами раковина постепенно погружается и попадает в зону с восстановительной средой, что ведет вновь к повышению миграционной способности этих металлов и, в первую очередь, железа и марганца. Но в случаях, когда энергии органического вещества не хватает для полного восстановления и переноса вверх всего количества накопленного Fe и Mn, такие диагнетически измененные раковины могут быть захоронены.

В восстановительных условиях катагенеза скелеты моллюсков могут только терять накопленные ранее поливалентные металлы. А вот обогащаться железом и марганцем под воздействием минерализованных железо- и марганецсодержащих подземных вод раковины могут в тех случаях, когда вмещающие отложения расположены в зоне окислительного геохимического барьера, т. е. на уровне контакта грунтовых вод с кислородной зоной. В этой зоне железо и марганец связываются в форме окислов, образующих налеты, разводы и дендриты на поверхности раковин, а также в порах и по плоскостям трещин. Воздействие слабокислых метеорных вод в близповерхностных окислительных обстановках может привести к снижению содержаний Fe и Mn в раковинах за счет частичного растворения поверхностей кристаллитов, на которых в основном и сконцентрированы поливалентные металлы.

Кремний

Кремний — один из немногих примесных элементов раковин моллюсков, содержание которого не связывают с биологическими функциями организма. В скелетах большинства современных морских моллюсков кремний образует концентрации, не превышающие первых десятых долей процента. Содержание Si в скелетах не обнаруживает значимых корреляций ни с минералогией раковин, ни с таксономической принадлежностью моллюсков, ни с условиями обитания последних. В раковинах современных пресноводных моллюсков фиксируется широкий диапазон вариаций концентраций кремния — от 0,05 до 0,5% и более.

В ископаемых скелетах роль кремния заметно повышается, его содержание может достигать первых процентов, а иногда и более. Причем, следует отметить, что Si — один из наиболее чув-

ствительных показателей постседиментационных изменений раковин.

Кремний в природных условиях связан исключительно прочной связью с кислородом, поэтому он присутствует в раковинном веществе преимущественно в составе кремнезема. В поверхностных водах океанов и морей SiO_2 содержится обычно в пределах 0,5–0,6 мг/л в состоянии резкого недосыщения и поэтому его хемогенное осаждение из воды не происходит, в иловых водах концентрация кремнезема обычно более высока и может достигать 20 мг/дм³ и более (Океанология. Химия..., 1979). Мигрирует кремнезем в истинных растворенных и коллоидных формах; наиболее энергичен этот процесс в щелочной среде, наименее – в нейтральной и слабокислой. Кремнистый материал в иловых водах представлен тончайшими обломками панцирей кремневых организмов, которые сравнительно легко растворяются в слабощелочных условиях (Лисицин, 1970).

Сразу после захоронения в раковинах моллюсков и вокруг них вследствие разрушения мягких тканей и органической матрицы могут возникать микрообстановки с кислой средой. В создавшихся условиях, с одной стороны, происходит частичное растворение раковинного карбоната, а с другой – коагуляция и осаждение водной двуокиси кремния (Ожигова, 1992). В результате раковины испытывают порово-диффузионный метасоматоз: кремнезем занимает пространство, образовавшееся за счет разрушения органической матрицы и растворения карбонатов. Таким образом, раковина в какой-то мере превращается в зону кислого геохимического барьера, на котором теряет подвижность и аккумулируется поступающий извне в составе щелочных вод кремнезем.

Другой путь накопления кремнезема в раковинах на этапе раннего диагенеза может быть связан с адсорбцией кремнекислоты твердыми фазами раковины. При повышении концентрации SiO_2 во взаимодействующих с раковинной иловых водах до 5 мг/дм³ и выше кремнекислоту могут адсорбировать свежесоздавшиеся гидроксиды железа и марганца; карбонаты в этом отношении не активны. Наиболее благоприятен для адсорбции SiO_2 интервал рН 6,5–10,0.

Еще большей становится роль окремнения в постседиментационном преобразовании раковин в зоне катагенеза под воздействием обогащенных кремнеземом щелочных вод. Источником кремнезема в этом случае являются продукты растворения обломочных зерен кварца под давлением. В связи с этим в пре-

терпевших катагенез осадках степень окремнения раковин обнаруживает прямую корреляцию с составом вмещающих пород. В раковинах из песчаных и известково-песчаных отложений Si содержится в больших количествах, чем в раковинах из карбонатных отложениях (рис. 5.7). Окремнение скелетов моллюсков часто сопровождается ростом содержания геохимически близкого кремнию алюминия.

В зоне гипергенеза, где господствуют слабокислые пресные воды, кремнезем в раковинах обычно не накапливается.

Стадийность преобразований раковин

Как можно судить из сказанного выше, перераспределение микроэлементов в раковинах моллюсков в постседиментационных обстановках определяются самыми разными причинами, в том числе составом осадков и скоростью осадконакопления, минералогией раковин и количеством органического материала. Но все же на всех стадиях преобразования скелетов после их захоронения наиболее значима роль окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий. Поэтому нам кажется уместным рассмотреть наиболее яркие процессы трансформации скелетов на фоне Eh-pH-диаграммы (Baas-Becking et al., 1960; рис. 5.8).

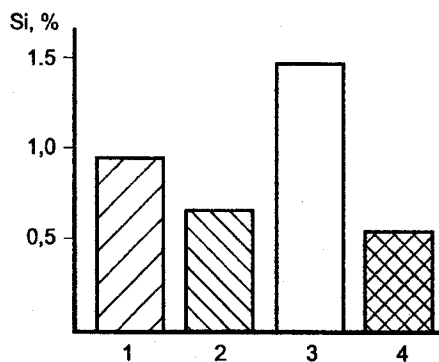


Рис. 5.7. Содержания кремния в раковинах позднемеловых устриц из фаций глауконитово-кварцевых песков (1), глауконитово-мергельных осадков (2), грубо детритивных песчаных карбонатных пород (3), органично-обломочных карбонатных осадков (4) (Васильев и др., 1998)

В прижизненных обстановках и в зоне гипергенеза доминируют окислительные условия среды, тогда как в зонах диагенеза и катагенеза в большинстве случаев среда восстановительная. Но на этом сходство практически и заканчивается, так как по градиентам Eh и pH эти обстановки существенно отличаются.

В процессе постседиментационных преобразований раковина может пройти (но не обязательно проходит) три стадии: диагенеза, катагенеза и гипергенеза. Каждая из этих стадий

может быть подразделена на подстадии в соответствии с особенностями физико-химических условий и изменений вещества раковин.

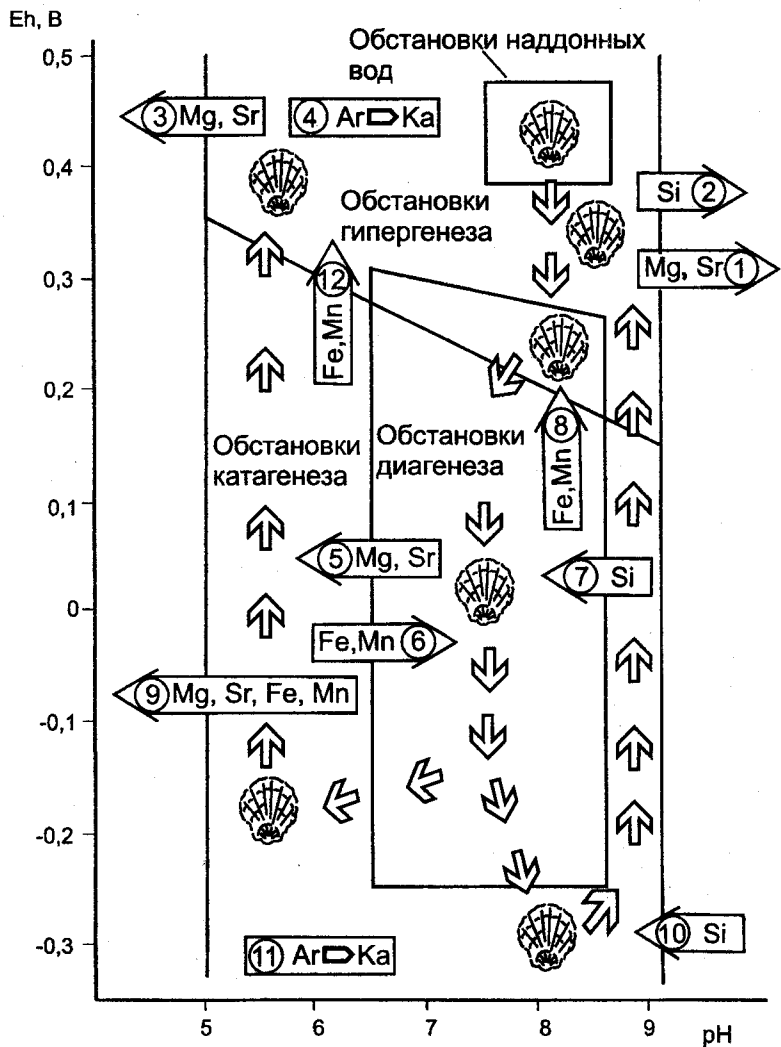


Рис. 5.8. Модель перераспределения микроэлементов в раковинах моллюсков в постседиментационных обстановках (объяснения в тексте)

Стадия диагенеза включает окислительную, раннедиагенетическую и позднедиагенетическую подстадии. В близповерхностных окислительных обстановках в зависимости от скорости погружения раковины могут находиться длительное время. Эти условия близки условиям наддонных вод, но уже на этой подстадии вследствие формирования восстановительных микрообстановок в раковине и вокруг нее Fe и Mn могут концентрироваться на поверхностях раковин, обращенных к наддонным водам, в форме оксидов на локальном окислительном барьере (8 на рис. 5.8; далее цифрами в скобках показаны ссылки на обозначения рис. 5.8). На совмещенном с последним сорбционным барьере концентрируются Ni, Zn, Co, Cu и др. На подстадии раннего диагенеза ведущими процессами геохимической трансформации скелетов являются: вынос Mg и Sr за счет растворения наиболее реактивных карбонатов при понижениях pH (5); привнос железа и марганца вследствие адсорбции и катионного обмена (6); а на подстадии позднего диагенеза — накопление SiO_2 (а также Al, V, Cr, Mo) на локальном кислом геохимическом барьере (7).

На стадии катагенеза также преобладают обстановки с восстановительной средой, поэтому раковины подвергаются тем же агрессивным воздействиям, что и при диагенезе, но 1) раковины уже в той или иной степени изменены и не обладают той устойчивостью, которая была им свойственна сразу после захоронения; 2) в катагенетических обстановках повышается роль температуры и давления как факторов геохимической миграции. Характер преобразований раковин на этой стадии во многом зависит от состава вод, омывающих раковины, поэтому есть основание по этому критерию выделить кислую и нейтрально-щелочную подстадии. В присутствии кислых вод происходит растворение карбонатов скелетов и вынос Mg, Sr, Fe, Mn и др. (9), вплоть до полной деструкции раковин. Низкие значения pH обычно обусловлены обогащением вод углекислотой и органическими кислотами за счет разложения органических веществ. Из щелочных вод в раковины могут переходить кремнекислота и Al, образуя концентрации на кислом геохимическом барьере (10). В условиях катагенеза вероятно превращение арагонит — низкомагнетизальный кальцит как в присутствии воды, так и в твердом состоянии (11). В зоне катагенеза преобладают минерализованные воды, поэтому на стадии катагенеза раковины могут обогащаться Mg, Sr и другими катионами, извлекаемыми из вод.

Наиболее устойчивы раковины морских моллюсков в слабощелочной окислительной среде, т. е. в обстановках, близких

прижизненным. Но это справедливо лишь для практически неизменных раковин. Что же касается скелетов, претерпевших диагенез и катагенез, то они в подобных условиях, но в зоне гипергенеза, уже не так устойчивы.

Стадия гипергенеза характеризуется крайней изменчивостью физико-химических условий, которые также как и на стадии диагенеза контролируются составом вод. Преобладают в аэрированных обстановках слабокислые, нейтральные и слабощелочные воды, что и дает основание выделить в рамках стадии гипергенеза две подстадии: слабокислую и нейтрально-слабощелочную. В зону гипергенеза попадают раковины, уже прошедшие диагенез, а, возможно, и катагенез, поэтому частично, а то и полностью разрушенная органическая матрица уже не выполняет защитные функции и карбонаты кальция могут растворяться не только в присутствии слабокислых вод, но и в нейтральных и слабощелочных гидрокарбонатно-кальциевых водах в рамках так называемого нейтрального карбонатного процесса (1). Параллельно из скелета выносятся магний, стронций и другие катионы. В слабощелочных водах может растворяться приобретенный на более ранних стадиях преобразований кремнезем (2).

Еще более уязвимы карбонаты раковин в присутствии слабокислых вод, но общая направленность процессов та же, что и в случае нейтральных и слабощелочных вод, — растворение карбонатов и вынос катионов (3). В этих условиях возможен переход арагонита в низкомагнезиальный кальцит (4). Обогащение раковин железом, марганцем и другими поливалентными металлами наиболее ярко проявлено в зоне окислительного геохимического барьера, расположенного на нижней границе зоны гипергенеза, к которой подступают восстановленные воды. На окислительном барьере осаждаются гидроксиды Fe, Mn, а на последних могут адсорбироваться Co, Mo, Zn, Ni и другие металлы (12).

Таким образом, на долгом постседиментационном пути раковины моллюсков безусловно заметно меняют свой химический состав, а порой и минералогию. Но все же бывают случаи, когда эти изменения не столь велики, чтобы полностью исказить прижизненные соотношения содержаний химических элементов. В частности, мы отмечали выше незначительные изменения геохимии раковин из среднего миоцена Волыно-Подолии, существуют данные о хорошей сохранности мезозойских (Putten et al., 2000) и палеозойских скелетов (Brand, 1984). Сохранность раковин в древних отложениях часто объясняется их изоляцией от агрессивных вод (Карлсон, 1987), которая в большинстве случаев обу-

словлена слабой проницаемостью вмещающих осадков и пород. Трансформация раковинного вещества моллюсков в постседиментационных условиях осуществляется обычно в дискретных микрообстановках. В силу этого химический состав контактирующих с ними вод буферизируется растворяющейся фазой и в определенный момент достигает равновесия, что является причиной приостановления растворения. Иногда раковины не успевают существенно измениться из-за короткого времени пребывания в зоне диагенеза и последующего захоронения в необводненных породах. Кроме того, растворение раковин, а также переход арагонита в кальцит сильно ограничены присутствием органического вещества, ингибирующего эти процессы.

Геохимическая сохранность ископаемых скелетов моллюсков

Преобразования биогенных карбонатов, попадающих после захоронения в новые для себя физико-химические ситуации, фиксируются в минералогии, микроструктуре и химическом составе скелетов. Эти изменения тесно взаимосвязаны. Так, преобразование метастабильного первичного арагонита в диагенетический кальцит означает, с одной стороны, микроструктурную перестройку, например, замещение в раковинах пресноводных бивальвий (Brand, 1994) перламутровых пластин мозаичной структурой, а, с другой стороны, перераспределение, по крайней мере, Mg и Sr. Минеральные переходы и трансформации микроструктуры раковин отражают качественный скачок в состоянии биогенных карбонатов и фиксируются на сравнительно высоких стадиях постседиментационного преобразования скелетов.

Химические показатели – более гибкий инструмент, предоставляющий возможность оценить степень преобразования скелетного вещества задолго до начала существенных микроструктурно-минеральных трансформаций. В этой связи мы считаем возможным говорить о геохимической сохранности вещества раковин, которая оценивается на основании соотношения наиболее реактивных в постседиментационных обстановках химических элементов – Mg, Sr, Fe, Mn и Si. Таким образом, понятие «геохимическая сохранность» имеет более узкое значение по сравнению с сохранностью раковин вообще, но именно этот показатель является важнейшим с точки зрения палеобиогеохимического анализа.

Наиболее надежным критерием оценки геохимической сохранности раковин является сравнение концентрации упомяну-

тых выше химических элементов в скелетах ископаемых моллюсков и их современных аналогов. Учитывая довольно существенное влияние филогенетического фактора на химический состав скелетного вещества, такое сравнение корректно, как минимум, для представителей одного семейства (Васильев, 1988), и, конечно же, для раковин одинакового минерального состава.

Попытки оценить критическое содержание микроэлементов в раковинах брахиопод и моллюсков, при котором палеобиогеохимические заключения рискованны, принадлежат У. Брэнду и Я. Фейцеру (Brand, Veizer, 1980) и Дж. Моррисон и У. Брэнду (Morrison, Brand, 1988). Как свидетельство начала постседиментационных изменений вещества указывается возрастание концентрации в арагонитовых раковинах моллюсков марганца выше 300 мкг/г и магния > 400 мкг/г, а также уменьшение содержания стронция до значений менее 1200 мкг/г (Morrison, Brand, 1988). Эти оценки опираются на сравнения химического состава раковин поздне меловых аммонитов, бивальвий и гастропод и арагонита современных моллюсков без учета таксономической принадлежности, поэтому выводы, сделанные на основании этих оценок выглядят достаточно приблизительными.

Существующий обширный банк палеобиогеохимической информации позволяет оценивать геохимическую сохранность скелетного вещества моллюсков с большей достоверностью.

В свете всего изложенного в настоящей главе, очевидно, что ожидать идентичности химического состава современных и ископаемых скелетов даже представителей одного и того же вида не приходится, поэтому необходимо смириться с тем, что отклонения в концентрации многих химических элементов неизбежны. В таких случаях принято обращаться к статистическим оценкам.

При проведении статистического анализа конкретных биогеохимических выборок в большинстве случаев приходится сталкиваться с нормальным или, реже, логнормальным распределением. В связи с этим, для оценки степени геохимической сохранности может быть использовано одно из важных правил математической статистики — так называемое правило «трех сигм»: размах колебаний любой нормально распределенной величины x не должен превышать с вероятностью $p=99,73\%$ утроенное среднее квадратичное отклонение этой величины $3\sigma_x$ (Чини, 1986). В соответствии с этим правилом любая величина статистической совокупности, отклонение которой от среднего превышает утроенное среднее квадратичное отклонение, считается практически не вероятной. Исходя из этого, можно предположить, что если со-

держание хотя бы одного из информативных химических элементов (Mg, Sr, Fe, Mn, Si) выходит за пределы $x_{cp} \pm 3\sigma_x$, то такая раковина претерпела значительные постседиментационные изменения и данные о ее химическом составе не могут использоваться для палеогеографических реконструкций.

Диаграмма для оценки геохимической сохранности раковин представителей Ostreidae приведена на рис. 5.9. Эта диаграмма создана на основании обобщения 65 определений химического состава раковин современных устриц *Crassostrea virginica*, *C. gigas* и *Ostrea edulis*, опубликованных в работах Р. Васковиака (Waskowiak, 1962), О. Пилки и Х. Гудела (Pilkey, Goodell, 1963, 1964), Э. Лермана (Lerman, 1965), Д. Нельсона (Nelson, 1965), (Pilkey, Harriss, 1966), Дж. Миллиман (Milliman, 1974), а также данных автора. Практически во всех упомянутых работах приводится содержание в раковинах устриц стронция и магния, часто марганца и железа, реже — кремния. Полученная выборка была обработана статистически, рассчитаны средние значения, их стандартные отклонения и доверительные интервалы ($x_{cp} \pm 3\sigma$). Отметим, что содержание отдельных элементов в раковинах устриц даже одного вида у разных авторов могут заметно отличаться, так содержание магния в раковинах *Crassostrea virginica* по О. Пилки и Р. Харрису (Pilkey, Harriss, 1966) составляет 1700 мкг/г, а по Э. Лерману (Lerman, 1965) — 3600 мкг/г.

На диаграмму (рис. 5.9) вынесены содержания Mg, Sr, Fe, Mn и Si в наиболее типичных из изученных нами ископаемых раковин устриц. Видно, что большая часть фигуративных точек расположена в сером поле, что означает удовлетворительную геохимическую сохранность характеризуемых ими раковин. Исключения составляют скелеты *Pycnodonte gigantea* из среднего эоцена южной окраины Украинского щита, многие из которых не удовлетворяют требованию геохимической сохранности по содержанию железа и марганца. Раковины *Ostrea edulis digitalina* из подгорских и тернопольских слоев бадения Вольно-Подоллии в основном характеризуются хорошей геохимической сохранностью, в то время как раковины устриц из нараевских слоев среднего миоцена отличаются повышенной концентрацией кремния и железа. Раковины плейстоценовых устриц Керченского п-ова также в основном сохранили свой прижизненный состав, лишь в одной из проб отмечено выходящее за пределы допустимого содержание стронция и марганца.

Заключение о степени геохимической сохранности тем достовернее, чем большее количество информативных химических

элементов оценивается; в ряде случаев аномальное содержание какого-либо микроэлемента может отражать не высокую степень постседиментационной измененности раковины, а влияние прижизненных факторов. Вероятно, высокие значения марганца в раковинах среднеэоценовых и, особенно, плейстоценовых раковин устриц во многом обусловлены повышенной концентрацией этого элемента в водах обитания.

Таким же образом могут быть построены диаграммы и для других таксонов моллюсков.

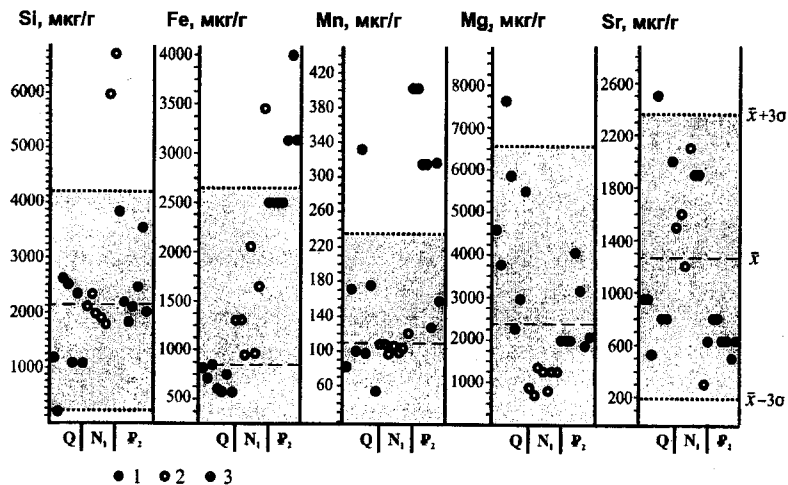


Рис. 5.9. Диаграмма для оценки геохимической сохранности раковин семейства *Ostreidae*, построенная на основании данных о химическом составе раковин современных устриц из Японского, Черного и Азовского морей. На диаграмму вынесены данные для *Rusnodonte gigantea* из среднего эоцена юга Украины (1), *Ostrea edulis digitalina* из среднего миоцена Вольно-Подольи (2) и *Ostrea edulis* из плейстоцена Керченского п-ова (3). Серым тоном показано поле удовлетворительной геохимической сохранности раковин

Выводы к главе 5

1. Скелетные карбонаты образуются при участии метаболических процессов, поэтому кинетика их осаждения резко отличается от хемогенной садки. Вследствие такого осаждения скелетные ткани приобретают сложную микроструктуру и минеральный состав, что обуславливает своеобразие их растворения после захоронения.

2. Скелетные ткани моллюсков характеризуются структурной и химической негомогенностью, что определяет особенности их растворения и селективное извлечение при этом некоторых микроэлементов, в частности, магния и стронция. Предпочтительный вынос из скелетного вещества в постседиментационных обстановках Mg и Sr обусловлен: 1) их присутствием в форме сравнительно легко извлекаемых адсорбированных ионов; 2) предпочтительным растворением локальных зон карбонатов с высокой энергией, обусловленной повышенным содержанием изоморфных примесей.

3. В постседиментационных условиях наибольшая реактивность из микроэлементов, входящих в состав раковин моллюсков, присуща Mg, Sr, Fe, Mn и Si. Эти химические элементы могут неоднократно перераспределяться как в пределах раковины (изменение позиций в кристаллической решетке и вне ее), так и в системе раковина — вмещающий осадок (порода) — иловые (подземные) воды. В процессе постседиментационных преобразований раковина может пройти (но не обязательно проходит) три стадии: диагенеза, катагенеза и гипергенеза. Каждая из этих стадий подразделяется на подстадии в соответствии с особенностями физико-химических условий и изменений вещества раковин.

4. Важная роль Mg, Sr, Fe, Mn и Si как показателей постседиментационных преобразований биогенных карбонатов может использоваться для оценки степени геохимической сохранности скелетного вещества моллюсков, которая определяется по относительному содержанию этих элементов в раковинах ископаемых моллюсков и их современных родственников.

5. Многообразие природных обстановок обуславливает широкий спектр как физических, так и химических трансформаций скелетов моллюсков после захоронения, но, наряду с этим, не являются исключительными и условия, в которых раковины могут сохранить свой исходный состав, что внушает оптимизм в отношении применения палеобиогеохимического анализа.

Достижения современной теории биогеохимии, состояние технической базы, а также запросы стратиграфии и палеогеографии – основных потребителей продукции палеобиогеохимии, – дают основание заключить, что из всего палеобиогеохимического спектра наиболее актуальным может быть направление, посвященное оценкам отчетливо выраженных качественных скачков в составе объектов исследования. Наиболее подходящий претендент на эту вакансию – палеобиогеохимический анализ геоисторических событий (Васильев, 2001а, Васильев, 2001).

Многие геологические явления протекают в течение очень длительного времени, но переход от одного состояния к другому обычно достаточно кратковременен и отчетливо выражен. Именно такие переходы мы и имеем в виду, когда говорим о геоисторических событиях. Геоисторическое событие можно рассматривать как сравнительно (в масштабах геологического времени) резкий переход квазистабильной системы в новое равновесное состояние.

Целью палеобиогеохимического анализа геоисторических событий является установление градиентов параметров среды обитания организмов на основании изучения химического состава их скелетов, а также выявление и оценка событий глобального и регионального масштабов, определяющих эти градиенты.

Для достижения поставленной цели необходимо получить ответы, по крайней мере, на два вопроса: 1) какие процессы и в какой степени контролируют биогенное и хемогенное накопление микроэлементов в раковинах; 2) как происходит перераспределение накопившихся химических элементов после смерти организма. О постседиментационных изменениях скелетного вещества речь шла выше. Ответу на первый вопрос посвящена настоящая глава.

Условия формирования химического состава раковин моллюсков

Формирование раковины морских моллюсков происходит за счет секреции органических и минеральных компонентов из экстрапаллиальной жидкости (Watabe, 1984). Состав этой жидкости,

в первую очередь зависит от таксономической принадлежности моллюска. Это обусловлено степенью связи экстрацеллюлярная жидкость — вода обитания и трофическими особенностями моллюска. Таким образом, существует обусловленный биологическими причинами барьер, который для одних химических элементов проницаем, а для других — нет. Вероятно, все химические элементы, попавшие в экстрацеллюлярную жидкость, имеют шанс войти в состав раковинного вещества, одни в форме изоморфных элементов (биологическое накопление), другие — в абсорбированном виде (хемогенное накопление).

Для того чтобы оказаться в экстрацеллюлярной жидкости химический элемент или его соединение должны находиться в среде обитания моллюска в форме, доступной для ассимиляции. Как известно, степень геохимической подвижности химических элементов определяется свойствами самого элемента и, что важно в нашем случае, характеристиками среды. Таким образом, экологический (физико-химический) фактор суживает круг химических элементов, способных к биологической аккумуляции.

Но условия среды могут регулировать поведение лишь тех химических элементов, которые в биотопе присутствуют. Другими словами необходимы потоки вещества в экосистему извне. Поступление или непоступление вещества зависит от географического положения бассейна, поэтому можно говорить о существенной роли географического фактора в формировании химического состава скелетов беспозвоночных.

С позиций системного анализа географический, экологический и биологический факторы проявляются в системах разного порядка, «вложенных» одна в другую. Географический фактор — в системе бассейна осадконакопления (аквасистемы), экологический — в системе экологической ниши и, наконец, биологический — в системе организма. Бассейн осадконакопления выступает в качестве надсистемы для экологической ниши, а последняя — для населяющих ее организмов.

В природе большинство систем являются полукрытыми, они способны обмениваться с окружением веществом, энергией и информацией, но принимают не абсолютно все, а избирательно. Открытые системы обладают свойством аккумуляции, которая лимитирована для каждой системы. При достижении предела аккумуляции, а также вследствие разрушительного внешнего воздействия система переходит в неравновесное (кризисное) состояние. Описывают (Иванов, 1996) три варианта выхода из такого состояния: 1) повышение уровня системы за счет структурирова-

ния и понижения энтропии; 2) переход в устойчивое равновесное состояние (гомеостаз), 3) переход в состояние декоэволюции, ведущее к гибели системы.

Для систем бассейнов осадконакопления (аквасистем) первый вариант реализуется в их эволюции, в процессе которой происходят изменения на уровне типа аквасистем — морского, полуморского, полупресноводного, солоноватоводного, гипергалинного (Чепалыга, 1991). Состояние гомеостаза в аквасистемах поддерживается различно направленными процессами, действующими внутри системы. Третий вариант выхода из неравновесного состояния заключается в исчезновении аквасистемы.

В понятие «экологическая ниша» вкладывается не только занимаемое организмом физическое пространство, но и место этого организма относительно градиентов внешних факторов — температуры, влажности, pH и др. (Одум, 1986). Для систем экологических ниш повышение уровня выражается в эволюции фаций, а устойчивое равновесное состояние обеспечивается направленными изменениями условий среды, межорганизменных взаимодействий, размеров популяций, их плотности, возрастной и половой структуры и др.

На организменном уровне первый вариант выхода системы из неравновесного состояния предполагает трансформацию предкового вида в дочерний. Устойчивость системы обеспечивается различными адаптациями (поведенческими, осмотическими, биохимическими и др.), а переход в состояние декоэволюции означает гибель организма сразу, либо постепенно в борьбе за выживание при недостаточной конкурентоспособности.

Исходя из сказанного, становится понятным место палеобиогеохимического анализа среди других палеогеографических методов в изучении геоисторических событий. Для оценки трансформаций открытых систем по сценарию первого и третьего вариантов эффективен традиционный литолого-палеоэкологический анализ, а вот для оценки менее выраженных изменений в системах, компенсированных внутренним регулированием, более информативен палеобиогеохимический анализ.

Формирование химического состава раковин моллюсков определяется соотношениями упомянутых выше факторов. В квазистабильном состоянии, когда объемы и состав потоков вещества извне не меняются, бассейн осадконакопления характеризуется устойчивостью, т. е. его основные параметры — форма, состав и структура варьируют незначительно. Стабилен в этих условиях и химический состав скелетов организмов, обитающих в бассейне.

Ситуация кардинально меняется в тех случаях, когда бассейн осадконакопления и его область сноса становятся ареной проявления геосторических событий планетарного или регионального масштаба. Геосторические события, независимо от масштаба, вызывают быстрый (в понятиях геологического времени) переход системы в новое равновесное состояние или ее гибель. Вследствие этого изменяются основные параметры системы (бассейна осадконакопления) — форма, состав, структура. Изменение этих параметров взаимосвязаны, но различные события затрагивают их в разной степени.

Изменение состава (вод, осадков) системы, в первую очередь, обусловлено изменениями объемов и состава потоков вещества извне и, во вторую, — новым сочетанием формы и структуры бассейна. Форма бассейна контролируется тектоническими событиями, но, в свою очередь, определяет тип бассейна и, как следствие, такие важные для биогеоценозов параметры как соленость и температура вод. Структура бассейна — закономерное сочетание фациальных зон, локализацию которых контролируют климатические события, но, наряду с этим, структура может изменяться в ответ на изменения состава и формы системы.

Наличие трех упомянутых выше факторов в конечном итоге и контролирует химический состав скелетов (рис. 6.1) моллюсков. Характер проявления этих факторов, в свою очередь, определяется геосторическими событиями, которые можно сгруппировать по следующим категориям: 1) геотектонические (изменение параметров речного стока, вулканические события, аномальный субмаринный сток и др.); 2) климатические; 3) антропо-



Рис. 6.1. Факторы, контролирующие биогенное и хемогенное накопление химических элементов в скелетах морских беспозвоночных

генные и 4) внеземные. В идеальном случае любые события, относящиеся к одной из этих категорий, могут быть зафиксированы и оценены средствами палеобиогеохимического анализа.

Роль географического фактора в формировании геохимического фона морских бассейнов

Питание морских бассейнов осадочным материалом осуществляется из двух главных групп источников: экзогенных и эндогенных. Из первой группы наибольшее значение имеют речной сток, из второй — подводный вулканизм. Во многих случаях для получения полного представления о балансе веществ в бассейне седиментации также необходимо учитывать субмаринный сток, атмосферные выпадения и абразию берегов (Биогеохимия океана..., 1983).

Речной сток

Речной сток по праву рассматривается как один из важнейших экзогенных источников питания океана осадками и растворенными компонентами. Ежегодный водный сток рек в Мировой океан составляет более 40 тыс. км³ или 0,003 % от общего объема вод океана (Гордеев, 1983). Реки несут 18,5 млрд. т взвесей и около 4,4 млн. т растворенных веществ, т. е. более $\frac{3}{4}$ всего осадочного материала, поступающего за год (Лисицын, 1974).

Микроэлементы в речном стоке могут присутствовать в сорбированной форме, в составе аморфных и раскристаллизованных гидроокислов железа и марганца и связанных с ними элементов, в виде органических и кристаллических соединений. Для тяжелых металлов преобладающей формой являются гидроокиси железа и марганца и кристаллическая фаза (Корж, 1991).

В речных водах для большинства химических элементов взвешенная форма миграции является ведущей, меньшую роль играет растворенная форма миграции. Соотношение растворенных и взвешенных форм элементов контролируется, в основном, их химическими свойствами и гидрологическим режимом речного стока.

Твердый сток реки формируется за счет двух главных составляющих: 1) материала, поступающего в реку с поверхностным стоком в результате размыва почвенного покрова и 2) материала, образующегося при размыве русла самой реки.

Растворенные формы микроэлементов поступают в речные воды за счет химической эрозии, а также разрушения и раство-

рения взвешенного в потоке материала, мобилизованного механической эрозией.

По данным М. Мейбека (Meуbeck, 1981) сток растворенных компонентов тесно связан с составом пород водосборного бассейна, а также зависит от свойств химических элементов, типа почв бассейна реки, климатических условий и растительного покрова на водосборе.

По расчетам О. А. Алекина (1979) почти 99 % стока всех растворенных микроэлементов приходится на 11 химических элементов: Al, Fe, B, Ba, Br, Cu, F, I, Mn, Sr, Zn (табл. 6.1), лишь девять из которых имеют среднюю концентрацию в речной воде 10 мкг/дм³ или выше (Martin, Meуbeck, 1978).

Среднее содержание растворенных микроэлементов в речных и морских водах в большинстве случаев резко отличается, из чего следует, что в местах обильного притока речных вод в морской бассейн воды последнего могут существенно обогатиться некоторыми нехарактерными для них микроэлементами. Исходя из приведенных данных (табл. 6.1), можно предположить, что среди таких микроэлементов наиболее вероятно присутствие Al, Co, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Zn и Zr.

Растворенные в речных водах микроэлементы могут присутствовать в различных формах: в виде ионов, молекул, неорганических соединений, органических комплексов типа липидов и устойчивых органических комплексов с гуминовыми и фульвокислотами.

Резко отличаются речные и морские воды и по среднему содержанию кремния (рис. 6.2). Концентрация кремнезема в речной воде может на порядок превышать содержание этого соединения в морских водах. Миграция SiO₂ происходит в форме истинных растворов и коллоидов.

Для большинства химических элементов перенос во взвешенной форме преобладает над переносом в растворенной форме, для большой группы резко — на 95–99 % и более (Гордеев, 1983). В частности, к последним относятся Sc, Ti, Fe, Al, Pb, Cr, Mn, V, Zr, Co, Si. Для Mo, Sr, Cd, Mg, B сток во взвеси составляет менее 70 %, лишь для Cl, S, I, F, Br, Ca, Na, Sb сток в растворенной форме выше стока во взвеси. Эти данные относятся к усредненному речному стоку; для рек, бассейны которых расположены в слаборасчлененной местности или в местах с повышенными среднегодовыми температурами вод, наблюдается отклонение от средних отношений в сторону преобладания раство-

ренного стока; для рек с сильно расчлененным рельефом бассейнов характерен твердый сток.

Речные взвеси заметно обогащены, по сравнению с горными породами и почвами, такими элементами как Cd, Ag, Pb, Zn, Cu и обеднены стронцием. Химические элементы, предпочтительно концентрирующиеся во взвесах, довольно специфичны, большинство из них хорошо сорбируются на тонких глинистых и органических частицах взвеси, а также ассоциируют с гидроокислами железа и марганца. Оксидами Fe и Mn сорбируются Ni, Co, Cu, Pb, Cr и V, причем последние два элемента слабее, чем остальные.

Таблица 6.1

Среднее содержание растворенных химических элементов в речных и океанских водах (без учета потерь на границе река – море) по данным В. В. Гордеева и А. П. Лисицына (1978); Дж. Мартина и М. Мэйбека (Martin, Meybeck, 1978); В. В. Гордеева (1983)

Элемент	Речные воды, мкг/л (P)	Океанские воды, мкг/л (O)	Отношение P/O	Элемент	Речные воды, мкг/л (P)	Океанские воды, мкг/л (O)	Отношение P/O
Al	50	1	50	Li	2,5	180	0,014
As	2	2	1	Mn	10	0,1	100
B	18	4,5	4	Mo	1	10	0,1
Ba	40	18	2,2	Ni	2,5	0,5	5
Br	20	67000	0,0003	P	40	60	0,67
Cd	0,2	0,07	2,8	Pb	1	0,03	33
Ce	0,008	0,0012	6,66	Sc	0,004	0,0008	5
Co	0,3	0,03	10	Sr	50	8100	0,006
Cr	1	0,25	4	Ti	3	1	3
Cs	0,03	0,3	0,1	U	0,5	3	0,17
Cu	7	0,25	28	V	1	1,5	0,66
F	100	1300	0,08	Zn	20	1	20
Fe	40	5	8	Zr	2,6	0,026	100
I	70	50	1,4	W	0,03	0,1	0,3

Определяющее влияние на макроэлементный состав речных взвесей оказывает состав пород бассейна водосбора.

Осадочные породы, как правило, в геохимическом отношении довольно монотонны и не отличаются особой специфичностью. Более разнообразны магматические образования с присутствующими им скоплениями рудных компонентов и своеобразными

ассоциациями химических элементов. Приведем несколько примеров.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li	Be	B											C	N	O	F
3	Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Рис. 6.2. Химические элементы, способные заметно обогащать морские воды вследствие речного стока как: 1 - растворенные и коллоидные компоненты; 2 - продукты размыва основных и ультраосновных магматических пород; 3 - продукты размыва кислых магматических пород; 4 - продукты размыва рудных скоплений

Протекая по площади развития ультраосновных и основных образований, для которых характерна концентрация «мантийных» элементов, реки в большей степени захватывают в составе взвесей Cr, Ni, Co, Mg, Mn и др. Наиболее специфичны из этой группы хром и никель. Заметно превышает средние значения для речных взвесей (Martin, Meubeck, 1979) содержание этих элементов, например, в р. Святого Лаврентия. Эта река берет начало из оз. Онтарио, ее долина располагается в обширной тектонической впадине на стыке Канадского щита и Аппалачского складчатого сооружения. На протяжении 175 км (между городами Прескотт и Монреаль) река имеет порожистый участок, на котором прорывает непосредственно докембрийские образования щита, в том числе и основные породы. Кроме того, левые притоки реки, несущие большое количество взвешенного материала, расчлениют габброиды Гренвильского пояса.

Другой специфичной группой являются гранитоиды и другие кислые породы. Минералы, поступающие в таких случаях во взвесь рек, из элементов-примесей содержат Sr, Zr, Ba (связанные преимущественно с плагиоклазами), Ba, Sr, Rb (калиевый полевой шпат), Sc, Zr, Y, La и др. (роговая обманка), Rb, Li, Ba,

Ga и др. (биотит). В гранитоидах редкие элементы не только изоморфно входят в структуру главных минералов, но и образуют микровключения собственных минералов. Очевидно, что повышение содержания в речной взвеси рублидия, бария, стронция могут свидетельствовать об определенной роли кислых магматических образований как поставщика обломочного материала. Особой информативностью характеризуется рубидий, который по сравнению со Sr и Ba менее распространен в природе вообще и во взвесах в частности. Содержание рублидия во взвеси рек колеблется в довольно широких пределах, значительно лучше других и примерно в 1,5 раза выше фона ($1,2 \cdot 10^{-2} \%$) этот элемент аккумулируют взвеси Кубани и Терека (Гордеев, 1983).

Реки Терек и Кубань берут начало на склонах Главного хребта Большого Кавказа, в верхнем течении эти реки (как и их притоки) разрабатывают свои русла в метаморфизованных комплексах, насыщенных герциновыми кислыми интрузиями. Кроме этого в Эльбрусской (верховья Кубани) и Казбекской (верховья Терека) областях развиты альпийские гранитоидные и субщелочные массивы, а также кислые вулканогенные образования.

Наибольшим геохимическим своеобразием отличаются взвеси рек, которые расчлениют образования, характеризующиеся аномальной концентрацией тех или иных химических элементов. Чаще всего это происходит в тех случаях, когда в пределах бассейна водосбора располагаются рудные месторождения и рудопроявления, а также отвалы эксплуатируемых месторождений.

Так, больше других цинком обогащена взвесь Амура, что, по-видимому, отражает участие в ее формировании материала, приносимого крупными притоками — Ононом, который протекает в районе Нерчинских рудников, и Аргунью, питающейся в пределах ореола рассеяния месторождения свинцово-цинковых руд Хапгеранга.

Довольно высокое содержание Zn характерно и для взвеси р. Гаронны, которая берет начало в Пиренеях, но один из ее главных притоков — р. Тарн, — несет взвешенный материал из месторождений полиметаллических руд Центрально-Французского массива.

Значительное увеличение содержания цинка во взвеси Енисея, по-видимому, является следствием размыва многочисленных рудопроявлений и месторождений свинцово-цинковых руд Енисейского кряжа правыми притоками Енисея Ангарой и Бол. Питом. В частности, в 40 км выше места впадения в Енисей Русло

Ангары вскрывает богатые свинцово-цинковые руды Горевского месторождения.

Более чем двукратное превышение содержаний Mn над фоном характерно для взвеси Риони (Гордеев, 1983). Эта река берет начало из ледников на южном склоне Главного хребта Большого Кавказа, а ее правый приток р. Квирила размывает марганцевые руды крупнейшего месторождения Чиатура. Под воздействием угольной кислоты и воды марганецсодержащие минералы разлагаются с образованием растворимого соединения $Mn(HCO_3)_2$. Существуют и другие формы переноса марганца — в виде коллоидных растворов окисных соединений, в форме взвеси тончайшего обломочного материала.

В приустьевых частях морских бассейнов из-за аномального речного стока могут появляться весьма необычные ассоциации химических элементов, что неоднократно отмечается при гидрологических исследованиях. В водах залива Кадис и Гибралтарского пролива ощущается влияние дренируемого реками Южно-Иберийского пиритового пояса (Elbaz-Poulichet et al., 2001). Моделирование подтвердило перенос металлов от устьев рек на Атлантическом побережье к Гибралтарскому проливу и далее в Средиземное море. Присутствие обогащенных металлами вод в составе поступающих в пролив водных масс приводит к возрастанию концентрации металлов с фактором 2,3 для меди, 2,4 для кадмия, 3,0 для цинка и 7,0 для марганца.

При впадении в море существенная часть переносимого речной материала фиксируется в эстуариях — на своеобразном барьере переходной зоны река — море. По обе стороны этого барьера существуют различные условия среды, что определяет резкое изменение интенсивности миграции целого ряда химических элементов. Здесь происходит осаждение огромных масс обломочного материала, поэтому эстуарии рассматриваются как глобальный пояс лавинной седиментации (Корж, 1991). При смешении с морской водой вследствие коагуляции выводятся из водной массы растворенные и малые частицы (размером 2-5 мкм); наиболее активно коагуляция взвешенных частиц начинается при солёности около 6 ‰. Особый интерес вызывает перераспределение на границе река — море микроэлементов, концентрация которых выше в речной воде, чем в морской: алюминия, кремния, железа, марганца, цинка и др. Существенную роль в формировании химического состава вод эстуариев играют процессы флокуляции (Sholkovitz, 1978) и сорбции-десорбции (Грамм-Осипов и др., 2001).

Особенности распределения Al, Fe и Si в зоне река – море и отражение этого эффекта на биогеохимическом уровне оценены нами в Молочном лимане Азовского моря (рис. 6.3). Молочный лиман известен значительными вариациями солености вод как сезонными, так и более долгосрочными (Симов, 1989). Лиман сообщается с морем через узкий искусственный канал, расположенный в восточной части пересыпи; периодически он полностью отделяется от моря. Во время опробования в августе 2002 года в устьевой части реки Молочной воды этого лимана имели соленость 4-6 ‰, а южнее их соленость резко увеличивалась до 40 ‰ и более. В лимане отчетливо выделяется зона, в которой

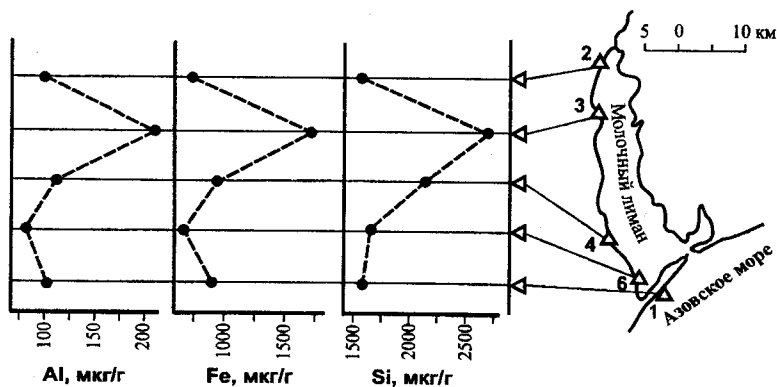


Рис. 6.3. Распределение алюминия, железа и кремния в раковинах *Cardium edule* из Молочного лимана и Азовского моря

резко возрастает содержание в раковинах *Cardium edule* алюминия, железа и кремния, она располагается примерно в области соленостей вод 10 ‰. По-видимому, активизация биологического поглощения трех рассматриваемых элементов пространственно приурочена к зоне коагуляции коллоидов, где резко возрастает концентрация многих химических элементов, принесенных с речным стоком. Активное усвоение моллюсками химических элементов из среды обитания в коллоидной форме – явление вполне обычное (Guo et al., 2002).

Существуют заметные различия в содержании микроэлементов в речных взвешах из различных климатических зон (Кузин, Бабкин, 1979). Хотя этот фактор не всегда удается оценить однозначно, так как многие крупные реки часто пересекают несколько климатических зон.

Взвеси рек умеренной климатической зоны близки по составу к осадочным породам и почвам, взвеси тропических рек заметно обогащены Al, Fe, Ti и явно обеднены Ca, Na и в меньшей степени Mg (Гордеев, Лисицын, 1978). Это объясняется тем, что реки тропической зоны размывают породы, подвергшиеся интенсивному химическому выветриванию. Вследствие выветривания из них вынесены щелочные и щелочноземельные элементы, а оставшаяся кора выветривания обогащена железом, алюминием, титаном.

В отношении микроэлементов климатическая зональность не имеет столь определенной выраженности. Отмечается лишь некоторое обеднение взвесей тропических рек опять-таки щелочноземельными металлами – стронцием и барием, что является отражением упомянутой выше закономерности.

Региональные особенности накладывают заметный отпечаток на характер водной миграции химических элементов, но все же можно говорить о следующей закономерности: Fe, V, Cr, Ti, Ge, Al, Zr являются наименее подвижными, т. е. роль растворенной формы для них минимальна, а Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Zn в заметной степени мигрируют в виде растворов (Океанология. Химия..., 1979). Поэтому в реках, берущих начало в горных районах, на равнинах происходит смена мигрирующих ассоциаций химических элементов – воды все более и более обогащаются подвижными компонентами. В водах, обогащенных органическим веществом, значительно усиливается миграция многих металлов в виде растворимых органоминеральных комплексов, даже таких, которые относятся к слабоподвижным, например, титана.

Подводный вулканизм

Из основных форм вулканизма к подводным могут быть отнесены: 1) вулканизм океанических рифтовых зон; 2) океанический внутриплитный вулканизм; 3) вулканизм зон субдукции. Отдельно рассмотрим проявления грязевого вулканизма, который, по сути, вулканизмом не является, но относится к постсубдукционным и коллизионным проявлениям (Limonov et al., 1996).

Из продуктов подводных извержений в срединно-океанических хребтах, безусловно, доминируют толеитовые базальты, в отдельных случаях встречаются также эффузивы с более высоким содержанием кремнекислоты. Установлено, что при образовании океанической коры формируются месторождения двух важных промышленно-генетических типов: хромитовые в ультрабазитах и медно-цинковые колчеданные в базальтоидах второго слоя.

Во впадинах Красного моря окрашенные илы и осадки, обогащенные в своей верхней части железом и марганцем, залегают на обширных площадях (около 60 км²) под металлоносными горячими (с температурой до 56°C) рассолами. На некоторой глубине от поверхности дна впадин осадки содержат значительные концентрации цинка, меди, кадмия, свинца и серебра. Гидротермы Красного моря разгружаются в виде гигантского потока с расходом 2,4 · 10⁴ л/мин (Раст, 1982). Эти воды обогащены Mn, Fe, Zn, Pb, Cu (рис. 6.4) и имеют кислую реакцию (pH = 5–6).

На Восточно-Тихоокеанском поднятии различают два типа действующих гидротермальных выходов (жерл), извергающих флюиды и твердые частицы с температурой 375±25°C. Белые «курильщики», изливающие флюиды с температурой 100–350°C, выделяют облака белых осадков, обогащенных преимущественно баритом и кремнеземом. Более интенсивная гидротермальная деятельность отмечена у черных «курильщиков»: флюиды с температурой не менее 350°C, зачерненные частицами сульфидов, извергаются со скоростью 1–5 м/сек. Содержание растворенного марганца в этих флюидах достигало 310 мг/кг. В собранных образцах были установлены значительные количества цинка, железа, меди и серы, в меньших количествах — кобальт, свинец, селен, кадмий (Пампура, 1985).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li	Be	B											C	N	O	F
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

1
 2
 3
 4

Рис. 6.4. Химические элементы, способные заметно обогащать морские воды вследствие подводного вулканизма: 1 - основной вулканизм срединно-океанических хребтов; 2 - гидротермальные процессы срединно-океанических хребтов; 3 - кислый субдукционный вулканизм; 4 - средний субдукционный вулканизм

Срединно-океанические хребты, как правило, удалены от берегов, поэтому влияние их деятельности на литологию прибрежных формаций и химический состав раковин бентосных моллюсков кажется маловероятным. По данным Г. Ю. Бутузовой (1998) даже для неширокого Красного моря в общем балансе металлов в осадках преобладают элементы, входящие в состав фонового биогенно-терригенного материала, а влияние гидротермального источника ограничивается в основном областью рифтовых депрессий. Но, как известно, каждый рифт, прежде чем открыться до океана, проходит межконтинентальную стадию, когда центры извержения и гидротермальные очаги располагаются на небольшом удалении от берегов. То же касается и стадии закрытия океана. Нельзя упускать из внимания и деятельность океанических течений. В таких случаях продукты рифтогенных процессов могут оказывать заметное влияние на прибрежные экосистемы.

Рифтовый вулканизм может вызывать рост содержания тех или иных химических элементов в осадках при разрушении пород офиолитовой формации. Например, так объясняют обогащение осадков хромом на островах Эгейского моря (Бутузова, 1969).

Особого рассмотрения заслуживают глубоководные организмы, которые обитают вблизи выходов гидротерм в так называемых «оазисах жизни» рифтовых зон. В составе биологических сообществ в рифтовых зонах Тихого и Атлантического океанов встречены и моллюски (Биология гидротермальных..., 2002). Во впадине Гуаймас в Калифорнийском заливе в пределах активного гидротермального поля обитают бивальвии рода *Caliptogena* (Лейн и др., 1991). Они относятся к симбиотрофам и обитают в зоне смешения гидротермальных растворов и кислородсодержащей морской воды. Ткани таких моллюсков обогащены халькофильными и сидерофильными металлами, причем в скелетном веществе эти элементы аккумулируются значительно интенсивнее, чем в мягких тканях. Рекогносцировочные биогеохимические исследования дали основания авторам цитируемой работы заключить следующее: «Внешние устойчивые части организмов (панцири, трубки, раковины) несут химическую и изотопную информацию об экстремальности экосистем после отмирания животных и могут использоваться для целей палеорекоonstrukций при оконтуривании современных и древних рудных залежей» (Лейн и др., 1991, с. 283).

В океанических частях литосферных плит подводный вулканизм также проявлен весьма активно. Здесь, в зонах внутриплитной тектоно-магматической активизации продукты вулканиче-

ских извержений иногда нагромождаются в таких количествах, что выходят из-под уровня моря, образуя отдельные острова или целые архипелаги. Наиболее изученным примером может служить цепь Гавайских островов. Но гораздо большее количество вулканических сооружений в океане скрыто под водой и образуют подводные купола (Раст, 1982). По химическому составу продукты внутриплитного вулканизма отличаются значительным разнообразием. Основной объем вулканитов представлен толеитовыми или слабощелочными базальтами (первая фаза), излияния которых сменяются в меньших объемах высокощелочными недосыщенными кремнекислотой лавами с заметным содержанием воды (вторая фаза).

В прибрежных песках и алевритах Гавайских островов присутствуют обломки базальтов, а также слагающих их минералов: оливина, авгита, магнетита, ильменита, иддингсита. Осадки обогащаются устойчивыми в зоне гипергенеза Fe, Ti, Cr, V, которые поставляются из кор выветривания, развитым по основным вулканитам.

Продукты извержений вулканов в зонах субдукции – как лавы, так и рыхлый материал, – обнаруживают очень большое различие в химизме, от самых кислых (риолитовых, дацитовых) через средние (андезитовые) к основным (базальтовым), причем преобладают среди них продукты андезитового состава. Дациты и андезитодациты часто обогащаются рубидием, никелем, иттрием и церием. Нормальные и субщелочные риолиты концентрируют фтор, цезий, рубидий, хром, кобальт и никель.

Внедряющаяся субдукционная известково-щелочная магма несет громадные массы полиметаллов, сопровождающих их серебра и золота, а также мобилизует и перераспределяет в земной коре ртуть, железо, марганец и некоторые другие элементы. Свидетельством этих процессов может служить формирование в пределах островных дуг медно-порфировых магматогенно-гидротермального типа и колчеданных месторождений.

С вулканическими газами, которые более чем на 90 % состоят из водяного пара, в окружающую среду поступают значительные количества CO_2 , CO, H_2 , N_2 , NH_4 , S_2 , H_2S , HCl (de Hoog et al., 2001), углеводороды, борная кислота (Sano et al., 2001), хлориды и фториды металлов. Химический состав вулканических эксгаляций во многом определяется температурой. В высокотемпературных выделениях (фумаролах) обильны галогеноводородные газы (HCl, HF), а также соединения бора, йода, мышьяка,

брома; на сольфатарной стадии в выделениях преобладают сернистые соединения.

Большинство из упомянутых в этом разделе химических элементов либо обладают крайне слабой подвижностью в морских водах (Co, W, V, Mo), либо широким распространением в осадках (Cl, S, Fe, Mn, Ti), что затрудняет их использование в качестве биогеохимических индикаторов вулканизма. Исключения составляют бор и стронций, для миграции которых морские воды весьма благоприятны.

Подземный сток

Подземный сток в моря формируется из зоны водонасыщенных горных пород, находящихся в сфере дренирующего влияния морей. Он осуществляется практически постоянно и повсеместно за исключением ряда районов Арктики и особенно Антарктиды, где развиты многолетнемерзлые породы (Зекцер и др., 1984).

Морской подземный сток образуется за счет субаквальных подземных вод, распространенных под дном морей и гидравлически связанных с морскими водами. Генетически субмаринные воды подразделяются на инфильтрационные, формирующиеся на суше за счет атмосферных осадков и поверхностного стока, и седиментационные, образующиеся непосредственно в пределах акватории в процессах накопления осадков и последующей литификации последних.

Подводная разгрузка подземных вод происходит тремя путями: 1) в виде субмаринных источников, приуроченных обычно к тектоническим нарушениям и к участкам развития трещиноватых и закарстованных пород; 2) за счет процессов перетекания через слабопроницаемую кровлю водоносных горизонтов и морские донные отложения (Manheim, Paull, 1981), 3) как восходящая разгрузка эндогенных полигенных термальных рассолов. Причем, преобладает рассредоточенная разгрузка подземных вод через берега и морское дно.

Субмаринные седиментационные воды, которые формируются за счет отжимания воды из глинистых отложений при диагенезе и уплотнении, характеризуются постоянством химического состава (Всеволожский, Дюнин, 1973). Это обусловлено, по-видимому, водообменом между уплотняющимися отложениями и морским бассейном (Fanning et al., 1981). В то же время субмаринные инфильтрационные воды обладают широким разнообразием минерализации и химического состава в соответствии и с гидрохимической зональностью (рис. 6.5). По данным

П. У. Шварценски и др. (Swarzenski et al., 2001) в Атлантике у берегов Флориды разгружаются воды третичных водоносных горизонтов флоридского комплекса, которые обогащены по сравнению с окружающими морскими водами Ra-222, метаном и барием, а концентрация поливалентных металлов U, V и Mo в субмаринных водах ниже. Метан и радий-222 являются наиболее типичными компонентами субмаринных вод, благодаря чему они часто рассматриваются как индикаторы подземной разгрузки.

Разгрузка поступающих с суши инфильтрационных вод происходит особенно интенсивно в пределах прибрежной зоны моря, где пьезометрические уровни напорных водоносных горизонтов расположены значительно выше уреза морских вод. Поэтому роль растворенных компонентов, привносимых с этими водами, в формировании прибрежных биоценозов весьма велика.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li	Be	B											C	N	O	F
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

□ 1
 □ 2
 □ 3
 □ 4
 □ 5
 □ 6

Рис. 6.5. Химические элементы, способные заметно обогащать морские воды вследствие подводного стока: 1 - кислородных кислых вод; 2 - кислородных нейтральных и слабощелочных вод; 3 - кислородных щелочных вод; 4 - глеевых кислых вод; 5 - глеевых нейтральных и слабощелочных вод; 6 - сероводородных вод

Основная часть подземных вод поступает в моря из верхней гидродинамической зоны. Это связано с более активным водообменом в верхних водоносных горизонтах, благоприятными условиями их питания и, как правило, высокими значениями фильтрационных параметров. Вклад глубоких горизонтов зон замедленного и весьма замедленного водообмена в общий подземный сток в Мировой океан незначителен (Зекцер и др., 1984). Но в некоторых районах возможен подток сильноминерализованных

вод глубоких водоносных горизонтов суши. Разгрузка подземных вод в таких случаях происходит по глубинным разломам (Taran et al., 2002).

По понятным причинам существуют довольно разноречивые данные об объемах подземного стока в Мировой океан. Согласно разным источникам эта величина оценивается в 800–2500 км³/год (Мировой сток..., 1974; Зекцер и др., 1984). В целом подземный сток непосредственно в моря, минуя речную сеть, по отношению к речному стоку незначителен (по различным оценкам от 2 до 4 %). В то же время в выносе растворенных веществ (ионный сток) роль подземного стока существенна, последний приносит по разным оценкам от четверти до половины от солевых поступлений с реками.

Ионный подземный сток определяется интенсивностью субмаринной разгрузки подземных вод, степенью промытости водосодержащих пород, палеогидрогеологическими и современными условиями формирования минерализации и состава подземных вод, наличием эвапоритов и развитием процессов испарительной концентрации в аридных районах. Вынос взвешенных частиц с подземным стоком значительно уступает в количественном отношении выносу растворенного материала, формирование взвесей в основном обусловлено минерализацией на окислительном геохимическом барьере. Взвешенные частицы, выделенные из разгружающихся вод нескольких субмаринных гидротермальных источников у островов Милос в Эгейском море, сильно обогащены по сравнению с окружающими морскими водами железом, марганцем, кремнием и барием (Varnavas et al., 2000).

Абразия берегов

Абразия берегов, по сравнению с другими источниками материала, поступающего в морские бассейны, имеет подчиненное значение. По разным подсчетам ежегодно в океан поступает от 0,5 до 1 млрд. т материала абразионного происхождения (Каплин и др., 1991). Это меньше, чем объем продуктов вулканизма, и значительно меньше, чем твердый сток рек.

Эффективность абразии во многом зависит от прочности слагающих берег пород. На участках, сложенных легко размываемыми породами, скорость абразии значительна. Например, в Азовском море абразионный материал образуется в основном за счет размыва обнажающихся в береговых обрывах суглинков, поэтому именно абразия играет важнейшую роль в обеспечении береговой зоны обломочным материалом. В то же время берега,

сложенные крепкими породами, могут в течение миллионов лет сохранять свои очертания.

Образующиеся в ходе абразии продукты разрушения горных пород могут быть различными. При механической абразии в основном формируются пески, которые могут истираться до алевритовой и даже пелитовой размерности. В геохимическом отношении эти пески отражают специфику исходных пород береговой зоны. В комбинации с механической иногда проявляется химическая абразия, которой в основном подвергаются берега, сложенные известняками. На скорость химической абразии влияет минерализация и температура вод.

Обогащения прибрежных вод теми или иными химическими элементами за счет абразии незначительны и фиксируются лишь в тех случаях, когда разрушаются специфические в геохимическом отношении породы. К сожалению, обнаруживать такие ситуации в прошлом весьма сложно.

Атмосферные выпадения

Представления о роли атмосферных выпадений как источника вещества в морских экосистемах весьма противоречивы. Часто при расчетах геохимического баланса морских осадков атмосферную составляющую просто не учитывали (Виноградов, 1967). В то же время, как свидетельствуют оценки океанического осадкообразования, поступление вещества из атмосферы имеет существенное значение в структуре терригенного материала в океанах. Содержания некоторых химических элементов в атмосферных выпадениях часто выше, чем их средняя концентрация в морской воде (Елпатьевский и др., 1979).

По данным некоторых авторов (Митропольский и др., 1982) атмосферная составляющая вносит заметный вклад в приходную часть микроэлементов Черноморского бассейна. Для железа, марганца и ванадия доля атмосферного вклада составляет 25–50 % от выноса их с речным стоком, а для меди и никеля примерно равна речной составляющей. Еще более значительны поступления свинца, которые имеют, скорее всего, техногенное происхождение.

Характер и количество атмосферных выпадений сильно зависят от климатических условий. В гумидных зонах преобладающая часть микроэлементов выводится из атмосферы дождевыми осадками (Cotté-Krief et al., 2002), а в аридных – за счет эолового привноса (Жигаловская и др., 1974).

Учет атмосферных выпадений крайне сложная задача даже в современных условиях, поэтому вопрос об индикации таких явлений в прошлом, к сожалению, пока остается без ответа.

Экологический фактор в морских и пресноводных экосистемах

Поступающие извне в водные бассейны взвешенные и растворенные компоненты попадают в новые для себя физико-химические условия, благодаря чему подвижность одних химических элементов возрастает, других уменьшается. Этот эффект во многом определяет вероятность поглощения химических элементов живыми организмами. Наиболее биодоступными являются растворенные формы (Линник, 1999), достаточно активно накапливаются организмами металлы и другие химические элементы в коллоидной форме (Guo et al., 2002). Менее доступны для гидробионтов химические элементы, связанные в комплексные соединения с неорганическими и органическими веществами (Никифоров, Жулидов, 1991), и, конечно, компоненты взвесей.

Решающая роль в формировании геохимической ситуации в экосистеме принадлежит щелочно-кислотным и окислительно-восстановительным условиям.

Большинство моллюсков относятся к бентосу, они обитают на поверхности грунта и в его толще близ поверхности. Заглубление в субстрат осуществляется в форме частичного или полного закапывания. Условия на поверхности и в толще грунта существенно отличаются.

Диапазон щелочно-кислотных обстановок в морской воде, благодаря буферной емкости углекислотной системы, довольно узок. Упомянутая система регулирует величину pH в пределах 6,8-8,4. Для поверхностных морских вод среднее значение pH принимается равным 8,0 (Попов и др., 1979). Заметные отклонения от этой величины фиксируются в заливах, эстуариях, под влиянием скоплений водорослей. Режим кислотно-щелочных условий прибрежных донных осадков практически не меняется по сравнению с наддонной водой, его вариации укладываются в те же пределы (Баас-Бекинг и др., 1963).

Окислительно-восстановительные условия в нормально аэрированной морской воде также довольно стабильны и характеризуются сравнительно высокой величиной Eh порядка +0,4 В (Океанология. Химия..., 1979). Но колебания этого показателя могут быть весьма значительными. При отсутствии активного перемешивания и затрудненной аэрации вод возникают анаэроб-

ные условия, которые практически не меняют кислотно-щелочной режим, но определяют резкое уменьшение величины окислительно-восстановительного потенциала. Еще более ощутимы колебания Eh в донных грунтах. В осадках нормально аэрируемых водоемов окислительные процессы могут сохраняться, но могут и изменяться до резко восстановительных. Зависит это, в первую очередь, от содержания и качественного вещественного состава органического вещества. Падение Eh до величин $-0,3$ В и менее объясняется появлением в осадках продуктов жизнедеятельности анаэробной микрофлоры.

В прибрежных терригенных и органогенно-терригенных осадках, где содержание органического вещества повышено, восстановительные процессы могут проявляться непосредственно с поверхности, для таких осадков величина Eh поверхностного слоя может опускаться до значений $-0,1$ В. В условиях развития восстановительных процессов по мере углубления в толщу осадков в иловых водах в первую очередь исчезает свободный кислород. Следом за этим начинается восстановление Mn^{4+} и Fe^{3+} до двухвалентного состояния, которое сменяется процессом бактериального восстановления сульфатов, сопровождаемым анаэробным ферментативным и бактериальным распадом органического вещества с образованием водорода и метана (Океанология. Химия..., 1979).

Таким образом, поступающие извне в бассейн осадконакопления минеральные компоненты попадают в обстановки с достаточно узким диапазоном кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий

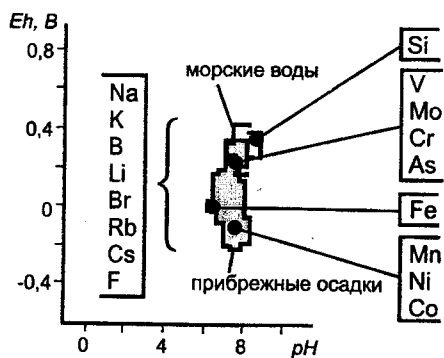


Рис. 6.6. Eh-pH-параметры морских вод и прибрежных морских осадков (Баас-Беккинг и др., 1963), подвижные в этих условиях микроэлементы

и окислительно-восстановительных условий (рис. 6.6). В придонных водах господствуют слабощелочные окислительные условия с высокими положительными значениями Eh (около $+0,4$ В). В случаях возникновения плотностной стратификации вод формируются анаэробные условия,

вследствие чего падает окислительно-восстановительный потенциал, и активно развиваются сульфатредуцирующие бактерии. Случаи анаэробных условий в наддонной воде морей и океанов встречаются довольно часто, но, как правило, имеют локальное распространение и в большинстве своем временный характер.

Слабощелочные окисленные воды не относятся к благоприятным для миграции большинства металлов; последние осаждаются в таких условиях в виде нерастворимых гидроксидов, карбонатов и других солей. Окислительные условия морской среды делают практически невозможным существование в состоянии низших степеней окисления марганца и железа. Эти элементы выпадают на дно в виде гидроокиси Fe^{3+} и гидратированной двуокиси Mn^{4+} . Анионогенные элементы (Si, V, Mo, U, As, Ge, Cr, Se и др.), напротив, мигрируют сравнительно легко. В щелочной среде, равно как и кислой, способны мигрировать Li, B, Rb, Cs, F, Br и др.

С понижением Eh при относительно постоянном значении $\text{pH} = 7-8,5$ ситуация постепенно меняется — появляется возможность миграции для Mn, Co, Ni.

В прибрежных осадках в присутствии органического вещества на поведение химических элементов оказывают влияние восстановительные процессы, в частности, железо и марганец переходят в закисные формы и становятся подвижными. Причем, пути миграции Fe и Mn в восстановительной слабощелочной среде расходятся. Железо в таких условиях малоподвижно (напомним, что pH начала выпадения $\text{Fe}(\text{OH})_2 - 5,5$), а марганец мигрирует (pH выпадения $\text{Mn}(\text{OH})_2 - 8,5$). Очевидно, что диапазон обстановок, благоприятных для миграции железа, в морских бассейнах довольно ограничен. Восстановление марганца и железа сопровождается повышением геохимической подвижности и ряда других, связанных обычно в их соединениях элементов: ванадия, цинка, хрома и др.

Описанный выше эффект используется для биогеохимических оценок обеспеченности кислородом вод обитания беспозвоночных. Дж. Миллиман (Milliman, 1974) отмечала близкое содержание марганца и железа в раковинах гастропод из пресноводных местообитаний и морских обстановок с аэробным режимом. Отличия в концентрации железа и марганца в раковинах бивальвий и брахиопод из аэробных и анаэробных обстановок описаны неоднократно (Кац, Кокунько, 1975; Brand, 1987, 1993; Васильев, 1989, 1995). Пример использования концентрации Fe и Mn в раковинах бивальвий нескольких представителей рода *Naiadites* для

оценки кислородного режима пресноводного водоема Джоггинс, существовавшего в карбоне на юго-востоке Канады (Brand, 1994), показан на рис. 6.7.

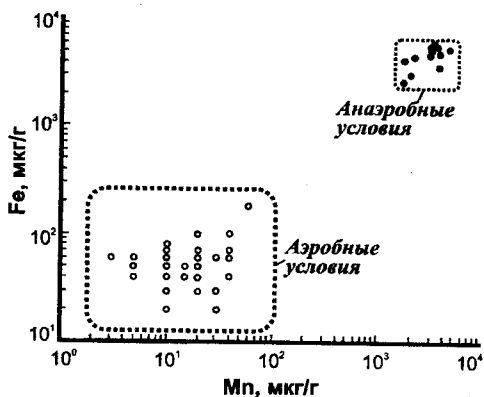


Рис. 6.7. Содержание Fe и Mn в арагонитовых раковинах бивальвий в зависимости от уровня растворенного кислорода в водах обитания; темными кружками показаны раковины из серии Джоггинс (карбон юго-востока Канады), которые формировались моллюсками в анаэробных условиях. По У. Брэнду (Brand, 1994)

Эффективным биогеохимическим показателем окислительно-восстановительных условий является сумма нормированного содержания железа и марганца ($Fe_N + Mn_N$) в раковинах моллюсков (Васильев, 1989). Оценка распределения этого показателя для арагонитовых инфаунных бивальвий *Venus multilamella* из позднебаденского моря Волюно-Подоллии показала тесную связь с фациями. Значения $Fe_N + Mn_N$ в раковинах из фаций гравийно-песчаных осадков прибойной зоны и песчаных осадков верхней части сублиторали оказались заметно более низкими, чем из более глубоководных фаций мергелей и глинистых багрянковых известняков из зоны с относительно низкой подвижностью вод (рис. 6.8).

Преобладающая в морских водах и поверхностном слое осадков слабощелочная реакция не благоприятствует коллоидной миграции, хотя даже в таких условиях какая-то часть Al, Mo, Ti, V, Cr, Zn, Si может мигрировать в составе коллоидов.

В пресноводных экосистемах щелочно-кислотный показатель вод варьирует значительно шире. Исключительно широко распространены слабокислые (pH до 6,5) воды, кислотность которых обусловлена разложением органических веществ. Последнее приводит к обогащению вод углекислотой, фульвокислотами, другими кислотами (Никаноров, 1989). Если в воде присутствуют сильные основания, то кислотность нейтрализуется, в противном случае устанавливается слабокислая среда. Слабокислые воды

являются благоприятными для миграции металлов в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Не менее широко распространены нейтральные и слабощелочные воды с рН от 6,5 до 8,5. При разложении органических веществ в них также образуется CO_2 и органические кислоты, которые, однако, нейтрализуются ионами щелочных и щелочноземельных элементов. Условия миграция в нейтральных и слабощелочных водах пресных водоемов и водотоков примерно такие же, как в морях.

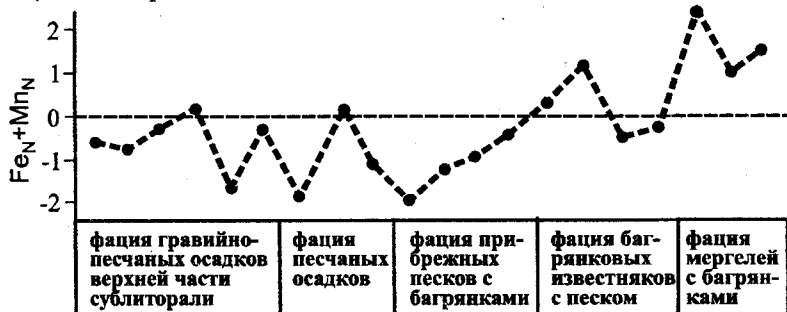


Рис. 6.8. Значение суммы нормированного содержания железа и марганца ($Fe_N + Mn_N$) в раковинах *Venus multilamella* из различных фаций среднего миоцена Вольно-Подольской плиты

Илы в реках и озерах зависят от термической зональности климата (Перельман, 1989). Выделяются окислительные, глеевые и сероводородные ряды, в каждом из которых рассматриваются кислые, нейтральные и слабощелочные, содовые и другие разновидности илов. В бассейнах, где создаются условия для перемешивания вод, господствуют окислительные илы, обстановки в которых примерно соответствуют обстановкам в толще вод. Поэтому чаще всего поведение химических элементов на границе придонные воды — окислительный ил не меняется. В условиях влажного климата в водоемах разлагается большое количество органического вещества, поэтому в илах развивается глеевая обстановка. В результате в иловых водах восстанавливаются и приобретают способность активно мигрировать железо, марганец и другие металлы с переменной валентностью.

В современных пресноводных экосистемах роль окислительно-восстановительных процессов весьма важна и во многом контролирует развитие биоты. Причиной возникновения восстановительных условий могут быть техногенное воздействие, в частно-

сти, появление пленки нефтепродуктов на водной поверхности, о чем упоминалось в главе 4.

Биологический контроль формирования химического состава скелетов (биологический фактор)

Хемогенное осаждение карбонатов кальция — довольно хорошо изученный процесс, что трудно сказать о биогенном образовании различных модификаций CaCO_3 . Некоторые организмы формируют скелеты в условиях, близких к неорганическому равновесию с окружающей морской водой (Veizer, 1978), другие не столь прямолинейны и предпочитают более сложные механизмы. А. П. Виноградов (1944) отмечал, что организмы не повторяют состава среды, а активно извлекают из нее необходимые для питания ионы и соединения благодаря эволюционно сложившемуся обмену веществ.

Состав микроэлементов в раковинах моллюсков, равно как и других беспозвоночных, во многом зависит от того, каким способом организм осаждает карбонатное вещество (Weber, 1977). Биоминерализация у моллюсков осуществляется за счет экстрапаллиальных флюидов, представляющих собой заключенный между мантией и внутренней поверхностью раковины слой жидкости. Компоненты экстрапаллиальной жидкости заимствуются из крови, в которую они захватываются из вод обитания. Состав этих флюидов регулируется организмом. Физико-химические характеристики и состав флюидов определяют состав органической матрицы, модификацию карбоната кальция и характер фракционирования микроэлементов в раковинах (Wilbur, 1964). Благодаря этому химический состав раковин моллюсков может существенно отличаться в зависимости от того, какой стиль биоминерализации использует организм, другими словами, от биологической таксономии.

Можно предположить, что разные группы моллюсков образуют свои скелеты из растворов, которые в различной степени связаны с водами обитания. Но в любом случае экстрапаллиальный флюид значительно отличается по физико-химическим параметрам от внешних вод, так как стабилизация минеральной фазы раковин происходит в микрообстановке. Таксономические отличия наиболее очевидны для химических элементов, которым свойственно преимущественно биологическое накопление в раковинах, в первую очередь, это — Sr и Mg. Как яркий пример биогенного фракционирования обычно упоминают обеднение по сравнению с водами обитания скелетов моллюсков стронцием.

Безусловно, в накоплении в раковинах магния и стронция важнейшую роль играет кристаллохимия. Кальцит содержит относительно большие количества магния, тогда как в арагоните присутствует больше стронция. Эту закономерность связывают с особенностями изоморфизма кальция магнием и стронцием в кристаллических структурах арагонита и кальцита.

Кроме магния и стронция в группу элементов, которые могут входить в кристаллическую структуру карбонатов, относят медь (Opuma et al., 1979) и натрий. Вхождение одновалентного катиона Na^+ в кристаллическую структуру карбонатов кальция обеспечивается вакансиями и интерстиционными замещениями (Фейцлер, 1987). Не исключено, что в биогенном арагоните возможен и изоморфизм Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Зависимость химического состава скелетов от таксономической принадлежности организма или «видовой эффект», по-видимому, является следствием специфических реакций организма, проявляющихся в оптимальном диапазоне изменений факторов среды (Краснов, Позднякова, 1982). Вследствие этого эффекта накопление химических элементов отличается даже у близких видов, живущих при одинаковых физико-химических условиях. В ответ на различные неблагоприятные внешние условия проявляются неспецифические реакции, которые направлены на компенсацию отрицательных факторов (Рао, 1964). Вероятно, именно неспецифические реакции и обуславливают биологическое регулирование состава скелетного вещества в экстремальных условиях и являются причиной изменения свойственных таксону соотношений биогенных химических элементов и избыточного накопления абиогенных микроэлементов в раковине.

В морских экосистемах «видовой эффект» у гидробионтов отражает стратегию адаптации к условиям среды, чаще всего солености (солевого состава) и температуры вод, а также во многом определяется особенностями поведения и трофической принадлежностью.

Биогеохимический ответ на изменение солености вод обитания

Одним из наиболее разработанных прикладных направлений палеобиогеохимии являются реконструкции солености древних морей, основанные на анализе химического состава раковин моллюсков.

К основателям этого направления, по-видимому, можно отнести К. Турекьяна (Turekian, 1955), который еще в пятидесятые

годы XX ст. обнаружил, что содержания Sr в скелетах беспозвоночных определяется соленостью вод обитания. К такому же выводу позже пришли Дж. Додд (Dodd, 1966) и другие исследователи, изучавшие ископаемые бивальвии. Вместе с тем, Э. Хэллам и Н. Б. Прайс (Hallam, Price, 1966, 1968) не нашли значимой корреляции содержания магния в раковинах кардиид с соленостью водоема, их мнение разделяли К. М. Султанов и С. А. Исаев (1982), изучавшие ископаемые и современные моллюски Каспийского моря. Предполагается, что связь содержания стронция в раковинах моллюсков и солености вод обитания не так проста, как может показаться на первый взгляд. Многие исследователи осторожно связывают концентрацию Sr в скелетах не с соленостью, а с содержанием стронция в воде (Lowenstam, 1963; Lorens, Bender, 1980). Модель биоминерализации, в которой вариации отношения Sr/Ca в скелете *Mytilus trossulus* объясняются в контексте мантийной метаболической активности и солености вод, предложили Р. Клейн и др. (Klein et al., 1996). Для арагонитовых моллюсков отмечают сложную зависимость концентрации стронция от температуры и солености вод одновременно (Ingram et al., 1998).

Многие авторы считают, что соленость вод обитания в арагонитовых раковинах моллюсков контролирует содержание в скелетном веществе натрия (Захаров и Радостев, 1975; Brand, 1984 и др.). Эту точку зрения поддерживают Дж. Моррисон и др. (Morrison et al., 1985), которые нашли, что моллюски из нормально морских местообитаний содержат больше натрия, чем их родственники, обитающие в опресненных водах.

У. Брэнд (Brand, 1984), Дж. Моррисон и др. (Morrison et al., 1985) на основании изучения цефалопод утверждают, что для оценки солености вод обитания может быть эффективно отношение Sr/Na в арагонитовых раковинах цефалопод.

В качестве показателя палеосолености также используют содержания в раковинах моллюсков бора. Ф. Лейтвайн и Р. Васковиак (Leutwein, Waskowiak, 1962) установили, что между концентрацией этого элемента в раковинах *Cardium sp.* и соленостью вод обитания существует положительная коррелятивная связь. По данным других исследователей (Furst et al., 1976) связь между соленостью и содержанием бора в раковинах выдержана далеко не всегда и заметно осложняется вариациями температуры и питательной среды.

О связи с соленостью вод обитания существуют данные и для других микроэлементов раковин, в частности для бария (Сул-

танов, Исаев, 1982; Алиева, 1986), меди (Sturesson, Reyment, 1971).

Таким образом, в различных по солености водных бассейнах химический состав раковин моллюсков может значительно варьировать; круг химических элементов, концентрация которых так или иначе зависит от солености вод обитания, довольно широк. Среди таких химических элементов безусловными лидерами являются стронций и натрий. Колебания солености вод бассейна обитания во многих случаях ведет к изменению содержания этих элементов в раковинах моллюсков.

Использование концентрации Na и Sr в скелетах беспозвоночных для оценки солености внешней среды изначально было основано на предположении о равновесии между химическим составом внеклеточных флюидов моллюсков и вод обитания. Содержание стронция и натрия в морской воде далеко не одинаково, Na^+ является главным катионом морей и океанов, его концентрация в нормально соленых водах составляет более $11,0 \text{ г/дм}^3$, тогда как для Sr это значение намного ниже — в среднем $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$. В скелетном веществе моллюсков эти два химических элемента накапливаются примерно в одинаковом количестве, содержание стронция в раковинах колеблется в пределах $0,08-0,40 \%$, для натрия этот диапазон лишь немногим шире — $0,15-0,57 \%$ (Milliman, 1974), из чего видно, что существует биологический барьер, который препятствует пропорциональному накоплению натрия и стронция в раковинном веществе моллюсков. По-видимому, одной из основных причин этого несоответствия является определяющая роль Na^+ в осмотической системе моллюсков, который, наряду с хлором, является главным фактором осмотического давления внеклеточной среды.

Другая причина лежит в плоскости кристаллохимии. Стронций достаточно близок кальцию геохимически, поэтому в арагоните этот элемент является основной изоморфной примесью, а в биогенном кальците уступает в этом отношении лишь магнию. Натрий, в отличие от кальция, является одновалентным ионом, поэтому вопрос о его вхождении в кристаллическую структуру и механизм уравнивания зарядов при замещении кальция, в частности арагонита, остается неясным. Высказываются предположения, что баланс зарядов обеспечивается вхождением в структуру иона бикарбоната (Land, Hoops, 1973), анионными вакансиями и интерстиционными замещениями (White, 1977; Карбонаты..., 1987). Очевидно, что в любом случае присутствие строн-

ция в кристаллической структуре арагонита и кальцита с энергетических позиций более предпочтительно, чем вхождение в нее натрия.

Из сказанного очевидно, что Na и Sr, являясь важными биоэлементами, выполняют в обменных процессах моллюсков различные функции. Поэтому связь их содержания в скелетном веществе моллюсков с соленостью вод обитания реализуются по-разному.

Осмотические адаптации моллюсков и их роль в регулировании химического состава раковин

Большинство жителей морских вод, в том числе и моллюски, являются осмоконформаторами, то есть тоничность их внутренней среды приблизительно соответствует тоничности окружающих вод. В полной мере это справедливо для стеногалинных форм. Осмотическое давление внутренней среды этих организмов практически всегда равно осмотическому давлению окружения, возникающие несоответствия регулируются механизмами внутриклеточной изоосмотии (Prosser, 1973). В случае значительного повышения или понижения солености вод стеногалинные моллюски рискуют погибнуть вследствие осмотического обезвоживания или обводнения. Эвригалинные моллюски, в отличие от стеногалинных, способны в относительно узком диапазоне солености выводить клетки из-под непосредственного влияния внешней осмотической среды, по-разному регулируя тоничность внеклеточных флюидов (Хлебович, 1974). Поэтому гемолимфа и другие жидкости тела сохраняют относительную стабильность содержания поддерживающих осмотическое давление химических элементов, в частности, Na^+ .

О возможности регулирования осмотического давления внеклеточных жидкостей морскими моллюсками существуют разные точки зрения. Большинство специалистов считают, что анизоосмотическая регуляция для них не свойственна (Бергер, 1984). Это подтверждается оценками тоничности гемолимфы и других мантийных жидкостей, согласно которым морские моллюски в водах с различной соленостью сохраняют осмотическое равновесие со средой (Segal, Dehnel, 1962; Rumsey, 1973) и не обладают механизмами активного транспорта ионов в специализированных органах. В то же время есть сведения о том, что некоторые эвригалинные моллюски способны реабсорбировать и секретировать те или иные ионы, поддерживая таким образом их постоянную концентрацию в гемолимфе. Такие примеры многочисленны,

остановимся лишь на некоторых. Так, *Mytilopsis leucophaeata* – эвригалинный вид бивальвий, живущий в диапазоне солености 5-400 мОсм, при давлении менее 70 мОсм содержат гиперосмотическую гемолимфу, выше этого уровня является ионным и осмотическим конформером (Deaton et al., 1989). По данным В. Я. Бергера (1986) у *Littorina littorea* из Балтийского моря осмотическое выравнивание со средой отмечено при солености выше 5 ‰, а у тех же моллюсков из Белого моря – при солености 12-14 ‰. У трех видов гастропод из рода *Turricaspiia* в соленостном диапазоне 0-8 ‰ наблюдается резко выраженная гипертония – кривая (рис. 6.9), характеризующая осморегуляцию, располагаемая значительно выше линии изоосмии (Алексенко и др., 1989).

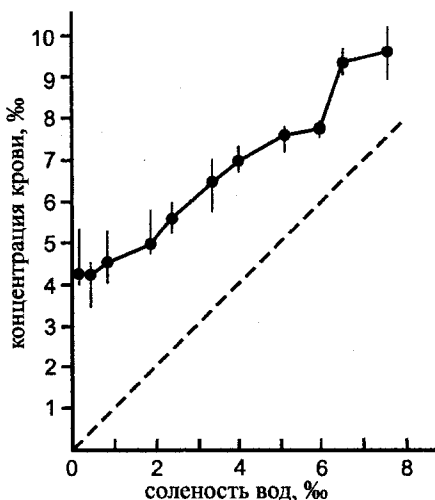
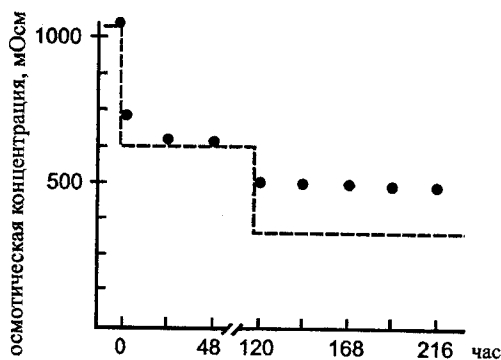


Рис. 6.9. Регуляция тоничности крови моллюском *Turricaspiia azovica* в воде различной солености; вертикальными линиями показан диапазон содержания; штрих-пунктиром – линия изоосмии; по Т. Л. Алексенко и др. (1989)

Существует еще один эффективный механизм регулирования осмотического давления мантийных жидкостей, основанный на способности моллюска изолироваться от внешней среды (факультативная псевдоосморегуляция). В результате такой изоляции мантийная полость герметизируется, обмен водой и солями с внешней средой приостанавливается, благодаря чему тоничность и ионный состав мантийных жидкостей на какое-то время сохраняются постоянными (Бергер, 1986). Разные виды моллюсков обладают способностью к факультативной псевдоосморегуляции в неодинаковой мере, более других устойчивы к опреснению литоральные бивальвии, например, *Mya arenaria*, *Mytilus edulis* (рис. 6.10), *Macoma baltica* и др. Изоляция моллюска в ответ на изме-

нение солености является весьма чувствительной реакцией. По некоторым данным (Little, 1981) моллюски могут компенсировать уменьшение солености порядка 10–26 % исходной величины.

У многих видов эвригалинных моллюсков способность к осморегуляции проявляется при приближении солености вод обитания к критическому уровню 5–8 ‰ (Хлебович, 1974). Но существуют и другие диапазоны солености морских бассейнов, непреодолимые для тех или иных гидробионтов. В.В. Хлебович (1989) наравне с уже упомянутым диапазоном, который он называет α -хорогалинной зоной, выделяет β -хорогалинную зону с соленостью вод 22–26 ‰. По другим данным (Книпович, 1938) значительные изменения в составе морской фауны происходят и при солености 17–18 ‰. Кроме этого, необходимо помнить о



*Рис. 6.10. Изменение осмотической концентрации гемолимфы *Mytilus edulis* при адаптации моллюсков к пониженной солености; штрих-пунктирной линией показано изменение осмотической концентрации внешней среды. По Р. Джилесу (Gilles, 1972)*

том, что в континентальных минерализованных водоемах, а также в лиманах и эстуариях уровни критической солености могут смещаться в результате изменений солевого состава вод. Так, установлено (Аладин, 1989), что критический характер биологического действия каспийской воды приходится на диапазон соленостей от 7 до 11 ‰, а аральской — на диапазон соленостей от 8 до 13 ‰. Итак, регулирование осмотических жидкостей моллюсками как за счет анизоосмотии, так и факультативной псевдорегуляции возможно не только на границе пресных и миксогалинных вод (5–8 ‰), но и в водах миксогалинной зоны на различных уровнях.

Из сказанного можно предположить, что моллюски, относящиеся к стеногалинной и эвригалинной группам, имеют различные механизмы отражения условий среды в своих внеклеточных жидкостях и, как следствие, в раковинном веществе, которое образуется за счет одной из этих жидкостей. У стеногалинных мол-

люсков состав экстрацеллюлярной жидкости изменяется грубо синхронно с колебаниями солености вод обитания и отражает вариации содержания Na и Sr — химических элементов, которые, с одной стороны, распространены в морских водах, а с другой, активно накапливаются в раковинах. Очевидно, поэтому концентрация натрия и стронция в раковинах моллюсков информирует о солености водной среды наиболее эффективно (Васильев, 2003). Состав экстрацеллюлярной жидкости эвригалинных видов в целом также отражает соотношение наиболее важных ионов в среде, но эта связь еще более грубая, чем в случае со стеногалинными формами, так как при опреснении они способны в определенном диапазоне различными способами регулировать осмотическое давление своих внеклеточных жидкостей независимо от солености внешних вод.

Многие эвригалинные моллюски гипертоничны в опресненной морской воде, вероятно, некоторые моллюски способны регулировать тоничность мантийных жидкостей и в гипергалинных водах с соленостью свыше 40–45 ‰. По крайней мере об этом можно судить из данных В. Я. Бергера (1986), которые приведены на рис. 6.11. Моллюски *Hydrobia ulvae* из Белого моря после изоляции достаточно быстро переходят к нормальному функционированию, если условия среды пригодны для этого. Это хорошо фиксируется по времени открывания раковины, которое увеличивается

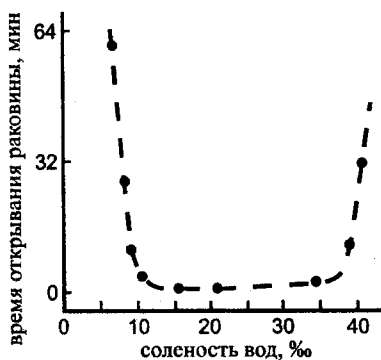


Рис. 6.11. Изменение времени открывания раковины моллюсками *Hydrobia ulvae* из Белого моря в зависимости от солености вод обитания.

По В.Я. Бергеру (1986)

по мере отклонения солености от нормы. Очевидно, что этот показатель постоянен и минимален для диапазона толерантности вида (12–35 ‰) и резко увеличивается как при повышении, так и при понижении солености за пределами этого диапазона.

О том же свидетельствуют и проведенные нами оценки химического состава раковин *Cardium edule* из Черного и Азовского морей, а также их лиманов (Сиваш, Молочный и Утлюкский лиманы).

Моллюски, раковины которых изучены, обитали в водах с соленостью от 7 до 44,5 ‰. Содержание в раковинах Na и Sr определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

На основании проведенных исследований установлено, что содержание натрия в раковинах *C. edule* обнаруживает прямую зависимость от солености вод обитания лишь в довольно узком диапазоне солености от 12 до 17 ‰ (рис. 6.12). Раковины моллюсков из вод с соленостью 6,5–8 ‰ (устье р. Молочной) характеризуются более высоким содержанием Na (4000–5000 мкг/г) по сравнению с раковинами из открытой части Азовского моря и несколько меньшим по сравнению с раковинами из Каркинитского залива Черного моря. Примерно такие же значения отмечаются и для заведомо осолоненных вод Молочного лимана и Сиваша (соленость вод во время опробования – 40–44,5 ‰).

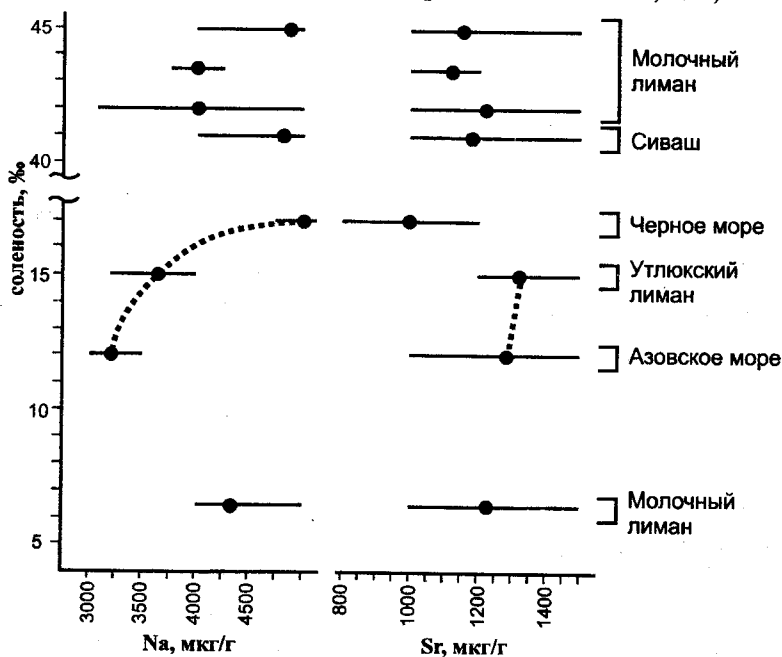


Рис. 6.12. Содержание натрия и стронция в раковинах *Cardium edule* из Азово-Черноморского бассейна, обитающих в водах с различной соленостью; кружками показаны средние значения, горизонтальными линиями - диапазон содержания, штрих-пунктиром - диапазон, в котором содержание микроэлементов значимо связано с соленостью вод

Кардииды, как и большинство морских моллюсков, являются осмокомформаторами, способными, в то же время, в определенном диапазоне солености регулировать тоничность своей внутренней среды. По-видимому, в водах с соленостью от 12 до 17 ‰ моллюск справляется с разницей осмотического давления благодаря внутриклеточной изоосмотии, а за пределами этого соленостного диапазона вынужден прибегать к регулированию тоничности своих внеклеточных жидкостей, вероятно, за счет временной изоляции организма от внешней среды.

Таким образом, в условиях пониженной и повышенной солености вод обитания тоничность гемолимфы и, как следствие, экстрапаллиальной жидкости *C. edule* будет отличаться от тоничности внешней среды, и сохраняться примерно на одном уровне. В водах с пониженной соленостью осуществляется гипертоническая осморегуляция, а в соленых водах — гипотоническая. Поэтому, характер накопления в раковине натрия — одного из основных факторов осмотического давления внеклеточной среды, в этих условиях будет отражать не соленость вод обитания, а отрегулированную тоничность экстрапаллиальной жидкости.

Влияние осмотического фактора в распределении Na и Sr обнаруживается и для ископаемых моллюсков, в частности для раковин моллюсков из среднемиоценовых морских бассейнов Вольно-Подольской плиты (Борисенко, Васильев, 1990). Из довольно широкого круга изученных моллюсков только стеногаulinные формы показали себя как индикаторы солености вод. На рис. 6.13 приведено распределение натрия и стронция в раковинах четырех весьма распространенных в позднебаденском бассейне видов бивальвий (каждое значение получено путем усреднения по 5–8 пробам). Рассматриваемый фрагмент среднемиоценового разреза формировался на фоне субдукционного этапа развития активной окраины континента, которая располагалась западнее в Карпатском регионе (Васильев, 2002a). Орогенические события периодически ограничивали связь среднемиоценового водоема с открытым морем и, как следствие вызывали некоторое понижение солености вод за счет притока пресных речных вод с севера. В неорогенические фазы соленость вновь возрастала и достигала, вероятно, 30 ‰.

С этой схемой в полной мере согласуется распределение Na и Sr в раковинах *Glycymeris pilosa deshayesi* — выделяются отчетливые пики концентрации этих элементов, которые приходятся на слои 7–8, 10 и 12 (см. рис. 6.13), тогда как на фоне орогенеза формировались слои 5, 9 и 11 (Васильев, 1997). Распределение

Na и Sr в раковинах трех других видов либо вовсе не отражает режим солености бассейна (*Venus multilamella*), либо проявляют свойства индикаторов солености в отдельных эпизодах (*Callista chione*, *Linga collumbella*). Представители рода *Glycymeris* рассматриваются как стеногалинные формы, которые развиваются в водах с несколько пониженной по сравнению с океанической соленостью (История неогеновых..., 1986). Многие современные *Venerinae*, *Callistinae* и *Lucinidae* являются эвригалинными формами, так представители *Venus* могут выдерживать понижение солености до 20–10 ‰, а представители *Lucina* – до 18 ‰ и более (Справочник по..., 1966).

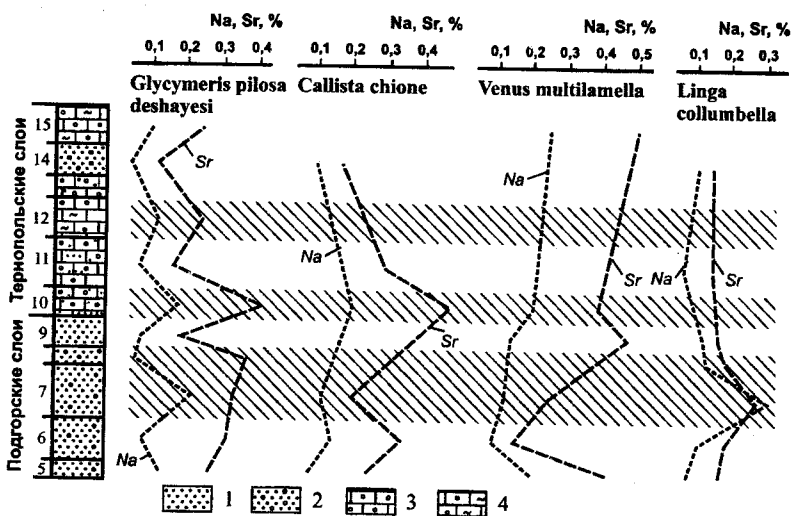


Рис. 6.13. Содержание натрия и стронция в раковинах бивалиев из среднего миоцена Вольно-Подольи (запад Хмельницкой обл.); 1 - песок; 2 - песок с желваками литотамний; 3 - литотамниевые известняки; 4 - мергель с литотамниями; косой штриховкой показаны интервалы, формировавшиеся предположительно на фоне орогенеза

Высказанные предположения подтверждаются результатами исследований других авторов. Так, положительные корреляции солености вод обитания и содержания стронция в раковинах получены Э.Г.-М. Алиевой (1986) для дидакн, которые обитают в водах довольно узкого солевого диапазона – 10–15 ‰, Дж. О. Моррисон и У. Брэндом (1988), изучавшими головоногих моллюсков. Этим же можно объяснить неудачи с использованием в качестве индикаторов палеосолености валовых форм натрия и

стронция в раковинах представителей эвригалинных родов *Crassostrea* (Rucker, Valentine, 1961), *Mytilus* (Dodd, 1966) и *Cardium* (Hallam, Price, 1968), которые обитают в водах широкого диапазона солености.

Особенности биогеохимической индикации солености миксогалинных вод

В большинстве случаев, упоминая об опреснении морских вод, мы подразумеваем их простое разбавление. Важнейшей особенностью химического состава воды океанов и свободно сообщаемых с ними морей является постоянство соотношений между ионами. Действительно, при высоких значениях солености состав пресных вод, разбавляющих морские воды, особого значения не имеет.

Положение меняется в миксогалинных (солонатоводных) аквасистемах, когда приток пресных вод по объему приближается или даже превосходит количество морских вод. Среднее содержание растворенных микроэлементов в речных и морских водах в большинстве случаев резко отличается, из чего следует, что за счет обильного притока речных вод в морской бассейн воды последнего могут существенно изменить свой состав. Пожалуй, при этом наиболее существенно то, что в солонатовых водах по сравнению с морскими увеличивается относительная роль двухвалентных ионов, в первую очередь Ca^{2+} и Mg^{2+} . По-видимому, различиями в соотношении ионов определяется тот факт, что целый ряд морских видов, в том числе и головоногие моллюски, проникающие в Балтийское море, отсутствуют в Черном, хотя по солености эти бассейны сходны.

Дисбаланс солей в солонатоводных аквасистемах может возникать при различных значениях солености в зависимости от состава разбавляющих вод. В Балтийском море разбавление происходит за счет притока ультрапресных талых вод, благодаря чему соотношение ионов, свойственное морским водам, сохраняется при достаточно низких значениях солености. Обычно заметные изменения в пропорциях солей начинают фиксироваться гидробионтами для вод с соленостью ниже 15 ‰. А соленость 5–8 ‰ рассматриваются как критическая для морских и пресноводных организмов (Хлебович, 1974), что связывается с резким изменением отношения $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ в водах.

Можно предположить, что изменение соотношения одновалентных и двухвалентных ионов в водах обуславливает перестройку работы механизмов осмотической и ионной регуляции

моллюсков. Это, в свою очередь, предопределяет изменения в составе мантийных флюидов моллюска, и, в конечном итоге, раковины. В нашем случае особое значение играет роль таких изменений в аккумуляции в раковине натрия и стронция.

При значительном опреснении вод за счет активизации речного стока содержание натрия в водах существенно меняется, из-за чего моллюск вынужден для регулирования осмотического давления в гемолимфе более «экономно» расходовать Na на другие нужды, в том числе и для биоминерализации. Стронций в этой ситуации не является дефицитным элементом, поэтому его накопление не только не уменьшается, но даже активизируется, возможно, с целью компенсации недостатка натрия. Предположение о возможности такого регулирования высказывал, опираясь на результаты изучения раковин ископаемых цефалопод, У. Брэнд (Brand, 1987).

Стронций и натрий, как и еще несколько химических элементов, рассматриваются в качестве консервативных компонентов морских вод (Корж, 1991), т. е. их соотношение при разбавлении остается величиной постоянной. В полуизолированных морях с ограниченной связью с океаном в условиях аридного климата и в изолированных бассейнах с пониженной соленостью континентального типа соотношение «бывших консервативных» элементов меняются. Особенно это характерно для изолированных или почти изолированных водоемов, таких как Каспийское и Аральское моря, лиманы Черного и Азовского морей, самого Азовского моря и т. п. В ряду вод океаническая — каспийская — аральская значительно падает концентрация катионов натрия и анионов хлора, в то время как столь же заметно возрастает концентрация катионов кальция и анионов сульфатов и гидрокарбонатов (Аладин, 1989).

Показательно соотношение Sr и Na в раковинах кардиид из Черного и Азовского морей. Содержание стронция в черноморских раковинах значительно ниже, чем в раковинах из мелководного и более опресненного Азовского моря и его лиманов (рис. 6.11). Отношения Sr^{2+}/Cl^- в водах Черного моря в среднем составляет $30,4 \cdot 10^{-4}$, в азовских водах этот показатель несколько выше — $33,2 \cdot 10^{-4}$, и еще выше в лиманах — $61,8 \cdot 10^{-4}$ (Рентгенометрические..., 1988). Как видно из рис. 6.14, для Черного моря какой-либо зависимости содержания стронция ни от солености вод, ни от глубины нет.

Отмеченный эффект довольно контрастно проявлен для сарматской фауны юга Украины. Эвксино-Каспийский водоем сар-

матского бассейна развивался в условиях прогрессирующего опреснения из-за ограничения, а затем и потери связи с океаном Тетис (Стратиграфия и..., 1986). В раннесарматском бассейне за счет активного речного стока с севера соленость вод понижалась до 14-15 ‰, что вызвало обеднение всех групп организмов, в том числе и моллюсков, из которых сохранились лишь некоторые эвриталинные формы. В среднем сармате ситуация еще больше обострилась, соленость вод по палеоэкологическим данным оценивается как ниже 15 ‰, а местами и до 4-5 ‰ (История неогеновых..., 1986). На

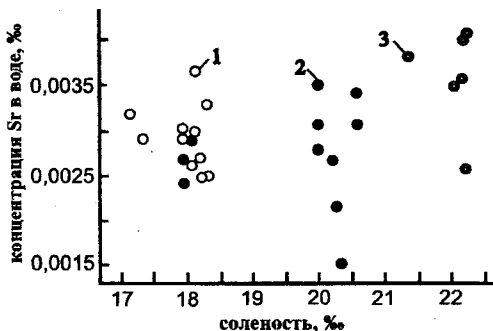


Рис. 6.14. Зависимость концентрации стронция в водах Черного моря от солености вод: 1 - на глубине 0-0,5 м; 2 - 60-118 м; 3 - 1520-2130 м. Построено по данным А. И. Рябикина и др. (Рентгено-радиометрический..., 1988)

этом фоне активизировалось видообразование у моллюсков и других групп организмов, появилось большое число новых эндемичных и специфичных видов. Можно предположить, что одной из причин всплеска видообразования явилось изменение солевого состава вод. На рис. 6.15 показано распределение натрия и стронция в раковинах бивальвий из нижне- и среднесарматских отложений на юге Украинского щита. В нижнем сармате концентрации Na и Sr в раковинах *Donax dentiger* изменяются по разрезу почти синхронно, отражая связанные с орогенезом эпизоды повышения и понижения солености. Коэффициент корреляции Пирсона для пары Na-Sr ($r=0,53$ при $n=55$) подтверждает значимую положительную связь этих элементов для уровня вероятности 0,95. В среднесарматском разрезе значения содержания Na и Sr в раковинах *Mactra vitaliana* какой-либо связи друг с другом не обнаруживают. Более высокое содержание натрия в раковинах из более опресненного среднесарматского бассейна по сравнению с раннесарматскими объясняется таксономическими различиями двух исследованных видов — *Donax dentiger* и *Mactra vitaliana*.

Многие исследователи отмечают, что уровень содержания стронция в арагонитовых и кальцитовых раковинах бивальвий отражает содержание этого элемента в воде (Waskowiak, 1962; Ingram et al., 1998). В нормально морских водах концентрация консервативного стронция при опреснении уменьшается в целом синхронно изменению содержания натрия и солености, а в сильно опресненных (соленость <math><15\text{‰}</math>) миксогалинных водах эта синхронность нарушается, вследствие чего информативность этого элемента как показателя солености вод обитания становится нулевой.

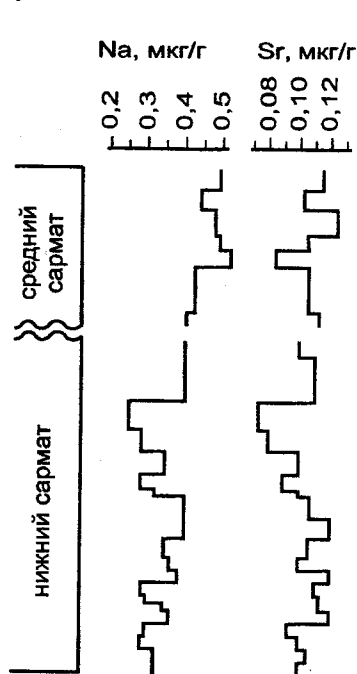


Рис. 6.15. Распределение натрия и стронция в арагонитовых раковинах *Donax dentiger* (нижний сармат в бассейне р. Конки) и *Macra vitaliana* (средний сармат в бассейне р. Ингулец)

По-видимому, У. Брэнд (Brand, 1984; Brand, 1987), рассматривая в качестве показателя солености древних бассейнов отношение Sr/Na в арагонитовых раковинах пенсильванских цефалопод, фиксировал не изменения режима солености, а вариации солевого состава вод при достижении критической солености. На гистограмме (рис. 6.16) хорошо видно, что упомянутое отношение начинает закономерно увеличиваться лишь для моллюсков из заметно опресненных вод и, вероятно, с изменением за счет речного стока составом солей. Это становится еще более очевидным, если учесть, что соленость бассейнов, из которых отбирались пробы, определялась на основании реконструкций, таксономические различия моллюсков не учитывались, а степень сохранности ископаемого материала, вероятно, была не одинаковой. То, насколько существенно влияет на содержание натрия и стронция в скелете таксономический фактор, видно на рис. 4.13.

Биохимические адаптации моллюсков в связи с температурным режимом вод обитания

Наиболее перспективное направление современной палеотермометрии основано на изучении соотношения изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O в скелетных карбонатах. Изотопный «геологический термометр» был предложен американским физиком Г. Юри (Urey, 1947), показавшим, что относительное количество изотопов кислорода в карбонате, в том числе и биогенном, хотя бы частично должно зависеть от температуры окружающей среды.

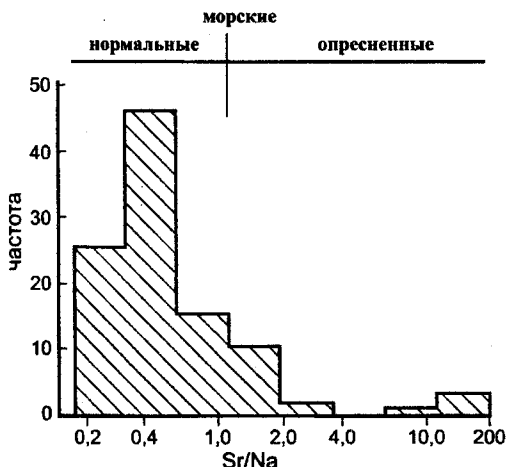


Рис. 6.16. Гистограмма Sr/Na соотношений в раковинах цефалопод из пенсильвания Северной Америки и о. Фиджи в зависимости от солености вод обитания; по У. Брэндю (Brand, 1987)

В процессе биогенного осаждения CaCO_3 наследует изотопы кислорода в соответствии с их соотношением в воде (рис. 6.17). Кислород образовавшихся арагонита или кальцита практически не обменивается с кислородом воды, благодаря чему сохраняется приобретенный изотопный состав. В воде разделение изотопов кислорода происходит в процессе смены агрегатного состояния воды и определяется влиянием температуры и давления. В основе этого разделения лежит различие упругости пара двух разновидностей воды H_2^{16}O и H_2^{18}O (Тейс, Найдин, 1973). Интенсивнее испаряются молекулы воды с легким изотопом кислорода, а H_2^{18}O преимущественно остается в жидком состоянии. Благодаря такой дифференциации воды океана в процессе испарения обогащаются «тяжелой» водой. Таким образом, океанические воды полярных и приполярных широт, образовавшиеся за счет таяния

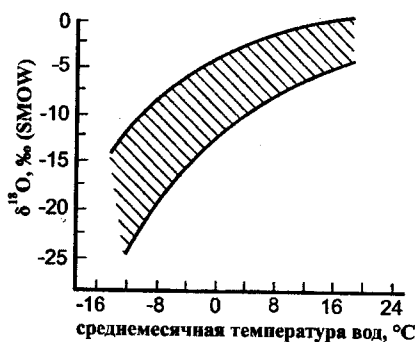


Рис. 6.17. Зависимость $\delta^{18}\text{O}$ в среде седиментации от среднемесячной температуры; по Т. Ф. Андерсону и М. Артуру (Anderson, Arthur, 1983)

льдов, обеднены ^{18}O , а воды приэкваториальных районов, где господствует испарение, наоборот, обогащены этим изотопом (Epstein et al., 1953).

Несмотря на сложности, связанные с диагенетическим перераспределением изотопов кислорода, специфичностью состава вод, влиянием биологических факторов, этот метод получил распространение и широко используется в настоящее время (Hong et al., 1995; Stecher et al.,

1996; Rahimpour-Bonab et al., 1997; Veizer et al., 1999; Tripathi et al., 2001 и др.). Особенно велико значение изотопной палеотермометрии для климатостратиграфического расчленения морских разрезов верхнего плиоцена и четвертичной системы. Разработанная для этого возраста изотопно-кислородная шкала является достаточно надежным эталоном для сопоставления разнофациальных разрезов (Epstein et al., 1953; Emiliani, 1955).

Из микроэлементов скелетного вещества роль индикаторов температуры вод обитания отводится магнию и стронцию. Одно из первых упоминаний о связи содержания химических элементов в скелетах беспозвоночных с температурой принадлежит Е. В. Кларку и В. К. Вилеру (Clarke, Wheeler, 1917) которые отметили возрастание содержания магния в современных биогенных карбонатах при движении из умеренного пояса к экватору. Позднее это подтвердили А. П. Виноградов (1932) и многие другие. К. Чейв (Chave, 1954) поставил этот фактор на второе место среди причин, контролирующих магний в скелетных карбонатах (первое место отводилось минералогии скелета). Вслед за К. Чейвом к такому выводу пришли и другие исследователи, которые изучали кайнозойские и современные бивальвии, мезозойские белемниты и другие группы моллюсков с кальцитовым скелетом. На основании этих исследований возник кальций-магниевый метод оценки палеотемператур, в разработке которого участвовали Т. С. Берлин и А. В. Хабаков (1968), Р. В. Тейс, Д. П. Найдин (1973), Н. А. Ясаманов (1973) и др.

Эти и другие исследования показали, «...что почти нет сомнений в том, что определенная зависимость содержания магния и температуры воды имеется, однако во многих случаях она оказывается сложной» (Краснов, Позднякова, 1982, с. 17). В частности, В. Н. Золотарев (1974) нашел, что в условиях одного и того же температурного режима значения Ca/Mg индекса для различных видов даже родственных моллюсков (например, *Patinopecten yessoensis* и *Swiftopecten swifti*) заметно отличаются. Такого же мнения придерживались О. Пилки и Дж. Говер (Pilkey, Hower, 1960), которые предостерегали от прямолинейных оценок, отмечая, что зависимость содержания магния и температуры вод имеет различные тенденции для отдельных видов. Другим препятствием для Ca-Mg палеотермометрии стали хорошо выраженные вариации содержания магния в раковинах из-за различных темпов ее роста в онтогенезе (Moberly, 1968) – на более поздних стадиях онтогенеза моллюсков происходит уменьшение примеси магния из-за замедления темпов роста.

С температурными вариациями вод обитания связывается и концентрация в раковинах стронция, но разные авторы расходятся во мнении относительно знака этой зависимости. Отмечается, что в кальцитовых скелетах устриц (Lerman, 1965) и гастропод (Lowenstam, 1963) содержание стронция растет с повышением температуры, если этому не мешают колебания концентрации этого элемента в воде. Возможности определения температурных условий по Ca-Sr отношению в раковинах пресноводных моллюсков показал Н. А. Ясаманов (1977), который отмечает, что концентрация стронция в раковинах морских организмов, по-видимому, не зависит от температурного режима. У арагонитовых раковин *Cardium* у берегов Великобритании (Hallam, Price, 1968) отмечена обратная температурная зависимость концентрации стронция. В раковинах тихоокеанских мидий связь концентрации стронция с температурой вод обитания прямая в кальцитовом внешнем слое и обратная в арагонитовом перламутровом слое. По Р. Васковиаку (Waskowiak, 1962) содержание Sr в карбонатных скелетах вообще не зависит от температурного режима среды обитания.

Соотношение Mg/Ca и содержание магния, наряду с изотопно-кислородными данными, часто используются для оценок температуры вод мезозойских и кайнозойских бассейнов (Rathburn, De Deckker, 1997; Ingram et al., 1998; Putten et al., 1999; Anadyn et al., 2002; Martin et al., 2002 и др.).

Исходя из приведенного обзора видно, что из широкого спектра химических элементов скелетов лишь магний и строн-

ций, а также соотношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ реагируют на изменения температуры вод обитания, причем для стронция температурная зависимость не очевидна. Изотопный метод достаточно строго обоснован теоретически, тогда как обоснование связи магнезиальности скелетных карбонатов с температурой вод обитания практически отсутствует (Барсков, 1988, Борисенко, 2001).

Как свидетельствуют экспериментальные данные (Карбонаты..., 1987), примесь Mg^{2+} в хемогенном кальците зависит от величины отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в исходном растворе; эта зависимость осложняется температурой среды, с понижением которой отношение Mg/Ca в твердой фазе уменьшается даже при сохранении постоянного отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в растворе (Chilingar, 1962; Kitano, Kanamori, 1966). Отсюда очевидно, что в морских обстановках при постоянном соотношении магния и кальция состав магнезиального кальцита в значительной мере определяется температурой. По-видимому, эта закономерность справедлива не только для хемогенных цементов, но и для скелетов организмов, которые формируют биогенный кальцит в ионном равновесии с окружающей водой. Не случайно наиболее яркие примеры зависимости магнезиальности биогенных кальцитов от температуры приводились для минеральных образований красных водорослей, фораминифер, кишечнополостных, морских ежей, морских лилий, т. е. организмов, занимающих невысокие филогенетические уровни и обладающих примитивным механизмом биоминерализации, которая мало отличается от хемогенного осаждения карбоната кальция. Эти организмы формируют свои скелеты из высокомагнезиального кальцита, примерно такого же, какой образуется при хемогенной садке в подобных условиях. У моллюсков и других достаточно высокоорганизованных организмов секреция скелета происходит из внемантийного флюида неравновесно с морской водой, поэтому карбонаты их раковин сложены низкомагнезиальным кальцитом или арагонитом. В этом случае не вызывает сомнений участие биологического фракционирования, которое нарушает исходное соотношение химических элементов. Как объяснить, исходя лишь из хемогенных причин температурной зависимости магнезиальности, формирование в одном биоценозе бентосных фораминифер и бивальвий с содержанием MgCO_3 в кальците 10-15 % и 1,5 % соответственно?

Вместе с тем, данные о тесной связи магнезиальности раковин моллюсков с температурой вод обитания многочисленны и не вызывают сомнений. Учитывая, что температура вод обитания играет важную роль в обменных процессах гидробионтов, можно

предположить, что связь содержания магния в скелете моллюсков и температуры вод обитания — это лишь конечные звенья довольно длинной цепочки биологических процессов.

Детальные исследования сезонного распределения магния в кальците раковин *Mytilus edulis* показывают (Putten et al., 2000), что этот микроэлемент характеризуется широким максимумом весной, корреляция содержания этого элемента с температурой также фиксируется только весной, после весеннего фитопланктонного всплеска она резко обрывается. Обстоятельная работа Е. В. Краснова и Л. А. Поздняковой (1982), посвященная изучению температурной зависимости концентрации магния в скелетах бивальвий и морских ежей, также указывает на сложную зависимость этих показателей. В частности для двустворки *Swiftopecten swifii* (рис. 6.18) годовой цикл магниальности кальцита может иметь и один и два максимума, существенно сказываются на содержании Mg возрастные изменения.



Рис. 6.18. Изменение содержания магния в последовательных слоях роста раковины *Swiftopecten swifii*; по Е. В. Краснову и Л. А. Поздняковой (1982)

В этой же работе указывается на возможность связи температурного эффекта в накоплении Mg в раковинах с ферментными системами важнейших обменных реакций моллюсков. Такое предположение было сделано, исходя из того, что сродство магния с ферментами теснее, чем у каких-либо других металлов. К сожалению, дальнейшее развитие эта идея не получила.

Как известно, биохимические адаптации организмов к условиям обитания приобретают особое значение в тех случаях, когда организм не способен избежать стрессовых ситуаций благодаря использованию других форм адаптации. Это относится к неподвижным или малоподвижным беспозвоночным, подвергающимся резким перепадам различных факторов внешней среды, в том числе и температуры вод. Таким образом, у моллюсков, обитающих в водах с

контрастным температурным режимом, в разное время года процессы ферментного регулирования обменных реакций могут отличаться. В то же время, у родственных организмов, живущих в различных относительно стабильных условиях, преобладает такой режим ферментного регулирования, который более приемлем в этих условиях, и который вырабатывается в процессе эволюционного развития организма.

Учитывая ощутимые колебания в содержании магния в скелетах моллюсков, связываемые с температурой, следует ориентироваться на вероятные перераспределения этого химического элемента в ходе наиболее масштабных метаболических процессов. К таким процессам, безусловно, относится глюконеогенез, в рамках которого из неуглеводных предшественников синтезируется глюкоза. Из глюкозы осуществляется синтез гликогена, который запасается моллюском для обеспечения гаметогенеза и других жизненно важных процессов (Юровицкий и др., 1976). Синтез глюкозы в тканях животных протекает при высоком энергетическом заряде, ключевым ферментом глюконеогенеза является фруктозоdifосфатаза (ФДФаза). Установлено, что кинетические свойства ФДФазы пойкилотермных организмов (моллюсков, ракообразных) отличаются многообразной регуляцией активности, связанной с температурным фактором (Bergisch, Jopson, 1974). Вместе с этим, ФДФаза моллюсков проявляет абсолютную зависимость от ионов магния (Горомосова, Шапиро,

1984), в частности для мидий максимальная активность ФДФазы наблюдается при насыщении тканей Mg^{2+} в пределах 15–18 ммоль (рис. 6.19). Очевидна связь между активностью ключевого фермента глюконеогенеза и количеством магния в тканях моллюска.

Несмотря на то, что существует сезонная динамика глюконеогенеза, потребность в ФДФазе имеется постоянно, но активность этого фермента существенно изменяется в зависимости от температуры среды. Это наиболее актуально

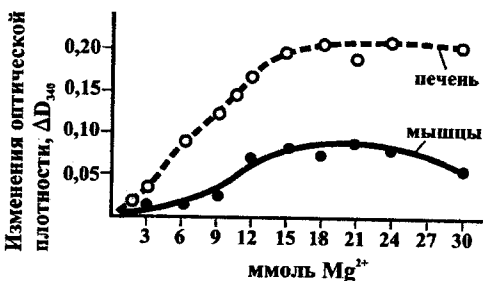


Рис. 6.19. Скорость ФДФазной реакции в печени и мышцах мидий как функция концентрации магния; по С. А. Горомосовой и А. З. Шапиро (1984)

Эта динамика глюконеогенеза, потребность в ФДФазе имеется постоянно, но активность этого фермента существенно изменяется в зависимости от температуры среды. Это наиболее актуально

именно для пойкилотермов, которым необходимо при различных температурах поддерживать сравнимую интенсивность метаболизма. Поведенческих терморегуляторных реакций в этом случае недостаточно, так как компенсация температурных влияний должна быть эффективной как при акклиматизации, так и в процессе эволюционных изменений. П. Хочачка и Дж. Сомеро (1988) рассматривают два способа компенсации температурных влияний у пойкилотермов путем биохимической адаптации: 1) изменение содержания ферментов в клетках; 2) изменение каталитической эффективности. В нашем случае имеет значение первый путь — количественный способ температурной адаптации метаболизма. Этот способ адаптации особенно важен при изменениях интенсивности обмена, направленных на компенсацию именно температурных эффектов (Benrisc, Jonson, 1974). Пойкилотермные организмы способны компенсировать влияние низкой температуры на метаболизм и тем самым поддерживать относительно постоянную скорость биохимических реакций в различное время года, а также в изменившихся климатических условиях. При изучении температурной адаптации в большинстве случаев оказывалось, что она достигается путем изменения концентрации многих ферментов, в первую очередь тех, которые лимитируют скорость определенных процессов (Ночачка et al., 1983).

Таким образом, изложенное выше позволяет наметить цепь факторов, связывающих характер накопления магния в раковинах и температурный режим вод обитания моллюсков. В периоды с оптимальными для моллюска температурными условиями активность ФДФазы, обеспечивающей глюконеогенез, достаточно высока, поэтому концентрация фермента соответственно невелика. Магний в этом случае поглощается тканями из гемолимфы также в умеренном количестве, благодаря чему значительная его часть поступает в экстрапаллиальную жидкость и утилизируется в раковине. Отсюда напрашивается вывод: в оптимальных температурных условиях магний концентрируется преимущественно в раковине моллюска. При отклонении температурного режима от оптимального продолжающийся процесс глюконеогенеза возможен лишь при условии увеличения концентрации одного из ключевых ферментов этого процесса — ФДФазы, что приводит к интенсификации поглощения мягкими тканями магния. Обычный режим распределения магния нарушается, в экстрапаллиальный флюид поступает меньшее количество этого элемента, и, как следствие, раковина характеризуется низкой магниальностью.

Описанный механизм перераспределения магния в веществе раковин вследствие биохимической адаптации моллюсков к низкой температуре, по-видимому, не единственный, но, пожалуй, наиболее очевидный.

В рамках кальций-магниевого палеотемпературного метода используют преимущественно кальцитовые скелеты беспозвоночных, что легко объяснимо высоким содержанием магния в скелетном веществе кораллов, иглокожих и некоторых других групп беспозвоночных. Биогенный кальцит, как уже упоминалось выше, обогащен магнием, по этому критерию выделяются две основные модификации этого минерала: низкомагнезиальный кальцит, который содержит — не более 4 % $MgCO_3$ и высокомагнезиальный — до 20 % $MgCO_3$ (Chave, 1954). В арагоните содержание $MgCO_3$ значительно меньше и не превышает 1 %. Тем не менее, этот факт не исключает замещение кальция магнием и в кристаллической структуре биогенного арагонита, по разным оценкам от 70 до 50 % магния в биогенных арагонитах принадлежит к изоморфной форме (Amiel et al., 1973; Dodd, 1967).

Нами проведены исследования зависимости химического состава раковин пресноводных бивальвий *Dreissena polymorpha* водоема-охладителя Южно-Украинской АЭС от температурного режима вод обитания. Результаты этой работы изложены в главе 3. В этом водоеме большая часть вод в летнее время имеет температуру, близкую к критической для жизнедеятельности гидробионтов,

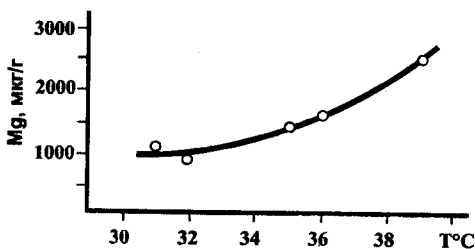


Рис. 6.20. Зависимость содержания магния в арагонитовых раковинах *Dreissena polymorpha* из водоема-охладителя Южно-Украинской АЭС от температуры вод обитания (июль-август)

наиболее высокая температура наблюдалась в месте сброса нагретых вод — 35–39°C. В таких условиях в арагонитовых раковинах дрейссены активно накапливается магний (рис. 6.20), а вот для стронция температурная зависимость не обнаружена.

Итак, учитывая, что у моллюсков и у других эволюционно продвинутых организмов биоминерализация осуществляется из экстрацеллюлярной жидкости, которая, как правило, не сообщается непосредственно с окружающей средой,

можно предположить, что связь магниальности скелетного вещества и температуры вод обитания в этом случае определяется в процессе биохимической адаптации. Ведущая роль биохимических адаптаций в регулировании зависимости магниальности раковин от температуры среды обитания моллюсков, к сожалению, заставляет отказаться от расчетов точных значений палеотемператур по Ca/Mg соотношению, но дает основание для надежных качественных оценок.

Этологическая принадлежность моллюсков как биогеохимический фактор

Моллюски представляют собой весьма разнообразную группу по образу жизни. Среди эпибионтных форм различаются прикрепленные и свободно передвигающиеся, широко развиты эндобионтные и планктонные формы. Некоторые виды могут быть в разное время года то свободно передвигающимися эпибионтами, то зарывающимися в ил эндобионтами. Известны и другие комбинации. Исходя из сказанного выше, можно ожидать, что принадлежность моллюска к той или иной этологической группе заметно скажется на химическом составе скелета.

Для оценки роли этологического фактора в формировании химического состава раковин моллюсков изучались богатые тафоценозы позднебаденского бассейна Волыно-Подоллии. В прибрежных зонах этого бассейна были довольно разнообразно представлены двустворчатые моллюски, в отдельные фазы существования бассейна их численность достигала нескольких десятков видов (Кудрин, 1976). Раковины моллюсков хорошо сохранились.

Рассмотрим две группы бивальвий, хорошо представленные в тафоценозах подгорских слоев и принадлежащие к заведомо разным этологическим типам. Первая группа — неглубоко зарывающиеся сестонофаги (*Glycymeris pilosa deshayesi* (May), *Cardita duboisi* (Desh.), *Venus multilamella* Lmk) и вторая группа — глубоко зарывающиеся сестонофаги (*Lucinoma borealis* (L.), *Linga columbella* Lmk). Как видно, эти моллюски сходны по способу питания и обладают арагонитовой раковиной, что дает основание предположить их биогеохимическую идентичность. Но в действительности это не так. На рис. 6.21 показано содержание стронция и бария в раковинном веществе представителей упомянутых видов (средние значения по 3–8 определениям), отобранных из одного слоя в двух местонахождениях (с. Варовцы на западе Хмельницкой области и с. Залесцы на севере Тернопольской области). Несмотря на разный уровень концентрации Sr и Ba в раковинах из

разных местообитаний, очевидно, что эпибионтные формы характеризуются более высоким содержанием этих элементов. Добавим, что не так контрастно, но довольно отчетливо прослеживается в раковинах неглубоко зарывающихся моллюсков еще и более высокое содержание натрия и меди.

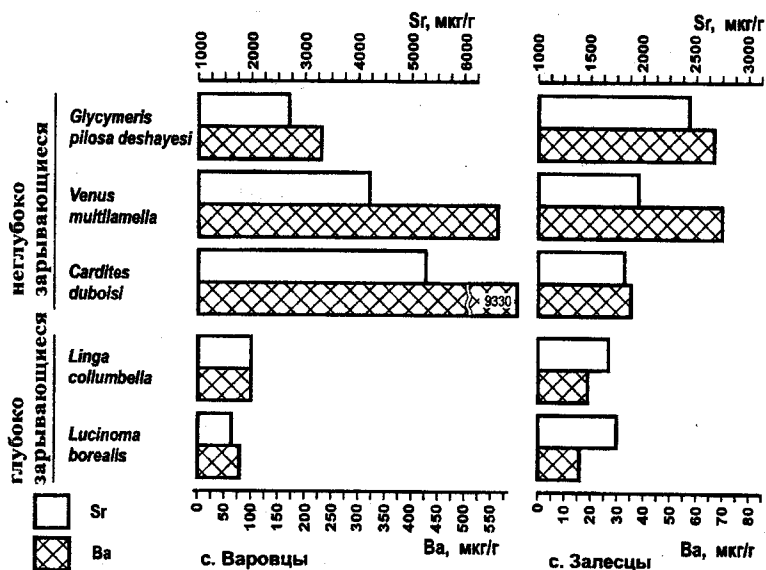


Рис. 6.21. Распределение стронция и бария в раковинах бивальвий из подгорских слоев (верхний бадений) в селах Варовцы (Хмельницкая обл.) и Залесцы (Тернопольская обл.)

По-видимому, выявленная «видовая специфичность» отражает способ жизни моллюска и, как следствие, особенности его геохимического окружения. Глицемериды не имеют сифонов, закапываются в грунт они так, чтобы на поверхности была видна лишь задняя часть раковины, в гравийном грунте они могут закапываться полностью (Ansell, Trueman, 1967). Характерной чертой кардитид также является отсутствие сифонов, вероятно, неогеновые представители *Cardites*, как и их современные родственники, зарывались неглубоко передним концом раковины в песок (История неогеновых..., 1986). Венерины обладают хорошо развитым сифоном, но, тем не менее, обычно зарываются неглубоко, предпочитают песчаные и гравийные грунты (Справочник

по..., 1966). Итак, три рассмотренных представителя разных семейств (Glycymeridae, Carditidae, Veneridae) двустворок весьма сходны по этологическому признаку. В противоположность им, представители семейства Lucinidae — *Lucinoma borealis* и *Linga columbella* типичные инфаунные виды. Они имеют лишь один выводящий сифон, вводной ток вод осуществляется по трубке, сформированной из частиц осадка, скрепленных слизью. Такая организация вводного и выводного тока воды позволяет люцинидам довольно глубоко зарываться и занимать удобную экологическую нишу, в которой конкуренция со стороны других групп бивальвий снижена (История неогеновых..., 1986).

Среди химических элементов, содержания которых в раковинах варьирует в связи с этологическими характеристиками видов, в первую очередь, выделяются Sr и Ba, а также Na и Cu. Стронций и медь однозначно относят к биогенным элементам, имеется в виду их преимущественно метаболический механизм вовлечения в скелетное вещество. Стронций — главный изоморфный заместитель кальция в биогенном арагоните, медь играет важную роль в физиологии моллюска. В отношении вхождения натрия в скелетные карбонаты в качестве изоморфной примеси единого мнения нет. Барий сходен по химическим свойствам со стронцием; сведений об изоморфизме бария в скелетных карбонатах нет, хотя крупная элементарная ячейка арагонита благоприятствует вхождению в этот минерал катионов с большими размерами, чем у кальция, т. е. Sr, Ba, Na.

Исходя из этих рассуждений, можно предположить, что отмеченная связь биогеохимических и этологических признаков во многом поддерживается адаптационными механизмами. По-видимому, в донных обстановках условия среды, в первую очередь pH, Eh, кислородный режим вод характеризуются стабильностью и раковина формируется без особых ограничений. В толще донного грунта возможны значительные отклонения некоторых условий среды от донных, направление этих отклонений довольно устойчиво: формируются более восстановительные и кислые обстановки с дефицитом кислорода. Поддержание функций скелета в этих условиях, вероятно, заставляют моллюск предпринимать дополнительные усилия для обеспечения его химической устойчивости. В результате раковина формируется из более чистого арагонита, с меньшим количеством изоморфных примесей и дефектов в структуре, которые могут влиять на растворимость арагонита. Отметим, что для инфаунных моллюсков характерно некоторое повышение содержания органического вещества, что

также можно рассматривать как реакцию на слабокислые условия среды.

Не исключено, что определенную роль в перераспределении упомянутых микроэлементов раковин играет экологический фактор непосредственно, без передаточной биологической «шестерни». Некоторая часть стронция, натрия, меди, возможно, весь барий присутствуют в раковине в качестве адсорбированных компонентов. В донных осадках за счет разложения органических веществ, приводящего к поступлению в микрообстановки CO_2 , органических кислот, щелочно-кислотные условия сдвигаются к кислому плечу. В возникшей таким образом слабокислой среде наиболее реактивные компоненты исходно негомогенной раковины удаляются. Подвижность Sr, Ba, Na и Cu в слабокислой среде общеизвестна.

Трофическая принадлежность моллюсков и химический состав раковин

Моллюски обладают широким разнообразием в отношении способов добывания пищи. По способу питания и источникам пищи они подразделяются на сестонофагов, фитофагов, детритофагов и плотоядных. Среди плотоядных, в свою очередь, различают хищников, некрофагов и паразитов. Довольно многочисленны формы, способные переходить от одного способа питания к другому со сменой источника пищи. Принадлежность к определенной трофической группе оказывает влияние на химические реакции не только в мягком теле, но и экстрацеллюлярной жидкости, ответственной за образование раковины.

На зависимость химического состава раковин моллюсков от трофической принадлежности указывали Г. Розенберг (Rosenberg, 1980) и др., в основном это касалось особенностей биоминерализации в периоды недостатка пищи. Как иллюстрацию связи химического состава скелетов и трофических адаптаций моллюска рассмотрим биогеохимические характеристики раковин гастропод из среднего миоцена Вольно-Подольи. Среди гастропод, населявших богатые биоценозы позднебаденского бассейна Вольно-Подольи отчетливо выделяются две трофические группы: 1) фитофаги, к которым относятся представители Trochidae — *Gibbula buchi* Dub. и *Oxystele orientalis* (Cossm. et Peyr.); 2) хищники и некрофаги — *Natica millepunctata* Lmk, *Conus dujardini* Desh., *Nassarius sp.* (Янакевич, 1993). Гиббулы и оксистелы питаются диатомовым обростом и цистозирой (Справочник по..., 1968), наиболее плотные популяции этих брюхоногих моллюсков расположены в поясе водорос-

лей. Конусы – активные хищники, предполагается, что они способны парализовать жертву ядом. Большинство конусов питается полихетами, другими брюхоногими, мелкой рыбой. Представители рода *Natica* нападают на двустворчатых и брюхоногих моллюсков, они просверливают раковины и высасывают мягкое тело моллюсков (Справочник по..., 1968). Насы, по данным большинства исследователей, являются трупоядными формами.

Даже из небольшого количества компонентов, которые определялись в раковинном веществе (раковины отбирались из одного слоя), можно отметить по крайней мере два химических элемента, вариации которых отражают трофическую принадлежность гастропод (рис. 6.22). Этими элементами являются натрий и барий: рост натрия свойственен фитофагам, бария – хищникам и некрофагам. Оба эти элемента довольно широко распространены как в растительных, так и животных объектах моря. Поэтому объяснение

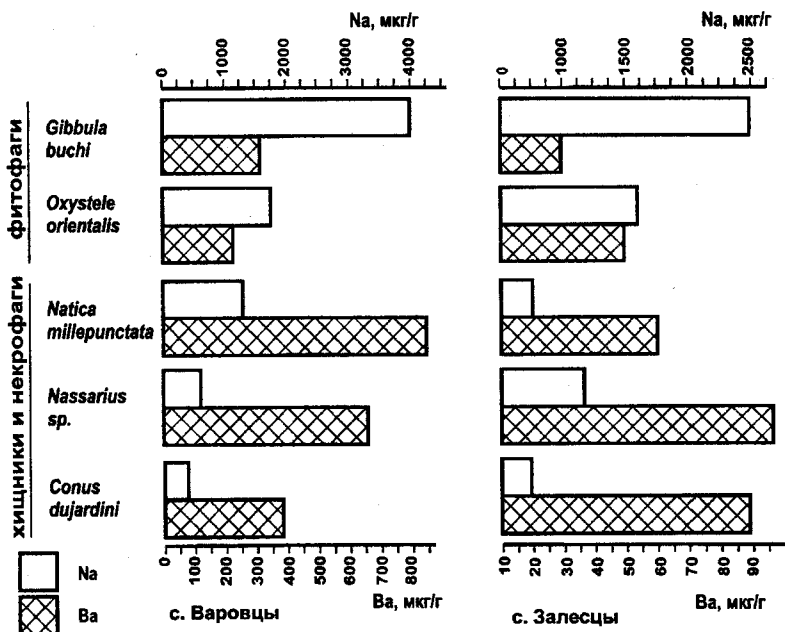


Рис. 6.22. Распределение натрия и бария в раковинах различных в трофическом отношении гастропод из подгорских слоев (верхний бадений) в селах Варовцы (Хмельницкая обл.) и Залесцы (Тернопольская обл.)

склонности одних моллюсков к накоплению в раковинах бария, а других — натрия только лишь избытком этих элементов в пищевых объектах вряд ли можно считать верным. Возможно, выявленный биогеохимический эффект обусловлен различной энергоемкостью пищи. Хищники используют в качестве пищи энергетически богатые, легко усваиваемые ткани, тогда как фитофаги — фитобентос, содержащий меньше питательных веществ.

Выделительно-аккумулятивная функция скелета у моллюсков

Раковина у моллюсков многофункциональна, она выполняет опорную, защитную и формообразующую функции (Палеонтология. Палеоэкология..., 1995). Результаты биогеохимических исследований позволяют говорить, по крайней мере, еще об одной функции, присущей скелету моллюсков, — выделительно-аккумулятивной.

Существует точка зрения, что первичной причиной минерализации была необходимость регуляции организмом уровня содержания кальция в клетке — кальций выводился за пределы цитоплазмы (Lowenstam, 1981). Можно предположить, что по мере эволюционного развития организмы приобрели способность выводить в скелет вместе с кальцием и другие токсичные и безразличные для организма элементы.

В фоновых условиях соотношение концентраций химических элементов в мягких тканях и раковине изменяется в зависимости от условий обитания, онтогенетической стадии и др. Иногда в раковинах содержание ряда металлов выше, чем в мягких тканях, но в большинстве случаев порядок значений примерно одинаков. Вместе с тем, уже в этих условиях из гемолимфы в экстрапаллиальную жидкость, а затем в раковину выводятся излишки химических элементов, которые выполняют важные функции в обменных реакциях моллюска. В первую очередь это касается Na^+ , являющегося, наравне с Cl^- , ключевым ионом осморегуляции. У пресноводных моллюсков, поддерживающих гиперосмотическое состояние своих внутримантийных жидкостей, содержание натрия в карбонате раковин в нормальных для вида условиях довольно высокое — первые десятые процента. Другим химическим элементом, который активно выносятся в раковину, является медь, выполняющая важную функцию в системе кровообращения. Ее содержание в скелетном веществе бивальвий и гастропод в среднем составляет 1,0–3,0 мкг/г.

Кристаллохимическая роль натрия и меди не ясна, скорее всего, эти элементы не принимают сколько-нибудь значимого участия в кристаллической структуре биогенного арагонита и кальцита. Скорее всего, они размещаются как интерстиционные примеси между плоскостями структуры, занимают вакантные позиции решетки, обусловленные дефектами кристаллической структуры, а также адсорбируются благодаря остаточным зарядам ионов (Фейцлер, 1987). Отсюда можно сделать вывод о том, что с энергетических позиций выведение натрия и меди в скелетное вещество моллюску, по крайней мере, не полезно; ни защитная, ни опорная функция скелета таким образом не усиливаются. Значит, это вынужденная мера, вероятно, генетически детерминированная.

Скелет у моллюска – это наиболее консервативная его часть, поэтому можно предположить, что излишки химических элементов, не затребованные в обменных реакциях организма, просто утилизируются. Но, по крайней мере, для некоторых групп моллюсков это не совсем так. Как показали результаты исследований И. О. Алякринской (1992, 2000), беломорские *Mytilus edulis* в условиях опреснения частично растворяют внутреннюю поверхность своей раковины, о чем свидетельствуют темные и светлые точки и пятна растворения, хорошо различимые на этой поверхности. Можно предположить, что в процессе такого растворения в первую очередь удаляются наименее устойчивые формы – интерстиционные примеси, участки микроструктурных дефектов, адсорбированные ионы. Таким образом, у моллюска, подвергающегося опреснению и испытывающего проблемы с поддержанием осмотического давления, имеется дополнительный механизм (наряду с анизоосмотической регуляцией и герметизацией раковины), позволяющий поддерживать ионный баланс в системе экстрапаллиальная жидкость – гемолимфа.

В экстремальных условиях содержание натрия в раковинах пресноводных моллюсков закономерно снижается, детали этого эффекта рассмотрены в главе 4. По-видимому, загрязнение вод обитания, ухудшение их аэрации нарушают ритмичность осморегуляторного механизма, вследствие чего избытка натрия, который отвечает за поддержание осмотического давления в крови и других полостных жидкостях, уже нет. Также он может извлекаться при частичном растворении внутреннего слоя раковины в периоды, когда моллюск герметизируется и не имеет возможности пополнять запасы натрия и других ионов, необходимых для поддержания гиперосмии мантийных жидкостей, из вод обитания. То же отмечается и для меди, но в этом случае эффект снижения

концентрации характерен только для тех ситуаций, когда в составе загрязняющих веществ медь отсутствует; в водах обитания, обогащенных медью, она накапливается как любой другой металл.

В скелетном веществе моллюсков, обитающих в загрязненных водах, избыточно аккумулируются химические элементы загрязняющего комплекса. Содержание металлов, которые относятся к категории токсичных и особо токсичных, могут в веществе раковины достигать двух-трехкратного превышения по сравнению с фоновыми обстановками. В частности, в зоне промышленного загрязнения вод р. Северский Донец в раковинах *Unio tumidus* для Ni отмечено трехкратное превышение концентрации над фоном; заметно выше фонового содержание в раковинах Pb, V, Cr и других металлов (Васильев, Добрачева, 1998). По данным Л. Гао и др. (Guo et al, 2002), проводивших эксперименты с устрицами, более 80 % железа, 75 % кобальта и 60 % кадмия, поглощенных из загрязненных вод обитания, приходится на раковину, и лишь для цинка установлено одинаковое содержание в мягких тканях и скелете. Сравнение уровня свинца в мягкой ткани и раковине *Crassostrea gigas* позволило М. Дж. Альмейде с соавторами (Almeida et al., 1998) заключить, что существует регуляторный механизм, который поставляет излишек свинца из мантии в раковину.

В зоне активных гидротерм, условия которых также можно рассматривать как экстремальные, в скелетах организмов содержание Fe, Cu, Mn, Pb, Mo, значительно выше, чем в мягких тканях. В трубках вестиментифер в рифтовой зоне хребта Хуан-де-Фука (Тихий океан) содержание меди достигает 140 мкг/г при концентрации в мягких тканях 4,2 мкг/г, 4–6-кратное превышение отмечается для железа, марганца, свинца (Лейн и др., 1991).

Учитывая сказанное выше, можно предположить, что выведение из гемолимфы в скелетное вещество безразличных и токсичных для организма химических элементов является одним из механизмов очистки жизненно важных органов в экстремальных ситуациях, когда основная выделительная система с этой функцией не справляется или по каким-либо причинам не работает. Кроме этого, скелет используется и как хранилище для резервного запаса биологически важных химических элементов (Na, Cu), в которых может возникнуть потребность при сокращении сообщения с окружением. Этот запас аккумулируется в раковине в достаточно доступной форме. Вероятно, именно этот механизм позволяет литоральным моллюскам сохранять необходимый уровень осмолярности внутренней среды в течение длительного пребывания в пресной воде. По свидетельству В. Я. Бергера (1986), гибель типичных

литоральных моллюсков *Mytilus edulis* и *Littorina saxatilis* после 9—13 суток пребывания в пресной воде наступает не из-за гипоосмотического стресса, а вследствие длительной асфиксии.

Выводы к главе 6

1. Распределение химических элементов, принимающих участие в строительстве раковины моллюска, определяется тремя факторами: 1) географическим, обусловленным существованием определенных потоков вещества в бассейн обитания извне; 2) экологическим — контролем геохимической подвижности химических элементов условиями среды; 3) биологическим, отражающим избирательность поглощения химических элементов, обусловленную метаболическими и поведенческими причинами.

2. Накопление натрия в скелетном веществе у эвригалинных моллюсков в определенных диапазонах солености вод обитания происходит не синхронно с изменениями содержания этого химического элемента в среде. Это обусловлено способностью моллюсков этой группы поддерживать необходимый уровень осмотического давления своих мантийных жидкостей при критической солености вод путем анизоосмотической регуляции или факультативной осморегуляции, которая заключается в герметизации раковины.

3. В миксогалинных водах полуизолированных бассейнов содержание стронция за счет внесения с речным стоком и других источников может изменяться не синхронно солености и концентрации определяющих ее ионов (Na^+ , Cl^-). Поэтому свойство индикатора солености этот элемент сохраняет лишь в миксополигалинных водах (30—18 ‰), а при солености ниже 15 ‰ его информативность может значительно варьировать.

4. Связь содержания магния в скелетном кальците и арагоните моллюсков с температурой среды обитания, по-видимому, в значительной мере обеспечивается биологическими процессами, в частности, биохимическими адаптациями.

5. Раковина у моллюсков, наряду с другими, выполняет аккумулятивно-выделительную функцию, что выражается, с одной стороны, в выведении в экстремальных ситуациях из гемолимфы в скелетное вещество безразличных и токсичных для организма химических элементов, и, с другой, в хранении резервного запаса биологически важных химических элементов (Na, Cu и, возможно, другие), в которых может возникнуть потребность в случае невозможности его пополнения извне.

ГЛАВА 7 **БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ РЕЧНОГО СТОКА В МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМАХ**

Река представляет собой хорошо сбалансированную систему, способную, благодаря комплексу буферов, эффективно защищать себя от внешних воздействий, источниками которых могут быть самые разнообразные события. Если все же с такими воздействиями буферная система не справляется, то изменения претерпевают параметры речного стока (Кузин, Бабкин, 1979), что, в свою очередь, может заметно сказываться на состоянии как прибрежно-морских экосистем, так и всего морского бассейна в целом.

Можно говорить о двух наиболее значимых видах воздействия речного стока на гидрохимию вод конечного бассейна. Во-первых, о разбавлении морских вод за счет интенсификации речного стока или увеличения его роли в водном балансе бассейна и, во-вторых, о внесении в морские воды специфических микроэлементов, не характерных для них в обычных условиях. Оба эти эффекта уверенно реконструируются методами скелетной биогеохимии.

Изменения химического состава раковин бивальвий в связи с какого-либо рода влиянием речного стока установлены нами для позднемиоценовых отложений северной окраины Донбасса (Васильев та ін., 1998), верхнего миоцена Волыно-Подолії (Борисенко, Васильев, 1990; Васильев, 1995), нижнего и среднего сармата южной окраины Украинського щита (Васильев, 2002), четвертичних отложений северо-западного Причорномор'я.

Разбавление морских вод из-за увеличения роли речного стока в водном балансе сарматских бассейнов Восточного Паратетиса

В эпиплатформенных морях, которые в той или иной степени изолированы от Мирового океана, соленость и состав вод во многом регулируются интенсивностью речного стока, поставляющего значительные массы пресных и ультрапресных вод с суши. Изоляция окраинных морей, формирование на месте одного крупного бассейна нескольких мелких в большинстве случаев

определяется тектоническими движениями, хотя роль таких факторов, как эвстатические колебания уровня Мирового океана и глобальные климатические изменения также значительна.

Одним из наиболее крупных окраинных бассейнов кайнозоя на территории Европы был Паратетис, который возник в результате альпийского орогенеза на периферии Тетиса в начале олигоцена (История Паратетиса..., 1984). В олигоцене Паратетис был единым бассейном, а вот для определения дальнейшей его истории более других подходит слово «распадение», так как на протяжении неогена менялись как количество бассейнов, составлявших Паратетис, так и состав их вод (Зосимович и др., 1989; Зосимович, 1992). В конце раннего миоцена возникли Западный (Эвксино-Каспийская область) и Восточный (Паннонская область) Паратетис (История неогеновых..., 1986), которые то теряли, то приобретали связь друг с другом.

Разная степень изоляции водоемов Паратетиса друг от друга и от Тетиса, климатические изменения обусловили формирование бассейнов с различной соленостью вод. В 1918 г. Н. И. Андрусов (1961), опираясь на анализ малакофауны, выделял в миоцене три цикла развития (тархан-караганский, конкско-сарматский и мэотический), каждый из которых начинался в нормально морских условиях и заканчивался полной или частичной изоляцией Паратетиса (История неогеновых..., 1986). По мнению Л. А. Невесской и др. (1984) для Восточного Паратетиса таких циклов можно выделить не менее семи. А. Л. Чепалыга (1991) рассматривает изменения аквасистем Восточного Паратетиса как эволюционные и выделяет в истории этого регионального бассейна океанический (до конца эоцена), средиземноморский (38,5–5 млн. лет), понто-каспийский (5–0,5 млн. лет) и черноморский этапы. К периодическим явлениям, выявленным в развитии моллюсковой фауны Паратетиса Н. И. Андрусовым, интерес сохраняется и поныне (Анистратенко, 2002).

Особой контрастностью и своеобразием в истории развития Восточного Паратетиса характеризовался сарматский этап. Именно этот этап в полной мере отражает сущность Паратетиса как обособившейся в результате орогенеза в Альпийском складчатом поясе северной окраины Тетиса. Небезосновательно считается, что основным фактором, определявшим возникновение и развитие Сарматского моря, являлись тектонические движения (История неогеновых..., 1986), обусловленные сближением Евразийской и Африканской литосферных плит.

Колебания скорости движения плит вызывали периодическую изоляцию бассейнов Паратетиса от Тетиса, что выразилось в ритмичной смене аквасистем. В раннем и среднем сармате по данным А. Л. Чепалыги (1991) фиксируются трансгрессивно-регрессивные циклы длительностью 1,5–2,0 и 1,0 млн. лет. Благодаря изоляции Сарматский бассейн на протяжении большей части своего существования являлся огромным морем-озером с периодически изменяющимися контурами и соленостью вод. Большую часть времени здесь господствовали полуморские обстановки, соленость вод составляла преимущественно не более 14–15 ‰. Опреснение бассейна на протяжении сармата прогрессировало, так, в среднем сармате отмечаются лишь эпизодические связи со Средиземноморьем, соленость вод была заметно ниже 15 ‰ (Белокрыс, 1976), а в позднем сармате составляла 4–9 ‰ (Ильина и др., 1976).

Сарматские отложения юга Украины впервые были выделены, описаны в полном объеме и расчленены Н. П. Барботом де Марни в 1866 году. С тех пор «сарматский ярус» стал одним из центров оживленных дискуссий в среде специалистов по стратиграфии кайнозоя. Одним из результатов этих дискуссий стало заключение о значительной трудности сопоставления геологических разрезов этого возраста (Парамонова, Белокрыс, 1972).

Сарматский региоярус разделяется на три подрегиояруса, которые отражают отчетливо отличающиеся стадии развития бассейна: раннюю, среднюю и позднюю (Андрусов, 1961). В раннем сармате в связи с изоляцией от Мирового океана и понижением солености вод почти полностью вымерли стеногалинные формы бивальвий, сохранившиеся эвригалинные формы в новых условиях претерпели некоторые изменения. В среднем сармате появилось значительное количество новых видов, из которых в позднем сармате сохранилась лишь представители рода *Maetra* (Ильина и др., 1976).

Нижнесарматский региоподъярус большинство авторов делят на две части, которые достаточно хорошо различаются по фауне двустворчатых моллюсков. По-видимому, низы сарматского региояруса представлены в бассейне р. Конки (рис. 5.1), где известково-песчаные отложения с характерной сарматской фауной залегают непосредственно на конкском региоярусе.

Пески нижнего сармата в бассейне р. Конки, описанные к западу от с. Веселянка, преимущественно мелкозернистые, от желтовато-серых до зеленовато-серых, кварцевые, иногда переходят в плотные ракушняки, сложенные детритом и мелкими рако-

винами двустворчатых и брюхоногих моллюсков. Слоистость подчеркивается неравномерным распределением раковин, скопления которых образуют линзы, изометричные гнезда, иногда тонкие слойки. В верхней части рассматриваемого разреза количество плотных ракушняковых прослоев возрастает. Остатки бивальвий довольно обильны и в песках, среди них преобладают *Maetra eichwaldi* Lask., *Ervilia dissita* Eichw., *Donax dentiger* Eichw., *Venerupis vitaliana* (Orb.), *Plicatiforma praeplicatum* Hilb., *Obsoletiforma ruthenicum* (Hilb.), *Abra reflexa* (Eichw.) и др. Эти раковины в большинстве своем очень хрупкие, исключение составляют раковины *D. dentiger*, которые отличаются сравнительно хорошей сохранностью. В целом, в изученном обнажении, имеющем общую мощность более 5 м, остатки фауны распределены неравномерно, но раковины *D. dentiger* встречаются по всей толще.

Не менее интересные разрезы нижнего сармата известны западнее, на левом берегу Каховского водохранилища. В разрезе нижнего сармата в карьере Чкаловский-2 в окрестностях г. Орджоникидзе (рис. 7.1) также преобладают песчаные и ракушняково-детритовые отложения, которые изредка переслаиваются темно-серыми углисто-глинистыми прослоями. Светло-серые и зеленовато-серые кварцевые пески развиты в нижней части изученной толщи, вверх по разрезу они сменяются ракушняковыми



Рис. 7.1. Расположение изученных местонахождений нижнего (1 - с. Веселянка; 2 - с. Широкое; 3 - карьер Чкаловский-2) и среднего (4 - карьер Грушевский) сармата на юге Украинского щита

песчанистыми известняками, окрашенными в серые тона. Среди бивальвий преобладают *Ervilia dissita* Eichw., *Obsoletiforma obsoleta* (Eichw.), *Plicatiforma plicata* (Eichw.), *Donax dentiger* Eichw. и др. *Maetra eichwaldi* Lask. встречается только в нижней части разреза. Появление *O. obsoleta* и *P. plicata* свидетельствуют о достаточно высоком стратиграфическом положении рассматриваемого разреза, по-видимому, он представляет верхи нижней части и верхнюю часть нижнего сармата.

На южной окраине с. Широкого нижний сармат залегает на глинах палеогена и представлен светло-серыми кварцевыми песками и ракушняково-детритовыми известняками. Среди двустворчатых моллюсков преобладают *Venerupis vitaliana* (Orb.), *Ervilia dissita* Eichw., *Maetra eichwaldi* Lask., *Obsoletiforma obsoleta* (Eichw.) и др. Мощность нижнего сармата здесь лишь немногим превышает 2 м, что значительно меньше, чем в двух других изученных разрезах.

Среднесарматские отложения, изученные нами в карьере Грушевский в районе г. Марганца, представлены переслаивающимися серыми и светло-серыми кварцевыми песками и зеленовато-серыми известковистыми глинами, содержащими раковинный детрит и целые раковины моллюсков. Из бивальвий преобладают *Plicatiforma fittoni* (Orb.), *Maetra vitaliana* Orb., *Obsoletiforma obsoleta* (Eichw.), *Maetra podolica* Eichw. и др.

Можно предположить, что изученные обнажения образуют полный или почти полный разрез нижнего и низов среднего сармата на южной периферии Украинского щита (Васильев, 2002б).

Биогеохимические данные, основанные на изучении арагонитовых раковин бивальвий, позволили выделить в изученных разрезах нижнего сармата интервалы, формирование которых происходило на фоне тектонических движений (Васильев, 2002). Эти движения связываются нами с оживлением коллизионных процессов в расположенном южнее участке Альпийского коллизионного пояса. Одной из биогеохимических особенностей выделенных интервалов является заметное снижение содержания в раковинах изученных моллюсков натрия и стронция.

В раковинах *Donax dentiger* из нижнесарматских отложений в бассейне р. Конки содержание Na и Sr достигает абсолютного минимума в верхней части слоя 7 и в слое 8. Для этого интервала характерна и наиболее высокая концентрация в раковинах титана (рис. 7.2). Еще один интервал с не столь ярко выраженным, но сходным распределением этих химических элементов выделяется в нижней части изученного разреза. В нижнесарматских извест-

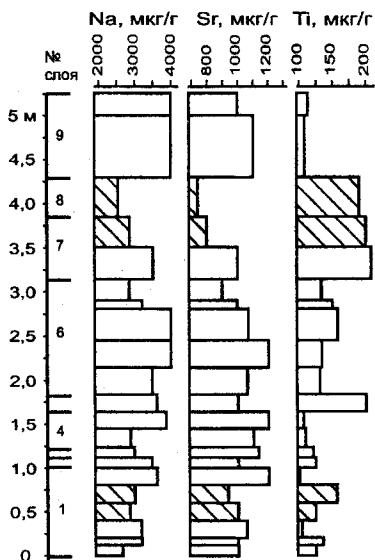


Рис. 7.2. Распределение натрия, стронция и титана в раковинах *Donax dentiger* из нижнесарматских отложений в окрестностях с. Веселянки; заштрихованы слои, сформировавшиеся на фоне предполагаемых орогенических событий

слоя 1 и в слое 2 раковины *Venerupis vitaliana* содержат по сравнению с другими интервалами разреза значительно меньше натрия и стронция, и больше титана (до 120 мкг/г).

Как уже отмечалось, Na и Sr в арагонитовых скелетах моллюсков рассматриваются как довольно надежный индикатор солености вод обитания (Борисенко, Васильев, 1990), поэтому синхронное снижение содержания этих двух элементов в раковинах *Donax dentiger*, *Ervilia dissita* и *Venerupis vitaliana* скорее всего, свидетельствует об опреснении бассейна.

Активизация речного стока с прилегающих с севера приподнятых участков Украинского щита, возможно, стала причиной обогащения сарматских отложений титаном — Среднеприднепровский район титано-циркониевых россыпей протягивается широкой полосой вдоль северной береговой линии сарматского бассейна. Присутствие в россыпях, наряду с ильменитом, лейкоксена предполагает возможность водной и биогенной мигра-

циях и песках карьера Чкаловский-2 также отчетливо выделяется интервал (слой 10–12) с весьма низким содержанием в раковинах *Ervilia dissita* натрия (рис. 7.3), частично с ним совпадает минимум стронция. Своеобразно распределение в раковинах из этого разреза титана: начиная со слоя 11 (см. рис. 7.3), концентрация этого элемента в раковинах закономерно возрастает и сохраняется на уровне 100 мкг/г в пределах всей верхней части разреза. Исходя из этого, можно предположить, что во время формирования этой части изученного разреза в области сноса существовал устойчивый источник Ti. Не менее ярко эффект опреснения бассейна выражен в разрезе нижнего сармата из с. Широкое (рис. 7.4). В верхней части

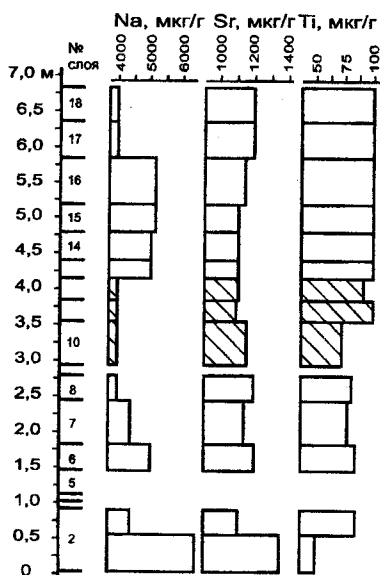


Рис. 7.3. Распределение натрия, стронция и титана в раковинах *Ervilia dissita* из нижнесарматских отложений карьера Чкаловский-2 в окрестностях г. Ordжоникидзе. Условные обозначения на рис. 7.2.

ции титана. В изученных разрезах интервалы, характеризующиеся снижением концентрации в арагонитовых раковинах натрия и стронция, содержат по сравнению с остальной частью разреза несколько больше титана.

В среднесарматском разрезе карьера Грушевский на основании изучения химического состава раковин *Mastra vitaliana* также фиксируются биогеохимические эффекты, обусловленные тектогенезом. Качественно они практически такие же, как и в рассмотренных выше нижнесарматских разрезах. Вместе с тем отмечается и яркая особенность биогеохимии среднесарматских *Mastra vitaliana* — специфическое распределение стронция (рис. 7.5). В опресняющихся бассейнах характер накопле-

ния в скелетном веществе моллюсков натрия и стронция обычно примерно одинаков. Для этих элементов отмечаются высокие положительные корреляционные связи, благодаря чему именно Na и Sr рассматриваются как наиболее надежные биогеохимические индикаторы палеосолености.

Как видно из рис. 7.5 в среднесарматских *M. vitaliana* стронций и натрий если и связаны друг с другом, то скорее не прямой, а обратной зависимостью. По-видимому, причины этой биогеохимической «аномалии» следует искать в особенностях гидрохимии среднесарматского водоема.

В среднем сармате произошли существенные изменения, как в очертаниях бассейна, так и в составе населяющей его фауны. Практически исчезли реликтовые полигалинные формы, большое развитие получили представители *Obsoletiforma*, *Mastra*, возросла роль эндемичных форм (История неогеновых..., 1986). Характер

среднесарматской фауны свидетельствует о дальнейшем опреснении вод. Среди бивальвий появились виды мактр необычно больших для Паратетиса размеров, среди которых указывается и *Mastra vitaliana* (Ильина и др., 1976).

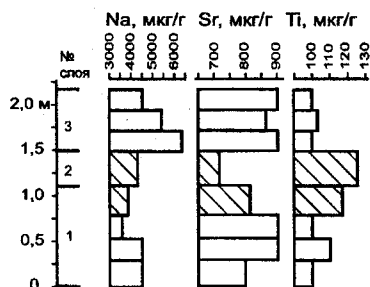


Рис. 7.4. Распределение натрия, стронция и титана в раковинах *Venerupis vitaliana* из нижнесарматских отложений на южной окраине с. Широкое. Условные обозначения на рис. 7.2.

Сказанное позволяет предположить существенную перестройку солевого состава вод среднесарматского бассейна. По-видимому, в среднесарматское время соленость вод упала заметно ниже 15‰. Соленость 15-18‰ считается верхней границей мезогалинной зоны, в водах с соленостью между 10 и 15‰, наряду с эвригалинными организмами, в фауне появляются собственно солоноватоводные виды (Хлебович, 1974). Это вызвано тем, что в мезогалинной зоне фиксируется не только снижение солености вод путем разбавления, но и нарушение баланса между солями, формирующими соленость. Этот эффект рассмотрен в главе 6.

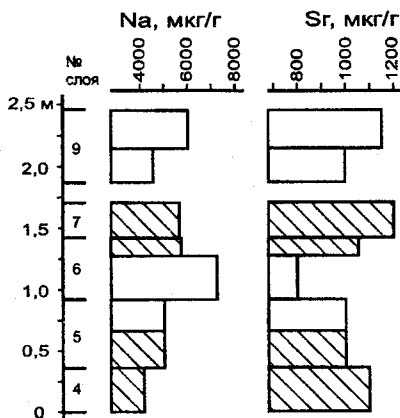


Рис. 7.5. Распределение натрия и стронция в раковинах *Mastra vitaliana* из среднесарматских отложений в Грушевском карьере в окрестностях г. Марганца. Условные обозначения на рис. 7.2.

Еще одной особенностью среднесарматского бассейна было отсутствие повышенной концентрации титана в раковинах из интервалов разреза, формировавшихся на фоне орогенеза. По-видимому, в среднем сармате тектонические движения уже не были способны вовлечь в зону сноса новые титаноносные площади сверх тех, что размывались на более ранних этапах.

Бугловские слои – опресненная прибрежная фация нижней части верхнего бадения Волыно-Подолли

С речным стоком в сорбированной форме, в составе аморфных и раскристаллизованных гидроокислов железа и марганца и связанных с ними элементов, в виде органических и кристаллических соединений в приустьевые зоны морских бассейнов поступают самые различные микроэлементы. Некоторые из этих элементов формируют в прибрежных экосистемах повышенные содержания и аномалии в осадках и обитающих в таких условиях организмах.

Приустьевые зоны морских бассейнов могут значительно мигрировать, отступая и наступая на фоне трансгрессий и регрессий моря. В этом случае создается иллюзия повышения или снижения интенсивности речного стока при реальном его постоянстве. По-видимому, такого рода эффект являлся одной из причин прогрессирующего опреснения вод позднебаденского бассейна в зоне развития бугловских слоев миоцена Волыно-Подолли.

Позднебаденский бассейн на западе Украины (Волыно-Подольская плита) представлял собой один из геоисторических срезов Паратетиса. По палеоэкологическим данным Западный Паратетис в позднем бадении был морским бассейном с соленостью, несколько отклоняющейся от нормальной (Кудрин, 1976; Венглинский, Горецкий, 1979; Янакевич, 1993).

На начало позднебаденского этапа в Западном Паратетисе приходится трансгрессивная фаза и господство богатых бентосных сообществ, состоящих из полигалинных видов моллюсков, иглокожих, кораллов, мшанок, фораминифер и др. На Подолли этот этап представлен подгорскими и тернопольскими слоями, а севернее на Волыни, кроме этого, появляются вышгородские и бугловские слои.

Особое место среди этих стратиграфических подразделений занимают бугловские слои, которые были выделены в 1903 г. В. Д. Ласкаревым как пограничные отложения между нормально соленым бадением и солоноватоводным сарматом Волыно-Подолли.

лии. С тех пор вокруг них ведется оживленная дискуссия, которая то утихает, то вновь оживляется. Изначально белые пески с элементами баденской («тортонской») и сарматской фауны были выделены на Волини в окрестностях сел Буглов, Шушковцы и др.; позднее бугловским слоям нашлись аналоги на значительном удалении от стратотипической местности (Бугловские слои..., 1970). С легкой руки В.Д. Ласкарева (1903) их сопоставляют с веселянскими слоями конкского региояруса Восточного Паратетиса (История неогеновых..., 1986).

Основной темой дискуссии является возраст бугловских слоев. Одни исследователи причисляли их к бадению ("тортону"), другие высказывались за сарматский возраст этого стратона. Среди сторонников баденского возраста бугловских слоев были А. Г. Эберзин, Р. Л. Мерклин, О. В. Вялов, Г. Н. Гришкевич, версию о сарматском возрасте поддерживали Б. П. Жижченко, И. В. Венглинский, Л. Н. Кудрин, В. А. Горецкий. В 1966 году во Львове был проведен Всесоюзный симпозиум, посвященный установлению стратиграфического положения бугловских слоев, в решении которого было записано: «Бугловские слои представляют особую опресненную прибрежную фацию части верхнего тортона, развитую на ограниченной территории Волини...» (Бугловские слои..., 1970, с. 251). Несмотря на это, некоторые сторонники сарматского возраста остались при своем мнении (Венглинский, Горецкий, 1979).

Попытаемся пролить свет на происхождение бугловских слоев, опираясь на биогеохимические данные о подстилающих их подгорских и тернопольских слоях (Васильев, 2002б).

Подгорские слои распространены в северо-восточной и восточной частях Волино-Подолии. Они представлены кварцевыми, кварц-глауконитовыми песками и песчаниками. Подгорские слои переполнены раковинами моллюсков, остатками морских ежей, мшанок, фораминифер и др. Среди моллюсков преобладают бивальвии *Glycymeris pilosa deshayesi* (May), *Ostrea edulis digitalina* Dub., *Nucula nucleus* (L.), *Lucinoma borealis* (L.), *Cardites duboisi* (Desh.), *Glans rudista* (Lmk.), *Venus multilamella* Lmk., *Callista chione* (L.), *Lutraria lutraria* (L.), *Linga collumbella* (Lmk.), *Chlamys malvinae* Dub., *Glans rudista* (Lmk.) и гастроподы *Turritella bicarinata* Eichw., *Gibbula buchi* (Dub.), *Natica millepunctata* (Lmk.) и др. Раковины моллюсков характеризуются хорошей сохранностью. Подгорские слои изучены нами в 15 обнажениях (рис. 7.6). Наибольшую мощность (до 6 м) эти отложения имеют в с. Варовцы (обн. 1), а в окрестностях села Залесцы (обн. 16) — наименьшую (0,3–0,4 м).

Тернопольские слои представлены толщей известняков различных фаций (Янакевич, 2003) и известково-глинистыми породами с багрянками. Часто известняки образованы скоплением шаровых желваков литотамний и других водорослей, сцементированных глинистым материалом. Фаунистические сообщества тернопольских слоев беднее по сравнению с подгорскими. Моллюски распределены неравномерно, из них многочисленны бивальвии *Ostrea edulis digitalina* Dub., *Chama gryphoides* L., *Chlamys elegans* (Andrz.), *Glycymeris pilosa deshayesi* (May), *Panopaea meynardi* Desh. и гастроподы *Oxystele orientalis* (Cossm. et Peyr.), *Bittium deforme* (Eichw.) и др. Тернопольские слои во всех изученных обнажениях согласно залегают на подгорских слоях. Мощность тернопольских слоев изменяется от 2,5 м до 15 м, наиболее полный разрез этой части верхнего бадения изучен в обнажении 16 у села Залесцы.

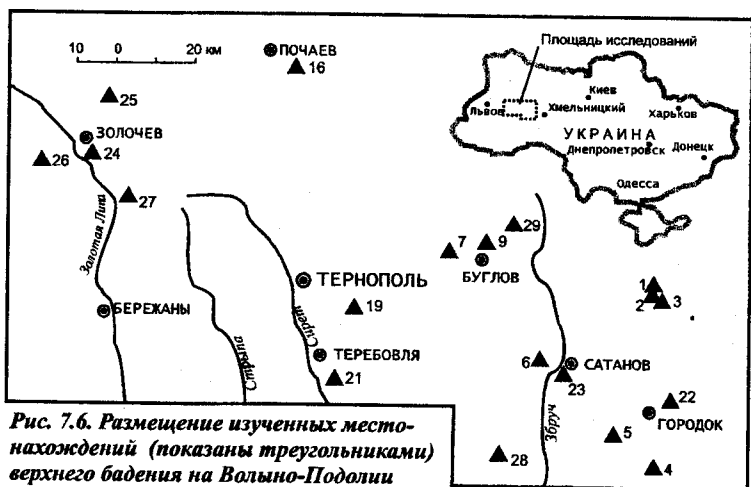


Рис. 7.6. Размещение изученных местонахождений (показаны треугольниками) верхнего бадения на Волыно-Подоллии

На Волыни верхи тернопольских слоев замещаются зеленоватыми глауконитовыми песками, которые иногда рассматриваются как вышгородские слои. Наконец, венчают эту толщу бугловские слои, сложенные преимущественно белыми песками с элементами баденской и сарматской фауны.

Аномальность бугловских слоев в баденском разрезе сомнений не вызывает, об этом, в первую очередь, свидетельствует состав малакокомплексов. Так, из бивальвий в бугловских слоях сохраняются лишь виды, способные переносить понижение со-

лености, такие как *Loripes niveus* Eichw., *Corbula gibba* Ol. и др., а основной фон составляют *Parvivenus konkensis* (Sok.) и несколько видов эрвильи (рис. 7.7). Очевидно, что бугловские отложения со своеобразной переходной фауной формировались в условиях вод пониженной солености. По оценкам Л. Н. Кудрина (1976), в подгорское и тернопольское время соленость вод позднебаденского бассейна Вольно-Подолки составляла 30-32 ‰, а в бугловское время снизилась до 20 ‰. Исходя из этого, можно пред-

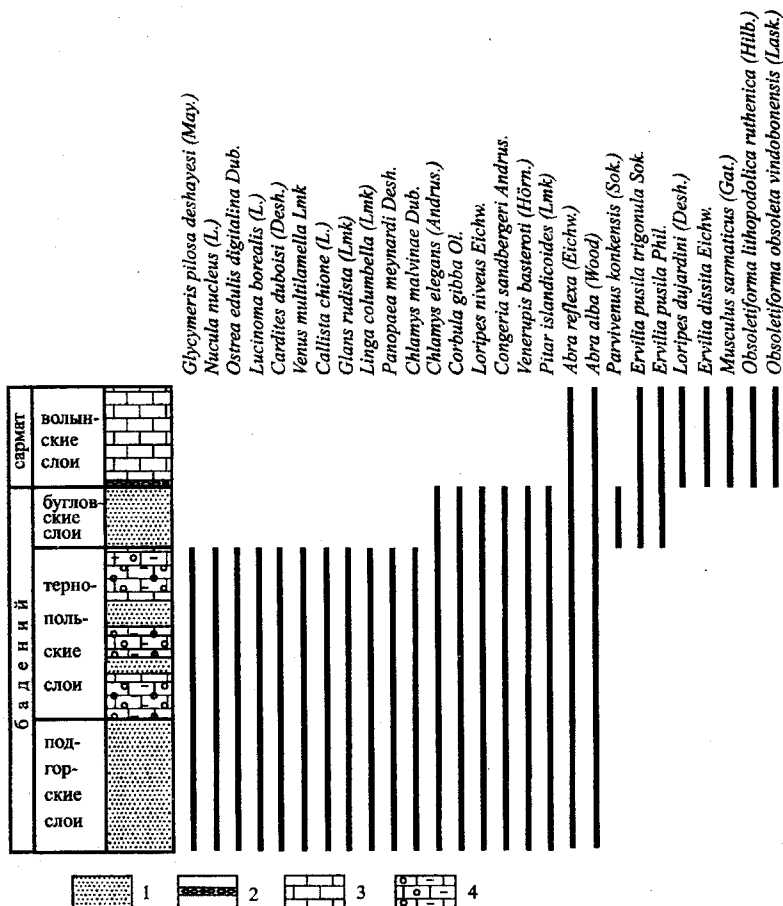


Рис. 7.7. Наиболее распространенные виды бивальвий в верхнебаденских и нижнесарматских отложениях Вольно-Подолки; 1 - пески; 2 - гравелиты; 3 - известняки оолитовые; 4 - известняки литотамниевые

положить, что бугловские слои формировались либо в регионально опресненном бассейне, который относительно недолго существовал на ограниченных площадях Волыно-Подолии и предшествовал еще более опресненному и значительно более обширному сарматскому, либо на периферии позднебаденского бассейна в зоне притока речных вод. Если принять вторую версию, то следы опреснения вод за счет речного стока могут быть зафиксированы и в более древних подгорских и тернопольских отложениях.

Данные о химическом составе раковин двустворчатых и брюхоногих моллюсков из подгорских и тернопольских слоев были подвергнуты факторному анализу; отдельно исследовались выборки, содержащие данные о представителях одного вида, рода либо семейства.

Наиболее информативными оказались выборки бивальвий *Glycymeris pilosa deshayesi* (n=45) и Carditidae (n=23), для которых отчетливо выделены факторы солености вод обитания. В выборке *G. pilosa deshayesi* реакция на изменения солености выражается противопоставлением концентрации натрия и бора с одной стороны и алюминия, железа, кремния с другой. Это означает, что раковины, например, характеризующиеся положительными значениями этого фактора, содержат больше, чем другие В и Na, а Al, Fe и Si в них накапливаются в меньших количествах. Для выборки Carditidae, включившей данные о *Cardites duboisi* и *Glans rudista*, структура фактора солености почти такая же и отличается лишь появлением в положительной части стронция и отсутствием в отрицательной части алюминия. Оба фактора имеют третий порядковый номер и описывают 15–18 % изменчивости исследованных систем.

Заслуживает внимания тот факт, что из довольно широкого круга изученных бивальвий лишь представители Glycymeridae и Carditidae обнаружили качество индикаторов солености вод. Современные представители рода *Glycymeris* живут в водах с нормальной соленостью, кардит также считают стеногалинной группой, предпочитающей нормальную соленость. Другой чертой сходства рассматриваемых семейств является то, что они обитают на поверхности грунта или неглубоко зарываются в него и являются обитателями участков дна с активной циркуляцией водных масс (Справочник по..., 1966).

Очевидно, полигалинные виды, которые являются осмоконформаторами, в отличие от эвригалинных моллюсков, выдерживающих значительные понижения солености вод обитания, пер-

выми реагируют на отклонения гидрохимического режима бассейна от нормального.

Рост содержания Fe, Si, Al в опресненных водах, по-видимому, отражает дисбаланс этих микроэлементов в зоне притока пресных вод с континента. Речная вода по солевому составу заметно отличается от морской. Среднее содержание растворенных микроэлементов в речных и морских водах в большинстве случаев существенно отличается, из чего можно предположить, что в местах обильного притока речных вод воды морского бассейна могут обогатиться некоторыми нехарактерными для них микроэлементами, в том числе кремнием, алюминием и железом. Количество солей в речном стоке невелико, но в переходной зоне река – море формируется геохимический барьер, на котором происходит концентрация значительной части принесенных с речным стоком Si, Al и Fe за счет коагуляции коллоидов и сорбции. Повышение содержания упомянутых элементов в раковинах бивальвий хорошо фиксируется в современных лиманах Азовского моря (см. рис. 6.3).

Результаты факторного анализа данных выборок *Glycymeris pilosa deshayesi* и Carditidae, приведенные на рис. 7.8, по-видимому, отражают пространственное распределение вод подгорского и тернопольского времени по солености. Наиболее высокие положительные факторные нагрузки свидетельствуют о повышенной солености, а отрицательные – о пониженной. Зона наибольшего опреснения располагается в северо-восточной части бассейна, она достаточно компактна и пространственно совпадает с областью распространения бугловских слоев. Исходя из структуры факторов, на которых основана интерпретация, можно предположить, что опреснение вод позднебаденского бассейна на Вольтыни в районе сел Буглов, Шушковцы, Огрызковцы связано с притоком пресных речных вод в мелководный бассейн. В самом конце позднего бадения это опреснение было выражено более ярко, чем ранее, по-видимому, из-за прогрессирующей изоляции бассейна.

Известно, что речной сток, поступающий во внутренние моря, распределен по акватории очень неравномерно и во многом определяется климатическими факторами. Около 75 % всего речного стока в Черное море сосредоточено в его северо-западной части, еще больше – 80 % стока в Каспийское море поступает с севера в основном за счет волжских вод. Примерно такая же ситуация имела место в бадении, когда в Западный Паратетис основная масса речных вод поступала с севера; одна из таких зон и стала местом формирования бугловских слоев.

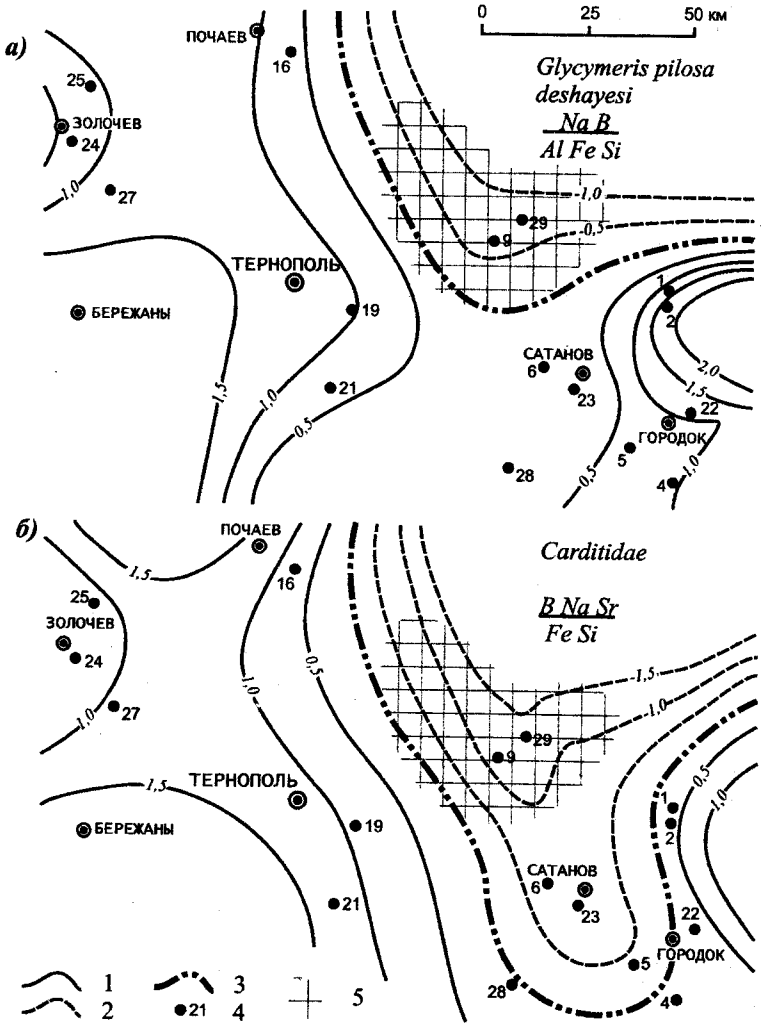


Рис. 7.8. Результаты факторного анализа выборок химического состава раковин позднебаденских бивальвий *Glycymeris pilosa deshayesi* (а) и *Carditidae* (б); структура факторов палеосолености показана в виде дробей, в числителе приведены химические элементы, для которых установлена значимая при уровне вероятности 0,95 положительная корреляция с фактором, а в знаменателе – отрицательная. Изолинии факторных значений: 1 – положительные, 2 – отрицательные, 3 – нулевая; 4 – изученные разрезы и их номера; 5 – площадь распространения бугловских слоев

Аномальный в геохимическом отношении речной сток в четвертичных лиманах северо-западного Причерноморья

Из довольно многочисленных видов бивальвий, обитавших в эоплейстоценовых и неоплейстоценовых реках и лиманах северо-западного Причерноморья, нами изучены *Unio pictorum* L. и *U. tumidus* (Phil.), которые широко распространены в современных пресноводных экосистемах и характеризуются довольно высокими требованиями к условиям обитания. Современные представители этих видов являются выраженными реофилами, нормально развивающимися в быстротекущих водах (скорость течения от 0,2–0,5 м/с до 1 м/с). Униониды – типично пресноводные формы, способные иногда переносить некоторое повышение солености вод обитания, но, как правило, не выше 1,0–1,5 ‰ (Стадниченко, 1984). В водах с такой соленостью *U. pictorum* и *U. tumidus* обитают в некоторых черноморских лиманах.

Экологические характеристики унионид позволяют предположить их достаточно высокую чувствительность к изменениям физико-химических параметров вод обитания, которые обычно в первую очередь находят отражение в химическом составе раковин (Борисенко, Кирюхин, 1988).

Биогеохимическим исследованиям подвергались раковины *U. pictorum* и *U. tumidus* из аллювиально-лагунных отложений трех местонахождений в Одесской области Украины и на крайнем юге Молдовы: 1 – с. Черевичное на берегу Хаджибейского лимана, 2 – балка Узмарий вблизи с. Джурджюлешть и 3 – с. Озерное (рис. 7.9). Описание разрезов и стратиграфическую привязку образцов осуществил А. М. Кирюхин.

Четвертичные террасы таких крупных рек, как Дунай, Прут, Днестр издавна являются объектами пристального внимания исследователей и поэтому хорошо изучены (Чепалыга, 1967, 1980; Михайлеску, 1990; Четвертичная палеогеография..., 1996). Наиболее полные разрезы террас вскрываются в береговых обрывах дунайских и черноморских лиманов. Учитывая, что для настоящего исследования особый интерес представляли аллювиально-лиманные отложения, изучены разрезы, в которых отчетливо выражены лиманные ритмы: морозовский горизонт эоплейстоцена, V (узмарийская) терраса, общая для Дуная и Прута, и IV (бабельская) терраса Дуная. Отметим, что эти разрезы являются опорными для соответствующих отложений.

Морозовский горизонт (Чепалыга, 1982) опробован в районе с. Черевичное на берегу Хаджибейского лимана. Аллювиальные

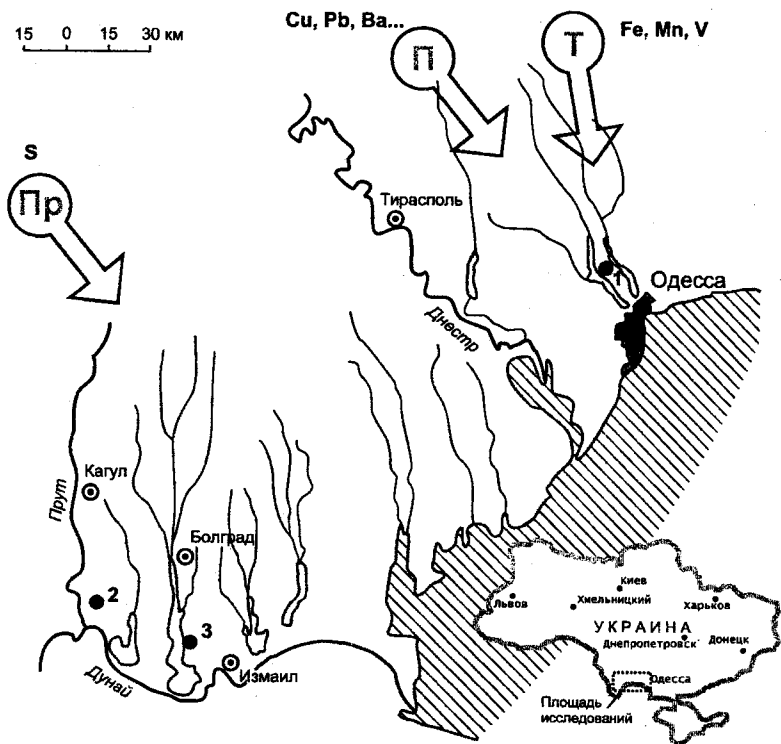


Рис. 7.9. Изученные местонахождения четвертичных унионид и пути поступления вещества (показаны стрелками) с юго-западной окраины Украинского щита и Предкарпатъя 1 - морозовский комплекс (Одесские лиманы); 2 - узмарийский комплекс (балка Узмарий севернее с. Джорджюлешть); 3 - бабельский комплекс (с. Озерное); П - Подольская структурно-геохимическая зона (геохимическая специализация Cu, Pb, Ba и др.); Т - Тальновский разлом (Fe, Mn, V); Пр - Предкарпатский прогиб (S).

галечники и пески содержат довольно бедную фауну бивальвий, среди которых преобладают *Unio tumidus* и *Viviparus fasciatus* Müll., отнесенные к морозовскому криокомплексу (Чепалыга, 1967).

Опорный разрез узмарийской террасы находится к северу от с. Джорджюлешть в балке Узмарий (Букаччук и др., 1983). Почти десятиметровая толща аллювиальных и озерных отложений верхней части разреза содержит древнеэвксинскую фауну солоноватоводных моллюсков. Нижняя часть отложений террасы представ-

лена ожелезненными гравелитами и галечниками, которые сменяются кверху серыми косослоистыми полимиктовыми песками с гравием. В этой толще, наряду с другими (*Corbicula fluminalis* Мьлл., *Viviparus tiraspolitanus* Pavl.), встречены раковины *U. pictorum* и *U. cf. tumidus*. Эта фауна моллюсков выделена как узмарийский комплекс (Чепалыга, 1982).

Аллювиально-лиманные отложения следующей IV террасы Дуная характеризует бабельский комплекс моллюсков (Чепалыга, 1982), который содержит, в основном, современные виды, в том числе *U. pictorum* и *U. tumidus*. Стратотип этих отложений находится на восточном берегу оз. Ялпуг у с. Озерное. Богатая фауна пресноводных моллюсков заключена в серых, с прослоями глин, гравелитах мощностью около 0,7 м. В верхней части разреза лиманные песчано-глинистые отложения содержат древнеэвксинские формы солоноватоводных моллюсков.

Униониды из трех изученных комплексов плейстоцена значительно отличаются по химическому составу раковин, причем для каждого комплекса выделяется круг предпочтительно накапливающихся химических элементов.

Наибольшей геохимической специфичностью характеризуется морозовский комплекс моллюсков. Раковины унионид из этого комплекса отличаются высоким содержанием Ca, Sr, Mn, Ba, Cu, Pb, Cr и заметно пониженной концентрацией натрия (рис. 7.10). Причем превышения содержания кальция и стронция в унионидах морозовского комплекса по сравнению с раковинами двух других комплексов достигает 1–2 % и 0,05 % соответственно. Не столь велики, но статистически выражены превышения концентрации и других упомянутых выше химических элементов. Отличия в биогеохимии двух рассматриваемых видов морозовского комплекса проявлены слабо, в раковинах *U. tumidus* активнее накапливаются Mn, Sr, Ba и V.

Узмарийский комплекс характеризуется минимальным содержанием в раковинах унионид кальция и стронция. Чуть более, чем в раковинах из других разрезов, в них накапливаются Zn и V, но превышения содержания невелики. Отметим, что максимум накопления ванадия обнаружен в раковинах *U. tumidus*.

Промежуточное положение по концентрации большинства изученных химических элементов в раковинах занимает бабельский комплекс. Его наиболее яркой биогеохимической особенностью является хорошо выраженные максимумы накопления серы, в меньшей степени, калия и натрия. Содержание серы в раковинах *U. pictorum* в среднем составляют 216 мкг/г, а в раковинах

U. tumidus и того больше — 230 мкг/г (рис. 7.10), что на 20–45 мкг/г выше, чем в унионидах из других комплексов.

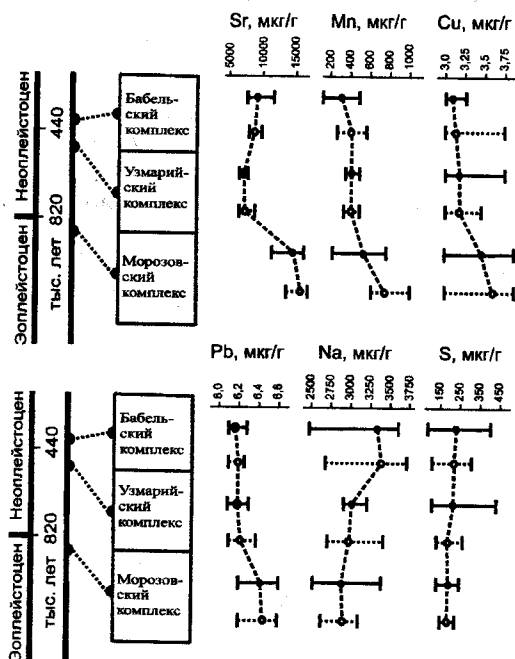


Рис. 7.10. Содержание некоторых химических элементов в раковинах унионид из эоплейстоценовых и неоплейстоценовых аллювиально-лагунных отложений северо-западного Причерноморья. Локализация пунктов отробования показана на рис. 7.9

.....| Unio tumidus
 ———| Unio pictorum

При сравнении химического состава раковин Unionidae из трех изученных комплексов особо обращает на себя внимание аномальность в распределении различных в геохимическом отношении элементов в раковинах унионид морозовского комплекса. Собственно эти элементы можно разделить на две группы: 1) тяжелые (Mn, Sr, Cu, Pb) и 2) щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) металлы. Причины этого геохимического своеобразия, по-видимому, следует искать среди событий, определявших образование морозовских аллювиально-лиманных отложений.

Морозовский комплекс сформировался в конце эоплейстоцена, когда южная окраина Восточно-Европейской платформы испытывала тектоническое воздействие со стороны активных орогенических систем Средиземноморского пояса. Тектонические поднятия продолжались вплоть до конца эоплейстоцена, за счет чего произошло врезание речной сети в бассейне Днестра и зарождение ряда его небольших притоков (Четвертичная палео-

география..., 1996). К концу эоплейстоцена в юго-западном Причерноморье на месте аллювиальной равнины сформировалась слабохолмистая равнина с хорошо выраженными речными долинами.

Неотектоническое воздействие в это время испытал и сравнительно устойчивый Украинский щит, южные окраины которого подверглись подвижкам различной интенсивности. В результате активизацию испытали крупные подвижные зоны, выходящие на южную окраину щита, в частности, Подольская структурно-геохимическая зона и Тальновский разлом, ограничивающий с запада Голованевскую шовную зону. Как следствие этих событий увеличился субвертикальный подток минерализованных вод по зонам трещиноватости. Эти воды разгружались в верхние водоносные горизонты, дренируемые углубившимися речными долинами. В конечном итоге глубинные флюиды уже в сильно разбавленном состоянии поступали в устьевые участки (возможно, лиманы) — конечное звено аллювиальной системы, и оказывали воздействие на их биоценозы.

Для Подольской структурно-геохимической зоны установлена преимущественная аккумуляция Cu, Pb, Ba, Bi, La, Ce и др.; Тальновский разлом сечет Капитановскую рудную зону с железованадий-марганцевой минерализацией (см. рис. 7.9). Большинство из этих химических элементов обнаружили повышенное содержание в раковинах унионид морозовского комплекса, что позволяет нам сделать предположение о необычных геохимических условиях вод одесских лиманов в конце эоплейстоцена.

Наряду с высоким содержанием ряда химических элементов, воды этих лиманов, по-видимому, характеризовались повышенной щелочностью, на что указывает высокое содержание кальция в раковинах за счет понижения доли органического вещества. Перераспределение минеральной и органической составляющих раковин пресноводных моллюсков свидетельствует о приспособлении последних к изменению щелочно-кислотных условий (Колесников, 1974). Арагонит более устойчив в щелочных обстановках, а органические вещества — в кислой, изменение соотношений этих компонентов обеспечивает химическую устойчивость скелета в довольно широком диапазоне pH.

В раковинах унионид из плейстоценовых аллювиально-лиманных отложений на террасах Прута и Дуная (узмарийский и бабельский комплексы) тяжелые металлы повышенной концентрации не образуют. В то же время униониды бабельской террасы, по-видимому, обитали в водах, обогащенных серой, о чем

свидетельствует рост содержания этого химического элемента в раковинах. Скорее всего, сера приносилась с водами Прута из сероносной зоны Предкарпатского прогиба. Не исключено, что причины обогащения речных вод серой те же, что и в рассмотренном случае загрязнения вод тяжелыми металлами, т. е. имеют тектоническую природу. Исходя из этого, можно предположить, что в бабельское время в Предкарпатье имело место некоторое оживление неотектонических движений (начало среднего плейстоцена), по крайней мере, по сравнению с узмарийским временем (конец раннего плейстоцена), что в целом согласуется с имеющимися независимыми данными (Четвертичная палеогеография..., 1997).

Избыток в водах причерноморских лиманов таких тяжелых металлов, как марганец, свинец, хром, медь, а также бария вынуждал унионид включать механизмы физиологической адаптации, свидетельством чего, вероятно, является перераспределение в раковинах натрия и стронция (рис. 7.11). Содержание натрия в раковинах как *U. pictorum*, так и *U. tumidus* морозовского комплекса заметно ниже, чем в раковинах из других местообитаний.

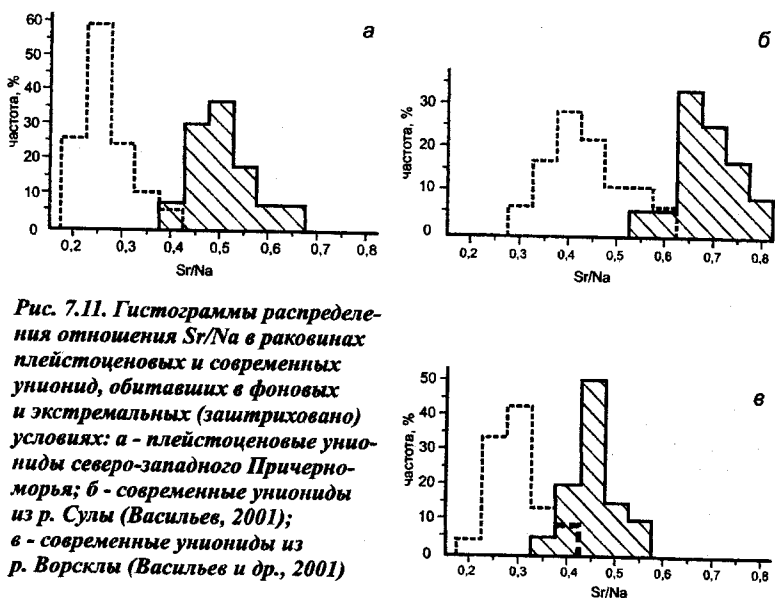


Рис. 7.11. Гистограммы распределения отношения Sr/Na в раковинах плейстоценовых и современных унионид, обитавших в фоновых и экстремальных (заштриховано) условиях: а - плейстоценовые униониды северо-западного Причерноморья; б - современные униониды из р. Сулы (Васильев, 2001); в - современные униониды из р. Ворзкы (Васильев и др., 2001)

Как уже отмечалось выше, для пресноводных моллюсков эффект уменьшения содержания натрия в раковинах в стрессовых условиях фиксируется в современных экосистемах (глава 4).

Выводы к главе 7

1. Биогеохимические исследования, основанные на изучении арагонитовых раковин сарматских бивальвий, позволили установить тесную связь фаз опреснения ранне- и среднесарматских бассейнов юга Украины с активизацией орогенеза — южнее на участке Альпийского коллизионного пояса. Опреснение фиксируется по закономерному снижению содержания в раковинах Na и Sr. В арагонитовых раковинах *Mastra vitaliana* из среднего сармата наблюдается ослабление, и даже исчезновения связи между содержанием стронция и соленостью вод обитания, что, по-видимому, является следствием существенной перестройки солевого состава вод среднесарматского бассейна.

2. В позднебаденское время на территории Волыно-Подоллии речной сток с севера стал причиной формирования локальной прибрежной зоны с соленостью вод, несколько меньшей, чем в открытой части моря. Об этом свидетельствует снижение содержания в арагонитовых раковинах стеногалинных бивальвий натрия, стронция и бора, а также увеличение концентрации кремния, алюминия и железа, которые приносились с речными водами. В этой же зоне на рубеже бадения и сармата формировались бугловские слои, представляющие собой прибрежную фацию верхнего бадения, которая существовала в условиях различного по интенсивности опреснения в зоне притока речных вод. В конце бадения («бугловское время») на фоне регрессии и прогрессирующей изоляции Западного Паратетиса влияние притока пресных вод с севера возросло и обусловило более контрастные эффекты, которые выражались уже не только на биогеохимическом уровне, но и привели к заметным трансформациям биоценозов.

3. Раковины унионид из трех изученных пресноводных комплексов плейстоцена юго-западного Причерноморья существенно отличаются геохимически, что объясняется аномальностью речного стока вследствие тектонической активизации прилегающих участков Украинского щита и Предкарпатья. Обогащение речных вод, в которых обитали униониды морозовского комплекса, тяжелыми и щелочноземельными металлами, по-видимому, обусловлено поступлением минерализованных флюидов с речным стоком с южных окраин Украинского щита из активизированных субмеридиональных шовных зон кристаллического фундамента. Униониды бабельской террасы, по-видимому, обитали в водах, обогащенных серой, которая приносилась с водами Прута из сероносной зоны Предкарпатского прогиба.

Главное значение для Средиземноморского складчатого пояса имели проявления известково-щелочного магматизма мезозойского и кайнозойского возраста (Зоненшайн и др., 1990). В кайнозое вдоль окраин Восточно-Европейской платформы и Скифской плиты функционировали субдукционные зоны; наиболее активно субдукционная вулканическая деятельность была проявлена в Карпатском и Кавказском сегментах пояса. На Кавказском отрезке выделяется поздне меловой-эоценовый пояс известково-щелочного магматизма. Особое положение занимают Карпаты, где имеются только позднекайнозойские известково-щелочные вулканисты.

На Керченском полуострове в конце неогена и четвертичном периоде широкое развитие получил грязевой вулканизм, который, по сути, вулканизмом не является, но имеет эндогенную природу (Limonov et al., 1996).

Среднемиоценовый вулканизм в Карпатах

Возникновение Карпатского горноскладчатого сооружения многими исследователями объясняется поддвижением и столкновением разных по строению литосферных плит, хотя о положении зон субдукции и даже об их количестве единого мнения нет (Данилович, 1976; Геодинамика Карпат, 1985). Несмотря на продолжающиеся дискуссии, очевидно, что в неогене зона субдукции существовала и, вероятно, в ней поглощалась океаническая кора окраин Тетиса. Возможно, на этом этапе Карпаты развивались в режиме орогена кордильерского типа (Ковалев, 1985).

Вулканизм в Карпатской складчатой области, по-видимому, отражает активные периоды существования Карпатской окраины континента. Известково-щелочной магматизм в Карпатах развивался на протяжении миоцена и плиоцена; ранне-среднемиоценовый пояс был ориентирован параллельно дуге Северных Карпат, а позднемиоценовый-плиоценовый пояс вытягивался параллельно дуге Восточных Карпат. Молодые молассы краевого прогиба и внешние покровы Карпат характеризуют условия пред-

дуговой тектоники и столкновение Европейского континента с дугой (Зоненшайн и др., 1990).

Судя по интенсивности вулканизма в среднем миоцене и, в частности, в позднем бадении, можно предположить, что это — одна из эпох активизации субдукционных явлений в Карпатской области. На это время приходится более 6 кратковременных вспышек вулканизма, продукты которого в наиболее полном объеме известны в Мукачевской впадине, где прослежено 5 горизонтов туфов мощностью 2-7 м (Данилович, 1976). Особенности извержения кислых продуктов обусловили значительный радиус распространения пеплового материала, наиболее тонкие фракции которого относились на расстояния до 300 км от предполагаемого места извержения. Об этом свидетельствуют многочисленные находки пирокластики и туфов кислого состава в отложениях Предкарпатского прогиба и Вольно-Подольской плиты.

Как показывают наши исследования, даже при отсутствии видимой пирокластики в отложениях, формировавшихся синхронно с вулканическими вспышками, можно установить влияние последних по биогеохимическим данным (Васильев, 1996). Каждый акт вулканизма — это индивидуальное событие, характеризующееся, в частности, геохимической спецификой. Так, верхнебаденские туфы и туффиты отличаются повышенным содержанием Zn, тогда как их палеогеновые аналоги — La, V, Zr, Ba; а сарматские — Ba, Pb и Zn (Данилович, 1976). Другую категорию химических элементов и соединений поставляют вулканические газы, это преимущественно подвижные в широком диапазоне обстановок зоны гипергенеза легкие химические элементы. С вулканическими газами, которые более чем на 90 % состоят из водяного пара, в окружающую среду поступают значительные количества CO₂, CO, H₂, N₂, NH₄, H₂S, HCl, углеводороды, бор.

Оценка содержания бора в раковинах бивальвий *Glycymeris pilosa deshayesi* показала, что во время формирования подгорских слоев в позднебаденский бассейн Вольно-Подольи вулканические продукты поступали с запада (Васильев, 2001). На рис. 8.1 видно, что концентрация бора в арагоните раковин увеличивается в направлении восток-запад. В местонахождениях в районе г. Золочева (села Подгорцы, Плугов, Елиховичи) в подгорских слоях появляются отдельные горизонты, обогащенные бором. Восточная часть изученной площади характеризуется заметно меньшим содержанием этого элемента в скелетах глицимерисов. Отмеченный эффект фиксируется и в арагонитовых раковинах других моллюсков (*Linga collumbella*, *Glans rudista* и др.) из подгор-

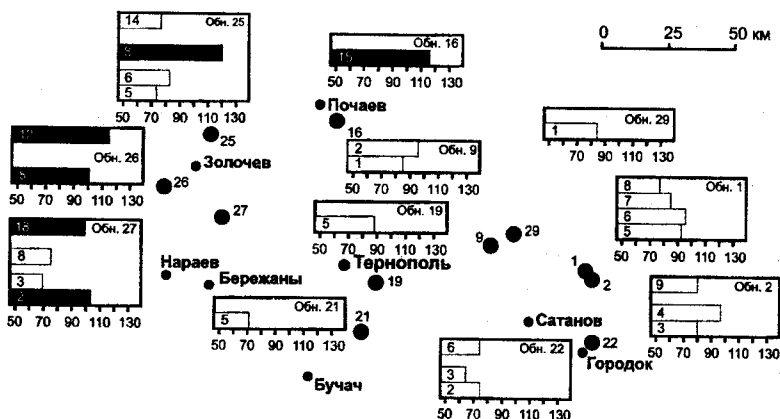


Рис. 8.1. Содержание бора (мкг/г) в раковинах бивальвий *Glycymeris pilosa deshayesi* из подгорских слоев среднего миоцена Воыно-Подоллии; темным цветом показаны значения выше 100 мкг/г

ских слоев, что нельзя сказать о кальцитовых раковинах *Ostrea edulis digitalina*, в которых распределение бора, по-видимому, контролируется другими факторами. В целом известно, что в арагоните бор накапливается предпочтительнее, чем в кальците (Карбонаты, 1987).

Наряду с бором в арагоните раковин из западной части площади необычно распределен и Sr, экстремумы его содержания во многих случаях совпадают с таковыми для бора (рис. 8.2). Парный коэффициент корреляции этих двух элементов для раковин глицимерид из подгорских песков западной части площади составляет +0,61, что существенно выше критического значения коэффициента корреляции для 95 % уровня значимости. Для тех же объектов восточной части площади коэффициент корреляции B и Sr заведомо незначимый.

Анализ полученных данных показывает, что заметную роль в формировании описанных биогеохимических аномалий сыграли биологический и экологический факторы, определившие селективное накопление химических элементов. Ожидаемое повышение содержания в области влияния кислого вулканизма цинка, которым в определенной мере обогащены вулканические продукты, извергавшиеся в позднем бадении, не зафиксировано. Скорее всего, это обусловлено миграционными особенностями элемента — в нейтральных и слабощелочных водах Zn малоподвижен (Пе-

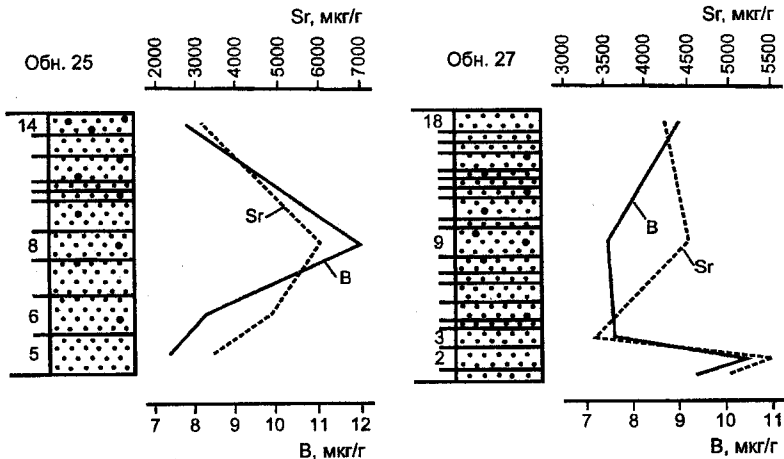


Рис. 8.2. Распределение бора и стронция в раковинах *Glycymeris pilosa deshayesi* из песчаных отложений подгорских слоев верхнего бадения у сел Подгорцы (обн. 25) и Плугов (обн. 27) Львовской области

рельман, 1989). В бикарбонатной или органоминеральной форме цинк энергично мигрирует в слабокислых водах, почему и распространен в пресноводных экосистемах. В противоположность цинку, бор мигрирует, главным образом, в слабощелочных водах в виде полиборных кислот, которые образуют труднорастворимые кальциевые и магниевые соли. По-видимому, такие соли в форме минеральных включений и образуют концентрацию бора в арагонитовых раковинах.

Субдукционный вулканизм в Кавказском регионе

Субдукционная вулканическая деятельность в Кавказском сегменте Средиземноморского пояса, сосредоточенная в пределах Аджаро-Триалетской вулканической дуги, началась в позднем мелу, достигла апогея в среднем эоцене и, постепенно ослабевая, локально продолжалась в позднем эоцене. По мнению Л. П. Зоненшайна и др. (1990), позднемеловая-эоценовая Аджаро-Триалетская дуга является частью протяженного пояса, простирающегося от Болгарии (Бургасский синклиорий) в Турцию (Понт), на Малый Кавказ и далее в Иран, Афганистан. Эоценовый пояс известково-щелочных вулкаников Малого Кавказа обнаруживает четкую полярность с юга на север и распадается на сегменты, каждый из которых контролировался своей сейсмофокальной зоной: то более крутой, то более пологой. С возникновением Ад-

жаро-Триалетской дуги было связано образование тыловых Черноморских бассейнов. Аджаро-Триалетская дуга является последней протяженной дугой в пределах Тетиса. Ее существование свидетельствует о том, что в палеогене еще оставалась достаточной ширины полоса океана Тетис, чтобы быть поглощенной и поддерживать вулканизм. В послезоценовое время дуги появлялись на непродолжительное время и были непротяженными, располагаясь на тех местах, где между сходящимися континентами оставалась непоглощенная океаническая кора, как сейчас существующие вулканические дуги в Средиземноморье – Эллинская и Калабрийская.



Рис. 8.3. Расположение карьера ИнГОКа, в котором изучены среднезоценовые отложения

Особенностью эоценового вулканизма на Кавказе был щелочной характер и медно-полиметаллическая рудная специализация. Аджаро-Триалетский вулканический пояс содержит многочисленные скарново-магнетитовые, колчеданные и меднопорфировые месторождения (Гутушвили, 1984).

На фоне спокойного субдукционного тектонического режима прибрежные равнины на южном склоне Украинского щита и Скифской плите покрывало среднезоценовое море, которое являлось частью океана Тетис. Большей частью оно представляло собой открытый морской бассейн с нормальной соленостью, и было заселено разнообразными организмами (Березовский, 1994).

Наиболее полно представленный и хорошо фаунистически охарактеризованный эоценовый разрез изучен в карьере Ингу-

лецкого горно-обогатительного комбината (ИнГОКа), расположенный в окрестностях г. Ингульца (рис. 8.3). Здесь терригенно-карбонатные среднеэоценовые отложения вскрыты на протяжении свыше 2 км и имеют мощность до 35 м (Васильев, Березовский, 2002).

Слои 1–17 (рис. 8.4) этого разреза на основании видового состава моллюсков и фораминифер отнесены к среднему эоцену (Зернецкий и др., 1994; Березовский, 1994, 1999). Слой 18 по фораминиферам и по присутствию марганцевых конкреций датируется нижним олигоценом. Наиболее фаунистически богатым является слой 7, из которого определены около 150 видов бивальвий (Березовский, 1994), около 100 видов гастропод, около 30 видов кораллов, кроме этого здесь встречаются мшанки, остатки иглокожих, остракоды, фораминиферы и др. Выше слоя 7 происходит резкое сокращение видового состава моллюсков и почти полное исчезновение кораллов.

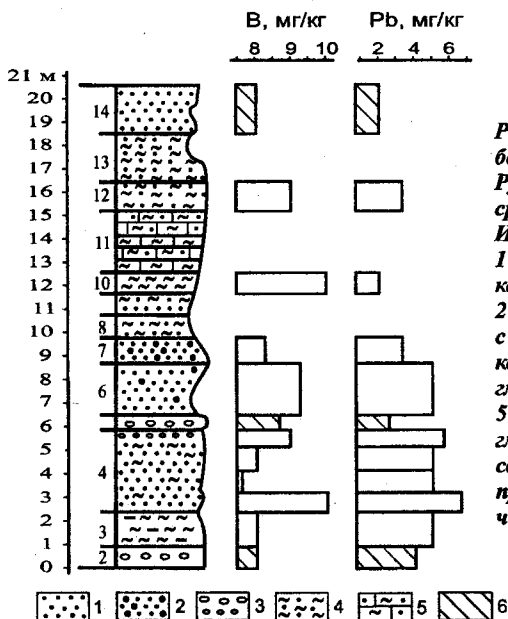


Рис. 8.4. Распределение бора и свинца в раковинах *Pycnodonte gigantea* из среднего эоцена карьера ИнГОКа.

1 - пески с детритом и раковинами моллюсков; 2 - крупнозернистые пески с гравием, 3 - гравелиты и конгломераты; 4 - песчано-глинистые отложения; 5 - известково-алевритоглинистая порода; 6 - слои, сформировавшиеся на фоне предполагаемых орогенических событий

Для палеобиогеохимических исследований использованы раковины бивальвий *Pycnodonte gigantea* (Sol.) из слоев 2–7, 10, 12 и 14 рассмотренного выше эоценового разреза. Раковины *P. gi-*

gantica, в отличие от скелетов других встреченных моллюсков, характеризуются хорошей сохранностью, что обусловлено свойственным всем устричным кальцитовым составом раковин. По содержанию в раковинах магния и стронция степень геохимических постседиментационных изменений вещества большинства раковин оценивается как удовлетворительная (Brand, Veizer, 1980). Концентрация марганца в изученных раковинах несколько выше, чем в современных устрицах, но этот эффект, скорее всего, определен спецификой седиментогенеза.

Признаком проявлений субдукционного вулканизма, по-видимому, является повышение содержания в раковинах *P. gigantea* бора и свинца, что связывается с обогащением вод обитания устриц этими химическими элементами вследствие активизации вулканических процессов. Пики концентрации этих элементов в большинстве случаев совпадают, а минимальные значения приурочены к интервалам разреза, сформировавшимся, по нашему мнению (Васильев, 2002), во время орогенических фаз, когда поддвижения как такового практически не было (Helwig, Hall, 1976).

Каждый акт вулканизма — это индивидуальное событие, характеризующееся и геохимической спецификой. Для кавказских островных дуг, в частности Аджаро-Триалетской и ее аналогов, был характерен андезитовый (местами субщелочной и щелочной) вулканизм с халькофильной геохимической специализацией (Лордкипанидзе и др., 1984). Возможно, с этой специализацией связан рост содержания свинца в раковинах среднеэоценовых устриц. При $pH=8$ свинец может довольно энергично мигрировать в воде не только в виде хлорида, но и бикарбоната (Попов и др., 1979).

Связь бора с островодужным вулканизмом общеизвестна, вместе с вулканическими газами и паром в ассоциации с другими легкими химическими элементами бор в больших количествах поступает в поверхностные воды (Перельман, 1989). Бораты обладают высокой геохимической подвижностью в слабощелочных окислительных обстановках морских вод, поэтому бор обычно обнаруживается в раковинах моллюсков на значительном удалении от места его поступления в бассейн (Васильев, 1997).

Плейстоценовый грязевой вулканизм Керченского полуострова

Сведения о «грязных ключах» и «грязных вулканах» Керченского полуострова встречаются в работах К. Габлица (1885), П. Палласа (1795), Н. И. Воскобойникова и С. В. Гурьева (1832),

Ф. де Монпере (1838) и многих других. Не иссяк интерес к грязевому вулканизму и в наше время (Грязевой вулканизм..., 1971; Limonov et al., 1996; Aloisi et al., 2000; Wiedicke et al., 2001), что во многом продиктовано интересами нефтяной и рудной геологии. Грязевой вулканизм не является уникальным явлением. Грязевые вулканы известны во многих районах мира, располагаются они преимущественно в пределах молодых тектонически активных зон. Наиболее широко представлены в Средиземноморском складчатом поясе. Существует точка зрения, что грязевой вулканизм является одним из остаточных проявлений затухающих субдукционных процессов (Зоненшайн и др., 1990), либо следствием интенсивной тектонической нагрузки (сильного латерального сдавливающего стресса) при коллизии (Limonov et al., 1996).

Грязевые вулканы имеют мало общего с настоящим вулканизмом, их образование обусловлено тектоническими процессами и связано с наличием в разрезе обводненных пластичных глинистых толщ. Многие исследователи отмечают, что для возникновения грязевых вулканов необходимы диапировые складки с аномально высоким давлением газов. Связывают грязевые вулканы и с глубинными разломами (Грязевой вулканизм..., 1971). Таким образом, можно полагать, что зарождение грязевого вулканизма обусловлено определенной комбинацией природных явлений разного характера, лишь одного из них в отдельности для возникновения грязевых вулканов не достаточно.

Проявления грязевого вулканизма сопровождаются выносом из недр значительных по объему и контрастных по составу потоков вещества в твердом, жидком и газообразном состоянии, которые извергаются и изливаются на дневную поверхность. Можно ожидать, что поступление таких потоков в водный бассейн найдет геохимическое отражение, а максимумы активности грязевых вулканов в прошлом могут быть оценены по палеобиогеохимическим данным.

Одним из наиболее интересных районов проявления грязевого вулканизма является Керченский полуостров. В рамках настоящей работы изучался химический состав раковин бивальвий из пяти разрезов плейстоценовых морских террас Керченского п-ова: мыса Казантип, оз. Чокракского, оз. Тобечикского, оз. Узунларского и мыса Чауда (рис. 8.5). Изучены отложения чаудинских, древнеэвксинских, узунларских и карангатских слоев (Чепалыга и др., 1989). Раковинный материал, который лег в основу настоящего раздела, собран и подготовлен к анализу Г. А. Смысловым и любезно передан автору Л. И. Смысловой.

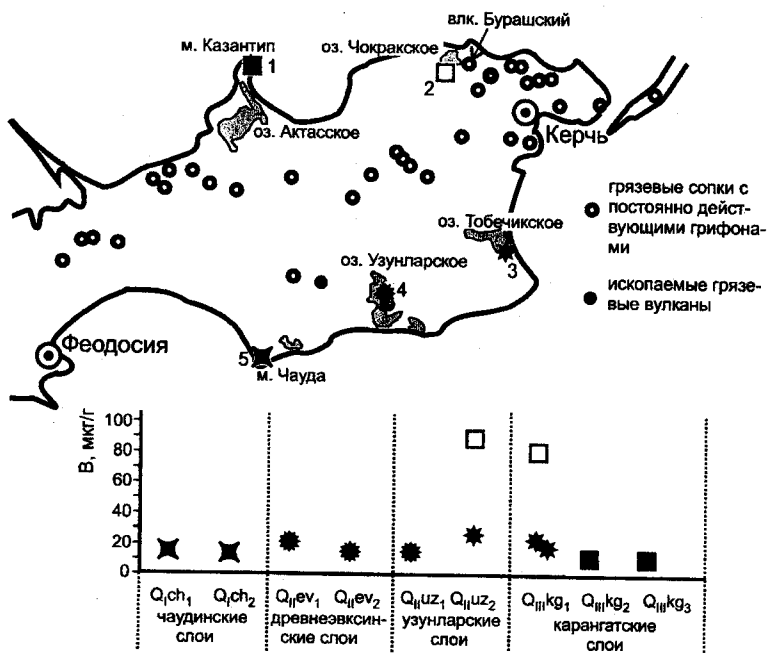


Рис. 8.5. Среднее содержание бора в раковинах плейстоценовых *Didacna crassa* (для чаудинского горизонта) и *Cardium edule* (для всех остальных) из нескольких местонахождений Керченского п-ова и его связь с грязевым вулканизмом (значки на карте соответствуют значкам на диаграмме)

Для палеобиогеохимических исследований отбирались раковины моллюсков, характеризующиеся наилучшей сохранностью и достаточным стратиграфическим интервалом распространения. Более других этим требованиям соответствуют арагонитовые раковины бивальвий *Cardium edule* L. и *Didacna crassa* (Eichw.).

Продукты грязевого вулканизма характеризуются определенной специфичностью химического состава. Сопочные газы состоят преимущественно из метана и CO₂, сопочные воды приносят на поверхность хлориды и гидрокарбонаты натрия, их минерализация достигает 500–600 мг-экв/л. Одним из наиболее типоморфных химических элементов грязевулканической деятельности является бор, что отмечали еще В. И. Вернадский и С. П. Попов (1900). Его содержание в сопочной брекчии может достигать 0,4 % (Грязевой вулканизм..., 1971), причем концентрация закономерно уменьшается от центров грязевых вулканов к

периферии. В ископаемых сопочных брекчиях бора значительно меньше, чем в современных. Это объясняется присутствием этого элемента в легкорастворимых формах (бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), которые не задерживаются в промежуточных звеньях ландшафта.

Из пяти изученных разрезов плейстоцена аномальное содержание бора в раковинах *Cardium edule* и *Didacna crassa* зафиксировано лишь в одном — в отложениях узунларских и нижнекарагантских слоев в юго-западной части Чокракского озера (рис. 8.5). В других местонахождениях, независимо от возраста изученных отложений, содержание бора в раковинах примерно на порядок ниже. Это касается и разреза в районе оз. Узунлар, на северо-восточном берегу которого располагается Узунларско-Кончекское сопочное поле. Но активная фаза этого вулкана приходилась на неогеновый период. Сопочные брекчии встречены здесь в киммерийских отложениях и в более древних — сарматских, караганских и чокракских (Грязевой вулканизм..., 1971). Поэтому следы грязевулканической деятельности в раковинах плейстоценовых моллюсков не зафиксированы.

Установленная локализация аномалии бора легко объяснима: в районе Чокракского озера расположено несколько грязевых сопков. Эта площадь входит в состав северной антиклинальной зоны Керченского п-ова, вытянувшейся от Казантипского залива до Керченского пролива. Многочисленные грязевые вулканы этой зоны, возможно, обусловлены близостью крупного широтного разлома, трассируемого береговой линией Керченского полуострова (Грязевой вулканизм..., 1971).

Формирование грязевых вулканов северной антиклинальной зоны началось в сармате, а, возможно, и ранее. В наиболее близком к изученному разрезу Бурашском грязевом вулкане широко представлены понтические сопочные брекчии. Очевидно, что, как минимум, с понта и по нынешнее время этот вулкан неоднократно проявлял активность. Современная деятельность Бурашского вулканического очага отмечается в нескольких пунктах, известны две действующие сопки и 5-6 грязевых грифонов (Науменко, 1968).

Активность Бурашского грязевого вулкана на протяжении плиоцена и антропогена, с одной стороны, и высокая миграционная активность форм бора, выделяемых вулканом, с другой, позволяют биогеохимическими средствами довольно точно фиксировать периоды наиболее активной грязевулканической деятельности. Попытка реконструкции деятельности Бурашского грязевого вулкана в конце среднего и начале позднего плейсто-

цена показана на рис. 8.6. Довольно детальное опробование разреза узунларских и нижнекарангатских слоев в районе Чокракского озера позволили выделить в течение периода, соответствующего времени их образования, несколько, а точнее, пять активизаций деятельности вулкана. По-видимому, Бурашский вулкан был более активным в раннекарангатское время, так как именно в карангатских раковинах *Cardium edule* фиксируются максимальное содержание бора — около 150 мкг/г. Судя по характеру приведенной на диаграмме кривой, можно предположить, что в узунларское и раннекарангатское время стиль извержений несколько отличался. Для узунлара, по-видимому, были характерны менее интенсивные, но более частые извержения, а для раннего карангата — более мощные, но редкие, перемежаемые сравнительно длительными периодами затухания. После извержения бор сравнительно быстро смывался с сопочной брекчии и поступал в прилегающие акватории, где накапливался моллюсками. В периоды затухания поступление бора в смежные бассейны постепенно сокращалось, что и отразилось на уровне концентрации этого элемента в раковинах.

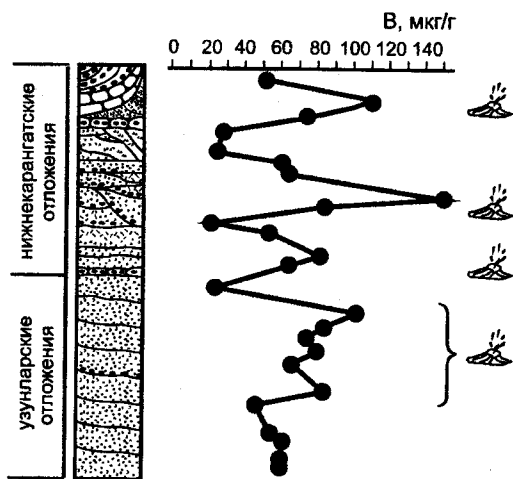


Рис. 8.6. Распределение бора в раковинах *Cardium edule* из узунларских и нижнекарангатских отложений плейстоцена юго-восточной части Чокракского озера в зоне влияния грязевого вулканизма

Концентрация бора в продуктах извержения может изменяться во времени. Как свидетельствуют результаты наблюдений за современной деятельностью грязевых вулканов (Гуляева, 1939), содержание бора в грязевулканических водах не зависит от степени их минерализации и может изменяться в пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч миллиграммов B_2O_3 на

литр. Учитывая это, следует соблюдать осторожность при количественной интерпретации параметров грязевых палеовулканов по концентрации бора в раковинах моллюсков. В то же время факт активизации деятельности грязевых вулканов по росту содержания бора в арагонитовых раковинах моллюсков фиксируется уверенно.

Выводы к главе 8

1. Следы кайнозойского субдукционного вулканизма Карпатского и Кавказского сегментов Средиземноморского складчатого пояса уверенно прослеживаются в синхронных эпиплатформенных отложениях по данным палеобиогеохимического анализа. Эффект вулканической деятельности проявляется в составе раковин моллюсков повышением содержания бора, а также других специфичных для того или иного извержения химических элементов. Так, кроме бора, среднемиоценовый Карпатский вулканизм фиксируется по активизации биологического накопления моллюсками стронция, а среднеэоценовый Кавказский вулканизм — свинца. Бор обладает высокой геохимической подвижностью в слабощелочных окислительных обстановках морских вод, поэтому следы его поступление в бассейн хорошо обнаруживаются даже на значительном удалении от места извержения.

2. Реконструкция деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова в конце среднего и начале позднего плейстоцена позволила выделить в течение этого периода несколько событий активизации грязевулканической деятельности. В зоне влияния действовавших в плейстоцене грязевых вулканов содержание бора в раковинах бивальвий достигало значений, на порядок и более превышающих фоновое содержание. По-видимому, более активными извержения были в раннекарангатское и узунларское время, хотя их стиль в эти периоды заметно отличался. Для узунларского времени были характерны менее интенсивные, но более частые извержения, а для раннего карангата — более мощные, но редкие, перемежаемые сравнительно длительными периодами затухания.

ГЛАВА 9 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ СУБМАРИННОГО ПОДТОКА

Подводная разгрузка подземных вод часто происходит из субмаринных источников, приуроченных к тектоническим нарушениям. Объемы и состав эндогенных и других флюидов, которые поступают таким образом в морские воды, определяются, наряду с другими причинами, геохимической специализацией, тектонической активностью и ориентировкой разрывных нарушений. Наиболее контрастно последствия субмариной разгрузки глубинных флюидов проявлены в мелководных эпиплатформенных морях, в частности, следы такого рода процессов можно фиксировать средствами биогеохимического анализа в кайнозойских отложениях, сформировавшихся в эпиплатформенных бассейнах на окраинах Украинского щита.

Биогеохимические свидетельства субмариной разгрузки подземных вод в кайнозойские бассейны южной и юго-западной окраин Украинского щита

Начиная с конца палеоцена, Украинский щит неоднократно испытывал трансгрессию морских вод с юга, благодаря чему на его периферических частях развиты сравнительно маломощные толщи палеогеновых и неогеновых отложений. Кайнозойские морские бассейны юга и юго-запада Украины формировались и трансформировались на фоне тектонических движений, обусловленных орогенезом в Средиземноморском подвижном поясе, в основном в Карпатском и Кавказском сегментах. Субдукционные и коллизионные процессы, отражавшие сближение и конечное столкновение Евразии с Африкой, не только привели к формированию таких крупных горных сооружений как Карпаты, Большой Кавказ, но и оказывали существенное механическое воздействие на жесткие блоки Украинского щита. Вследствие такого воздействия на тектонически активных участках межблоковых шовных зон и в оперяющих их разрывных нарушениях имели место процессы массопереноса, которые выражаются в восходящей разгрузке эндогенных газов и вод глубокого формирования, обогащенных специфическими химическими элементами.

В рамках настоящих исследований свидетельства проявления субмаринной разгрузки подземных вод установлены по палеобиогеохимическим данным в среднеэоценовых отложениях в окрестностях г. Ингульца Днепропетровской области, в среднемиоценовых отложениях Волыно-Подольской плиты на западе Хмельницкой области, а также в нижнесарматских отложениях южной окраины Украинского щита.

Для палеобиогеохимических исследований использованы раковины бивальвий. Из среднеэоценовых моллюсков для этих целей наиболее подходящими оказались раковины *Pycnodonte gigantea*. Также использовались раковины баденских *Glycymeris pilosa deshayesi*, *Lucinoma borealis*, *Venus multilamella* и сарматских *Donax dentiger*, *Ervilia dissita*, *Venerupis vitaliana*.

В изученных разрезах, формировавшихся на фоне субдукции (эоцен южной окраины Украинского щита, миоцен Волыно-Подоллии), отчетливо выделяются интервалы с «орогенической» окраской. Так, для раковин *Pycnodonte gigantea* из «орогенических» интервалов среднеэоценовой толщи отмечается повышенное содержание Mn, Ni, Cr (рис. 9.1). Для разрывных нарушений фундамента Украинского щита в южной части Криворожско-Ингу-

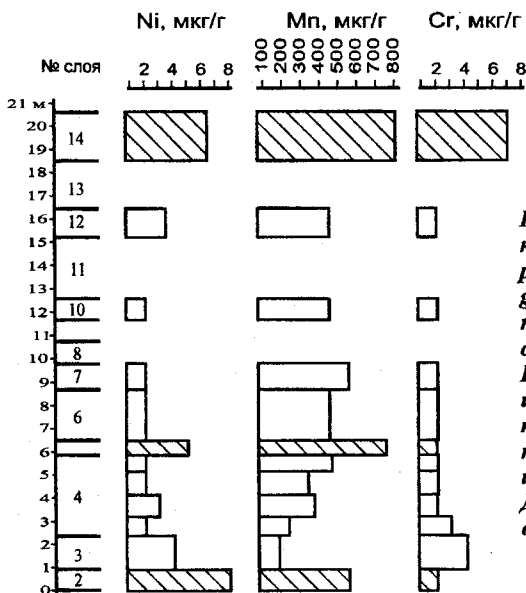


Рис. 9.1. Содержание никеля, хрома и марганца в раковинах *Pycnodonte gigantea* из среднеэоценовых отложений района г. Ингульца. Штриховкой показаны интервалы разреза, которые интерпретируются как сформировавшиеся на фоне орогенеза. Данные о литологии приведены на рис. 8.2.

лещкой структурно-геохимической зоны характерна сидерофильная минерализация (Галицкий и др., 1984), из чего можно предположить, что металлы из упомянутой ассоциации поступали в бассейн осадконакопления в результате тектонической активизации разрывных нарушений. Субмаринный подток флюидов, содержащих значительное количество Mn, Ni, и, в меньшей мере, Sr, мог вызвать избыточные концентрации этих же химических элементов в морской воде и организмах.

Для позднебаденских моллюсков Волыно-Подолии установлена отчетливая ритмичность содержания в раковинах бария и меди в песках подгорских слоев и в литотамниевых известняках тернопольских слоев (рис. 9.2). Наиболее ярко эффект накопления Ba и Cu в раковинах выражен в разрезах юго-восточной части площади (Васильев, 1997), в других изученных обнажениях содержание этих микроэлементов в раковинах не превышает фонового значения и не обнаруживает заметных вариаций. Упомянутый эффект зафиксирован практически для всех изученных двустворчатых и брюхоногих моллюсков. Особо обращает на себя внимание весьма значительное обогащение раковинного вещества из обнажений 1, 22 и 23 барием. Содержание этого элемента в

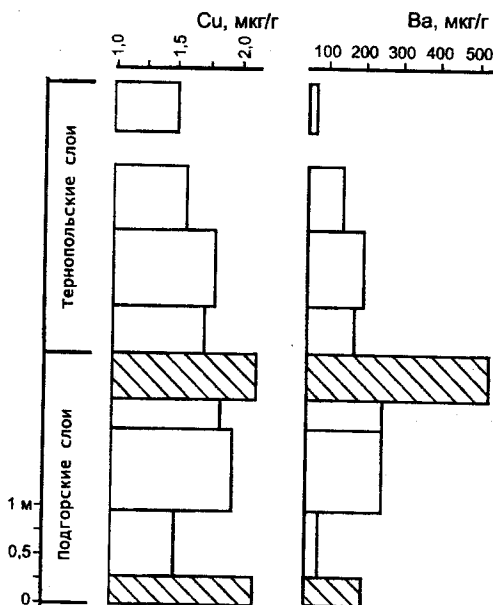


Рис. 9.2. Содержание меди и бария в раковинах *Glycymeris pilosa deshayesi* из подгорских и тернопольских слоев верхнего бадения. Штриховкой показаны интервалы разреза, которые интерпретируются как сформировавшиеся на фоне орогенеза

аномальных интервалах разрезов иногда превышает фоновые значения на порядок и более (табл. 9.1). Превышения в концентрации меди не так значительны, но статистически достоверны при уровне вероятности 0,95. Кроме видов, упомянутых в табл. 9.1, аномальное содержание бария и меди в указанных местонахождениях установлено для бивальвий *Corbula gibba*, *Nucula nucleus*, *Panopaea meynardi*, *Glans rudista*, *Cardites duboisi*, гастропод *Gibbula buchi*, *Natica millepunctata*, *Conus dujardini*.

С высокой степенью вероятности можно предположить, что эффект обогащения раковин Ba и Cu связан с активизацией Подольской структурно-геохимической зоны, к которой он приурочен пространственно, а цикличность в проявлении этого эффекта отражает ритм тектонических движений в зоне субдукции Карпатского орогена. Развитие Карпатского орогена по орогенической схеме приводило к активному надвигообразованию во фронтальной части надвигаемой плиты и к оживлению разрывной тектоники по всей плите. По-видимому, этот процесс был проявлен и в пределах крупного линейамента Волыно-Подольской плиты – Подольского глубинного разлома (рис. 9.3). В зоне его влияния в породах кристаллического фундамента выделяется Подольская структурно-геохимическая зона, которая характеризуется выраженной концентрацией таких химических элементов как Pb, Cu, Ba, Bi, La, Nb, Ce, P, F (Галицкий и др., 1984). Участок

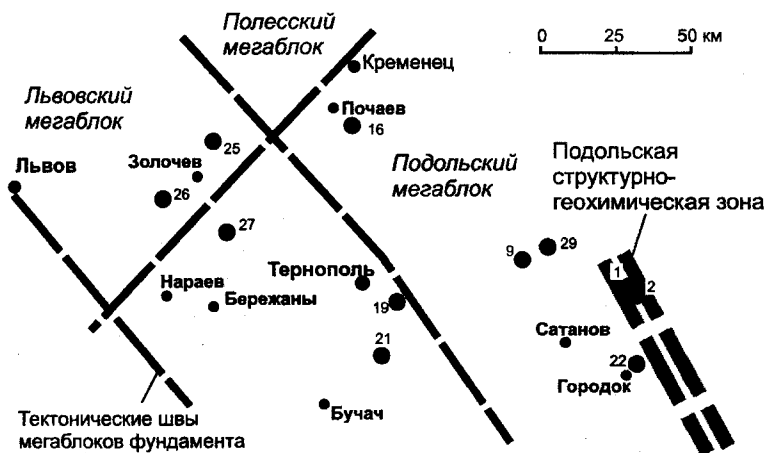


Рис. 9.3. Тектоническая схема Волыно-Подольской плиты (Знаменская, Чебаненко, 1985) и расположение изученных обнажений верхнего бадения

проявления отмеченного эффекта расположен непосредственно над Подольским разломом (Васильев, Журавель, 1989). Отметим, что из всех перечисленных выше химических элементов в раковинах моллюсков оценивались лишь медь, свинец, барий и лантан. О закономерном росте содержания меди и бария мы говорили выше, свинец и лантан также характеризуются хоть и не столь устойчивой, но все же несколько повышенной концентрацией (Васильев, 1997).

Таблица 9.1

Максимальное содержание меди и бария (мкг/г) в арагонитовых раковинах позднебаденских моллюсков из местонахождений в зоне влияния Подольской структурно-геохимической зоны (А) и за ее пределами (Б)

Изученные виды	<i>Glycymeris pilosa deshayesi</i>		<i>Venus multi-lamella</i>		<i>Callistichione</i>		<i>Oxystele orientalis</i>		<i>Turitella bicarinata</i>		
	Cu	Ba	Cu	Ba	Cu	Ba	Cu	Ba	Cu	Ba	
А	Обн. 1	2,2	560	4,5	770	2,5	1120	3,1	220	2,2	1350
	Обн. 22	1,5	750	1,5	950	1,5	1070	2,0	170	1,4	280
	Обн. 23	2,0	410	1,9	150	—*	—	—	—	1,4	180
Б	Обн. 16	1,5	60	1,5	70	1,3	90	1,3	50	—	—
	Обн. 25	1,4	60	—	—	1,2	130	1,7	30	1,1	50
	Обн. 27	1,3	120	1,8	210	1,4	210	1,6	40	1,4	40

* прочерк означает, что этот вид в обнажении не встречен

В изученных нижнесарматских разрезах также хорошо выражены интервалы, формировавшиеся на фоне орогенеза, но уже в коллизионном режиме. В составе информативных ассоциаций таких интервалов выделяются несколько микроэлементов, которые образуют высокое содержание в раковинах в пределах определенной части бассейна. Характер проявления и геохимическая окраска выявленных эффектов позволяют связать их с коллизионными процессами в Альпийском подвижном поясе в позднем миоцене (Васильев, 2002). Орогенические движения этого време-

ни отличались интенсивностью и имели ритмический характер. Вследствие этого дислокациям различного масштаба были подвержены не только Малоазиатско-Иранская область, Большой и Малый Кавказ, но и территории, прилегающие к ним с севера: подвижки ощущались и в жестких блоках фундамента Украинского щита.

Ассоциация микроэлементов, рост которых в скелетном веществе не менее выражен, имеет специфический состав в пределах каждого местонахождения. Исходя из состава, эта ассоциация может быть связана с активизацией субмаринной разгрузки вод по разрывным нарушениям фундамента. Специализация расположенных вблизи изученных разрезов структурно-геохимических зон щита не противоречит этому предположению (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Связь повышенного содержания микроэлементов в раковинах моллюсков и геохимической специализации близлежащих структурно-геохимических зон (Галицкий и др., 1984; Минерализация олова..., 1986)

Местонахождение	Ассоциация микроэлементов в раковинах	Структурно-геохимические зоны и их геохимическая специализация
с. Веселянка	Mn, La, Ce	Черниговская структурно-геохимическая зона (Nb, La, Ce, Sr, P, Mn, Mo)
с. Широкое	Mn, Cr, Ni	Ингулецко-Криворожская межблочная геохимическая зона (Mo, Cr, Ni, Sn, Yb, Cu, Mn)
карьер Чкаловский-2	Pb, Cu, Zr	Каменское разрывное нарушение (Mo, Cu, Pb, W)
карьер Грушевский	Ni, Mn, Pb	Локальные концентрации сидерофильных элементов (Mn, Ni, Cr, Co)

Эндогенное происхождение в раковинах *Donax dentiger* из нижнего сармата, описанного в окрестностях с. Веселянки, по-видимому, имеют Mn, La, Ce (рис. 9.4), рост их содержания связан с активизацией разрывных нарушений. Особо следует отметить заметную контрастность в концентрации лантана и церия, которые обычно распределены в раковинах моллюсков монотонно. В непосредственной близости от изученного разреза располо-

жена Черниговская (по с. Черниговка) структурно-геохимическая зона, типоморфными химическими элементами которой являются Nb, La, Ce, Sr, P, Mn, Mo (Галицкий и др., 1984). Из приведенного перечня ниобий, фосфор и молибден не определялись, стронций в раковинах контролируется обменными реакциями организма, а вот оставшиеся La, Ce и Mn характеризуются хорошо выраженными максимумами в пределах рассматриваемой «аномалии». Можно предположить, что обогащение вод обитания и, как следствие, тканей моллюсков этими элементами вызвано субмаринным подтоком последних с глубинными флюидами по активизированным разрывам Черниговской структурно-геохимической зоны.

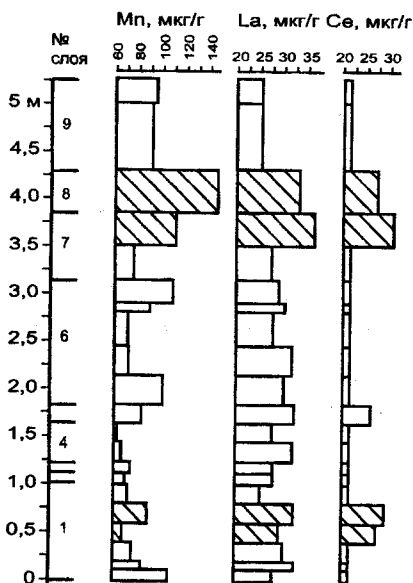


Рис. 9.4. Распределение марганца, лантана и церия в раковинах *Donax dentiger* из нижнесарматских отложений в окрестностях с. Веселянки. Штриховкой показаны интервалы разреза, которые интерпретируются как сформировавшиеся на фоне орогенеза

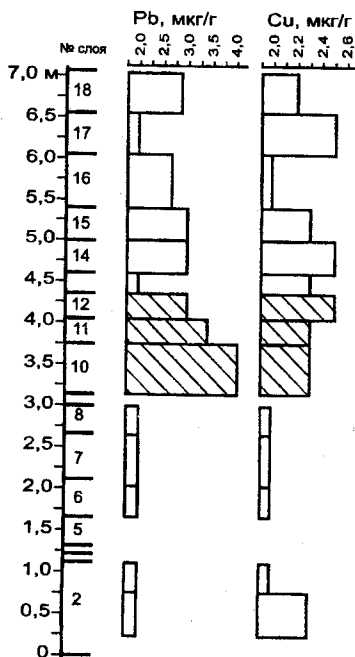


Рис. 9.5. Распределение свинца и меди в раковинах *Ervilia dissita* из нижнесарматских отложений карьера Чкаловский-2 в окрестностях г. Орджоникидзе

В раковинах *Ervilia dissita* из окрестностей г. Орджоникидзе в интервалах разреза нижнего сармата, сформировавшихся на фоне орогенеза, локальную геохимическую ситуацию отражает распределение свинца и меди (рис. 9.5). Интенсификация поглощения этих элементов моллюсками, по-видимому, связана с активизацией Каменского разлома, имеющего халькофильную специализацию (Минерализация олова..., 1986).

Наряду с очевидным сходством геохимических эффектов в двух изученных разрезах, отметим и определенное их своеобразие. В сарматских отложениях карьера Чкаловский-2 интервал, в которых раковины *Ervilia dissita* характеризуются повышенным содержанием свинца и меди значительно растянут, что не наблюдалось для разреза с. Веселянки. Очевидно, активный вынос упомянутых выше элементов из зон минерализации, вызванный тектоническими движениями, продолжался длительное время, что, вероятно, связано с особенностями структуры флюидоподводящих каналов. На рис. 9.5 хорошо видно, что в нижней части разреза Pb и Cu содержатся в раковинах в значительно меньшем количестве, чем в верхней части.

В нижнесарматских отложениях с. Широкое (рис. 9.6) в интервалах, связываемых нами с орогенезом, в раковинах *Venerupis vitaliana* появляется ассоциация Mn, Cr, Ni. Ее формирование, вероятно, имеет отношение к субмаринной разгрузке местных зон минерализации. Эти сидерофильные элементы типоморфны для Ингулеcko-Криворожской геохимической зоны (Галицкий и др., 1984).

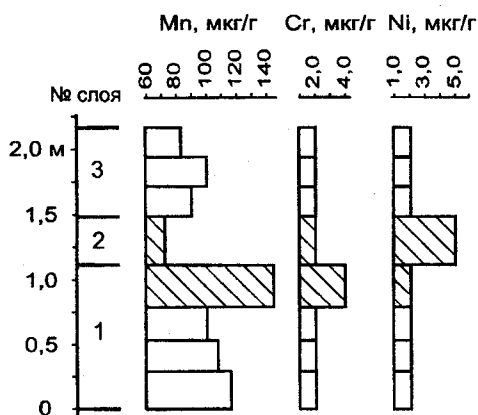


Рис. 9.6. Распределение марганца, никеля и хрома в раковинах *Venerupis vitaliana* из нижнесарматских отложений на южной окраине с. Широкое

В среднесарматском разрезе карьера Грушевский в окрестностях г. Марганец на основании изучения химического состава раковин *Mastra vitaliana* также фиксируются биогеохимические эффекты, обусловленные тектогенезом. Качественно они практически такие же, как и в рассмотренных выше нижнесарматских разрезах. Для интервалов, которые, по нашему мнению, сформировались на фоне активизации коллизионных процессов в Альпийском поясе, характерно повышение в раковинах содержания никеля, марганца и свинца (рис. 9.7), что в целом отвечает специализации локальных точек минерализации в этом районе (Минерализация олова..., 1986).

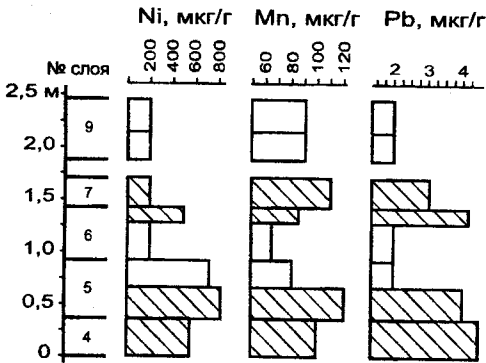


Рис. 9.7. Распределение никеля, марганца и свинца в раковинах *Mastra vitaliana* из среднесарматских отложений в Грушевском карьере в окрестностях г. Марганца

На южной периферии Украинского щита в районе г. Ингульца изучены среднеэоценовые и нижнесарматские отложения, которые формировались на фоне различных по амплитуде субдукционных и коллизионных тектонических процессов в Малоазиатско-Иранской и Кавказской областях Средиземноморского пояса. Характерно, что в раковинах сарматских бивальвий *Venerupis vitaliana* из интервала, отвечающего, по нашим представлениям, периодам усиления тектогенеза, и в раковинах среднеэоценовых *Pycnodonte gigantea* из «орогенических» интервалов, отмечен рост содержания одних и тех же металлов – Mn, Cr, Ni.

Сравнительный анализ состава биогеохимических аномалий и парагенетических ассоциаций элементов зон минерализации позволяет предположить, что в большей степени активизации подвергаются разрывные нарушения субмеридианальной ориентировки, вероятно за счет сдвиговых перемещений блоков. Спектр элементов, которые участвуют в субмаринных ассоциациях, довольно

разнообразен, в его состав входят химические элементы с самыми различными свойствами и степенью геохимической подвижности. Как правило, это ионы с низкой активностью в морских водах, поэтому дистанции их миграции незначительны, а ореолы рассеяния локальны.

Расположение выявленных зон субмаринной разгрузки глубинных флюидов в кайнозойские эпиплатформенные моря окраин Украинского щита и их связь с крупными шовными зонами фундамента показаны на рис. 9.8.

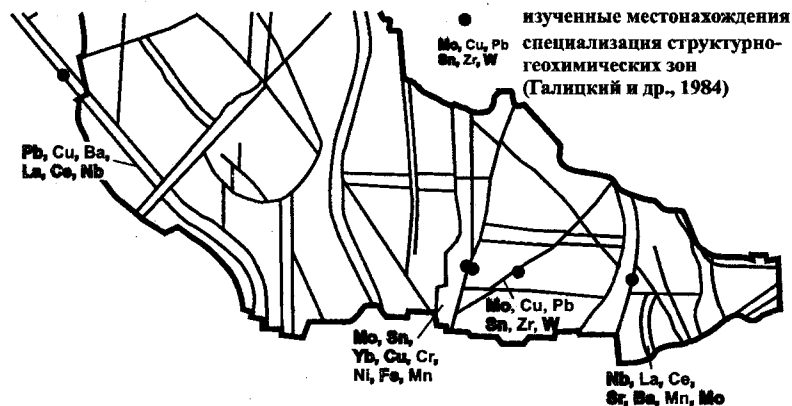


Рис. 9.8. Установленные по палеобиогеохимическим данным зоны субмаринной разгрузки подземных вод на южной и юго-западной периферии Украинского щита. Черным цветом показаны химические элементы, повышенные концентрации которых зафиксированы в раковинах моллюсков

Разгрузки газов и вод глубокого формирования, вероятно, подобные реконструированным нами, описаны в подземных водах гидротермальных систем Донбасса (Суярко, 2001). Высокая современная тектоническая активность отмечается для Криворожско-Кременчугского глубинного разлома, с чем связаны разнообразные аномальные явления, в том числе и особый химический состав подземных вод (Ахкозов, Мечников, 2002).

Интересные результаты, касающиеся состояния и характера миграции глубинных флюидов, получены в процессе изучения поровых растворов керна Кольской сверхглубокой скважины (Комаров, Ронин, 1999). Предполагается, что движение металлонасыщенных поровых растворов происходит в виде изолированных струй, каждая из которых характеризуется достаточным

своеобразием состава. Металлонасыщенность отдельных струй может в 500-600 раз превышать фоновый уровень. Данные поверхностных гидрохимических съемок позволили авторам цитируемой работы установить сквозную миграцию элементов порых растворов до сброса в море.

Палеобиогеохимические свидетельства глубинного происхождения марганца руд Никопольского бассейна

Никопольский марганцеворудный бассейн является одним из крупнейших в мире. Его площади вытянулись узкой дугой на южном склоне Украинского щита на протяжении 250 км от реки Ингулец на западе до юго-западной окраины Приазовского массива на востоке (рис. 9.9). Рудоносные пачки залегают трансгрессивно на кристаллическом фундаменте и эоценовых отложениях. Залежи марганцевых руд имеют мощность до 3 м. Состав руд закономерно изменяется от окисного до окисно-карбонатного и карбонатного (Никопольский марганцеворудный..., 1974). В непосредственной близости от Никопольского марганцеворудного бассейна располагаются Криворожская и Белозерская железорудные зоны, содержащие значительные запасы окисленных мартиновых руд.

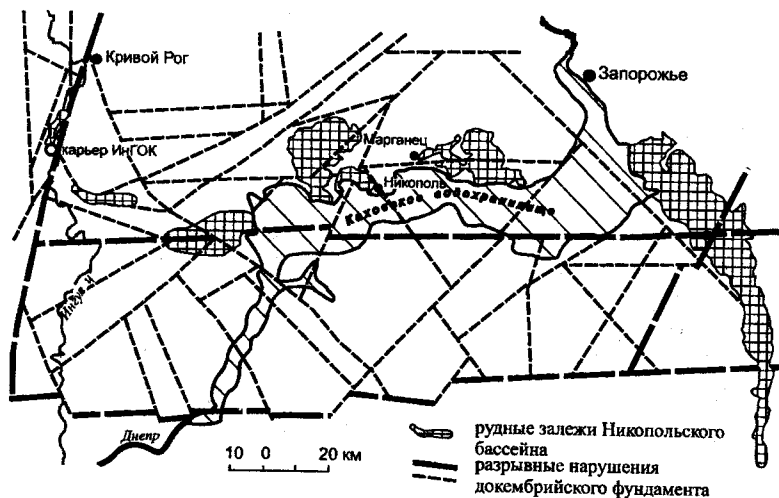


Рис. 9.9. Тектоническая схема Никопольского марганцеворудного бассейна

Строение рудных тел, минералогия руд и закономерности рудообразования в Никопольском бассейне достаточно хорошо изучены (Страхов и др., 1967; Никопольский марганцеворудный..., 1974; Страхов, 1976). Пожалуй, основной еще не решенной проблемой является выяснение источника марганца (Roy, 1981).

Обычно среди главных поставщиков марганца в области аккумуляции рассматривают эндогенные флюиды, связанные в основном с подводным вулканизмом (Park, 1956), и процессы выветривания древних пород. Учитывая, что Никопольский бассейн достаточно удален от мест проявления подводного вулканизма, предпочтение отдается экзогенному источнику марганца (Страхов и др., 1967). С этой позиции аккумуляция марганцевых руд рассматривается как результат выветривания основных и ультраосновных пород Украинского щита. Вместе с тем, руды никопольского типа бедны железом, что ставит под сомнение их образование за счет экзогенных процессов. В связи с этим некоторые исследователи (Hewett, 1966; Dzotsenidze, 1974; Мстиславский, 1982) предпринимали попытки объяснить поступление марганца в бассейн осадконакопления не в составе обломочного материала, а из эндогенных источников. В частности, образование нижнеолигоценых марганцеворудных месторождений Украины и Грузии связывается с активизацией глубинных разломов, возникновением региональных глубоководных провалов, рифтовых зон и подновлением долгоживущих поперечных структур (Мстиславский, 1982).

Идея реконструкции условий образования осадочных месторождений полезных ископаемых с использованием моллюсков не нова (Барг, 1987). Палеобиогеохимические данные, полученные нами в последнее время, позволяют взглянуть на проблему источника марганца, по крайней мере, Никопольского бассейна несколько с других позиций.

В рамках палеобиогеохимических исследований изучен химический состав раковин устриц *Pycnodonte gigantea* из наиболее полно представленного и хорошо фаунистически охарактеризованного разреза эоцена-олигоцена в карьере Ингулецкого горно-обогатительного комбината на окраине г. Ингулец. Здесь палеогеновые отложения представлены преимущественно алевроглинистыми отложениями с прослоями песчаников и конгломератов (Березовский, 1999). Завершается палеогеновый разрез глинистым слоем с марганцевыми конкрециями — это периферическая часть Никопольского марганцеворудного бассейна (Ингулецкое месторождение).

Интерпретация палеобиогеохимических данных показала, что гидрохимия вод эоценового моря на южной окраине Украинского щита во многом определялась тектоническими процессами в Средиземноморском подвижном поясе. В эоцене эта часть активной окраины Евразии развивалась в субдукционном режиме (Копп, 1997), о чем свидетельствует, в частности, формирование Аджаро-Триалетского островодужного вулканического пояса с халькофильной (Cu-Pb) специализацией (Лордкипанидзе и др., 1984). Развитие субдукционных процессов в соответствии с поддвиговой и орогенической моделями попеременно (Helwig, Hall, 1974) приводило к обогащению вод бассейна то бором, медью и свинцом вулканогенного происхождения (поддвиговые эпизоды), то марганцем, хромом и никелем (орогенические эпизоды). Продолжительность этих эпизодов была различной.

Развитие зон субдукции по орогенической модели связывают с периодическим сцеплением взаимодействующих литосферных плит, вследствие чего энергия субдукции расходуется на тектогенез. Такой режим предполагает оживление тектонических движений на надвигаемой плите и активизацию долгоживущих разрывных нарушений. Последнее приводит к обогащению вод бассейна специфическими для той или иной геохимической зоны микроэлементами, поступающих в поверхностные воды за счет субмаринной разгрузки (Васильев, 1997). В пределах изученного участка наиболее ярким представителем таких микроэлементов является марганец.

Содержание Mn в раковинах моллюсков в пределах эоценового разреза значительно варьирует (рис. 9.10), причем, наиболее высокая концентрация этого элемента обнаружена в веществе раковин из интервалов, которые формировались во время орогенических эпизодов. В этих интервалах (показаны штриховкой на рис. 9.10) содержание Mn достигает 800 мкг/г, что заметно выше, чем в раковинах современных устриц (до 200 мкг/г по Milliman, 1974). Учитывая это, можно предположить, что в орогенические эпизоды марганец поступал в морской бассейн из недр с субмаринными флюидами по глубинным разломам, испытывавшим активизацию. Этот эффект на протяжении эоцена нарастал. Концентрация марганца в раковинах «орогенических» интервалов нижней части разреза меньше (500-600 мг/кг), чем в верхней (до 800 мг/кг). Последний «орогенический» интервал в изученном разрезе — слой марганцевых конкреций. Возможно, резкое возрастание поступления обогащенных марганцем флюидов в бассейн, которое и привело к формированию рудной залежи, обу-

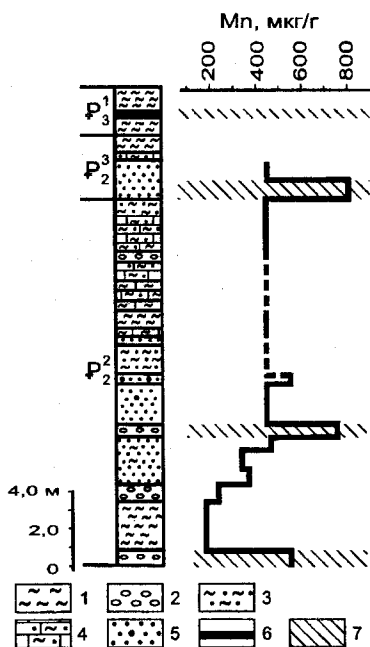


Рис. 9.10. Распределение марганца в зооносовых раковинах *Ruspononte gigantea* из разреза карьера Ингулецкого ГОКа.

1 - глины; 2 - конгломераты, 3 - алеврито-глинистые породы, 4 - известково-алеврито-глинистые породы, 5 - пески, 6 - марганцевая руда, 7 - «орогенические» интервалы

словлено сменой режима развития активной окраины континента — субдукционный этап сменился коллизионным, что имело место в начале олигоцена (Зоненшайн и др., 1990; Альпийский орогенез..., 2003).

Для выборок из выделенных («орогенических») интервалов и остальной части изученного разреза установлены существенные различия в среднем содержании и дисперсиях марганца по критериям Стьюдента и Фишера.

Если исходить из того, что обогащенные марганцем флюиды поступали по активизированным глубинным разломам Криворожско-Ингулецкой зоны, то можно предположить связь источника марганца с железорудными толщами Кривобасса. Важнейшей особенностью этого бассейна является широкое развитие глубинных кор выветривания и связанных с ними мартитовых руд. Глубинные коры выветривания и тектонические нарушения обусловили уникальную для Украинского щита водоносность

кристаллических пород до глубины 2–2,5 км (Водообмен в..., 1989). На протяжении позднего палеозоя и мезозоя происходило формирование карстовых полостей на глубинах до 700–800 м в карбонатных породах верхней свиты криворожской серии (Геология Криворожских..., 1962). В палеогене, как свидетельствуют палеогеогеологические реконструкции (Водообмен в..., 1989), морские воды с поверхности начали активно проникать в отложения криворожской серии, что стало одной из причин грандиозного по масштабам образования богатых мартитовых руд (Басков, 1983). Нисходящие потоки морских вод, по-видимому, использовали пу-

ти фильтрации, унаследованные от предыдущих этапов развития. Вероятно, рассолы, которые формировались за счет палеогеновых морских вод, обладали уникальными физико-химическими условиями, способствовавшими мартитизации.

Таким образом, в предолигоценное время существовали предпосылки, во-первых, для возникновения в процессе образования мартитовых руд марганецсодержащих флюидов и, во-вторых, для захоронения этих флюидов в карстовых полостях и зонах трещиноватости.

По поводу механизма мартитизации существуют разные представления. По нашему мнению, наиболее обоснована точка зрения, согласно которой процесс гипергенной мартитизации связывается с выносом из кристаллической структуры магнетита части ионов двухвалентного железа (Корнилов, 1970). Вполне вероятно, что вместе с железом извлекается и марганец, по крайней мере, об этом свидетельствует соотношение концентрации этого металла в магнетитах и мартитах. Содержание Mn в гематите из криворожских руд в среднем составляет 77 мкг/г, тогда как в магнетите — 157 мкг/г (Минералогия Криворожского..., 1977). Реакция мартитизации протекала при низком парциальном давлении кислорода (Корнилов, 1970), что свидетельствует о замедленных условиях водообмена в зонах трещиноватости.

В водных системах окисление Fe^{2+} и Mn^{2+} зависит от pH и Eh, причем, поле стабильности растворимого марганца намного больше, чем поле стабильности растворимого железа (Неп, 1972). Поэтому при изменении окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий вод Mn удерживается в растворе дольше. По-видимому, флюиды, насыщавшие докембрийские толщи, имели такие физико-химические параметры, которые ограничивали миграцию железа, но не препятствовали миграции марганца.

Таким образом, можно предположить следующий механизм образования марганцевых руд Никопольского бассейна.

Под действием циркулировавших в трещиноватых железистых кварцитах Криворожской зоны вод магнетит превращался в мартит. В процессе мартитизации из кристаллической структуры магнетита извлекалась часть ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} . В условиях крайне замедленного водообмена железо из раствора осаждалось вскоре после мобилизации, а марганец в силу более высокой растворимости сохранялся в растворе, обладавшем благоприятными для этого параметрами Eh и pH. Таким образом, на протяжении длительного времени в зонах трещиноватости и огромных кар-

стовых полостях накапливались обогащенные марганцем флюиды.

В эоцене южная периферия Евразийской литосферной плиты развивалась в режиме активной окраины континента, орогенетические процессы оказывали влияние и на жесткие блоки Украинского щита, что, в первую очередь, выражалось в активизации разрывных нарушений. Сначала вследствие субдукционного орогенеза, а затем и как результат намного более мощных коллизионных подвижек захороненные марганецсодержащие флюиды по многочисленным разрывам поступали в существовавший на окраине Украинского щита морской бассейн. Апогея этот процесс достиг в раннем олигоцене, когда начался коллизионный этап развития Кавказского сегмента Средиземноморского пояса — мощные коллизионные движения стали своеобразным «спусковым крючком» для активизации миграции марганца на поверхность.

Выводы к главе 9

1. По биогеохимическим данным фиксируются локальные геохимические эффекты, которые мы связываем с массопереносом от геодинамически активных участков разрывных нарушений фундамента в моменты максимальных тектонических нагрузок. Спектр химических элементов, обогащающий вследствие этого воды, в целом соответствует геохимической специализации расположенных вблизи изученных местонахождений структурно-геохимических зон. Миграция вещества осуществляется путем субмаринной разгрузки. На южной и юго-западной периферии Украинского щита следы активизации обнаружены в среднеэоценовых, средне- и верхнемиоценовых отложениях.

2. Как свидетельствуют исследования в Ингулецко-Криворожской межблоковой геохимической зоне, качественно минерализация крупных разрывных нарушений фундамента весьма устойчива. По данным биогеохимических исследований в среднем течении р. Ингулец установлена одинаковая геохимическая специализация разрывных нарушений Ингулецко-Криворожской зоны и в среднем эоцене, и в сармате, т. е. на протяжении более 30 млн. лет.

3. Исходя из полученных данных, можно предположить следующую схему формирования марганцевых руд Никопольского бассейна: 1) образование под действием циркулировавших в трещиноватых железистых кварцитах вод в недрах Криворожской железорудной зоны на западе и Белозерской железорудной зоне на юго-востоке обогащенных марганцем флюидов;

2) тектоническую активизация структурно-геохимических зон (как «спусковой крючок») и выжимание марганецсодержащих флюидов на поверхность; 3) осаждение и диагенез марганцевых руд в морском бассейне. Предложенный механизм поступления марганецсодержащих масс, из которых образовались руды Никопольского бассейна, позволяет объяснить ряд фактов, которые не совсем согласуются с общепринятой экзогенной гипотезой, в частности, высокое отношение Mn/Fe в рудах, короткий интервал рудообразования и раннеолигоценовый возраст руд.

Крупные тектонические события обычно охватывают обширные регионы, оказывая различные по масштабу и типу воздействия на экосистемы. В пределах эпиплатформенных морских бассейнов, сопряженных с тектонически активными зонами, такие воздействия не всегда могут фиксироваться традиционными методами палеогеографии, а если и фиксируются, то возникают определенные трудности с интерпретацией установленных эффектов. В этом отношении более информативен палеобиогеохимический анализ, позволяющий не только установить то или иное событие, но и дающий основание для его разносторонней характеристики (Васильев, Журавель, 1989; Васильев, 2002a, 2002b).

Проявления тектогенеза издавна широко используются при различных стратиграфических построениях. Еще в первой половине XIX века в качестве наиболее очевидных естественных рубежей рассматривались обусловленные орогенезом перерывы в осадконакоплении, с учетом которых были первоначально установлены границы многих систем. Значительная роль тектоническим событиям отводится и при более детальных исследованиях, в частности, в рамках сверхдетальной событийной стратиграфии (Kauffman, 1988).

Тектонические события значительно различаются по типу, масштабам, площади проявления, источникам энергии. Остановимся лишь на тех из них, которые сопровождают сдвигание литосферных плит и представляют собой результат орогенеза.

Весьма распространенной формой орогенеза являются процессы поглощения литосферной плиты с океанической корой, вследствие чего в субдукционных тектонических обстановках формируются орогены островных энсиматических дуг и активных окраин континентов кордильерского и андийского типов (Ковалев, 1985). Менее распространенной, но более эффективной формой орогенеза являются коллизионные процессы. В коллизионных тектонических обстановках происходят столкновения островных энсиматических дуг и микроконтинентов с континентами и образуются орогены заверщенного развития.

Тектонические движения в зонах субдукции и на прилегающих к ним территориях в целом реализуются в соответствии с орогенической и поддвиговой моделями субдукции, которые в общих чертах наметили Дж. Хелвиг и Г. Холл еще в одной из первых редакций тектоники литосферных плит (Helwig, Hall, 1974).

Зона субдукции функционирует в рамках орогенической модели в случаях, когда нормальному поддвижению что-то мешает и возникает сцепление взаимодействующих плит. Энергия субдукции в такой ситуации расходуется на тектогенез. В частности, такой режим предполагает оживление тектонических движений на надвигаемой плите и активизацию долгоживущих разрывных нарушений. Последнее приводит к обогащению вод бассейна специфическими для той или иной геохимической зоны микроэлементами, поступающих в поверхностные воды за счет субмаринной разгрузки.

Поддвиговая модель описывает режим нормального поддвижения океанической коры под континентальную, что сопровождается активной эффузивной деятельностью. Поступление вулканических продуктов в смежные бассейны ведет к изменению химизма вод, причем, эти изменения имеют иной оттенок, они выражаются в обогащении вод легкими элементами.

Возможности палеобиогеохимического анализа в отношении изучения тектонических событий рассмотрим на примере кайнозойских бассейнов юга и юго-запада Украины — южного склона Украинского щита и Волыно-Подольской плиты. Эти бассейны длительное время испытывали воздействия тектонических движений, обусловленных орогенезом в Средиземноморском подвижном поясе. Кайнозойский тектогенез на юге и юго-западе Украины был весьма разнообразен как по динамике, так и по интенсивности движений (Геодинамика Карпат, 1985; Копп, 1997), что позволяет оценить биогеохимические показатели этих процессов в довольно широком диапазоне.

Реконструкция палеотектонических обстановок среднего эоцена на южной окраине Украинского щита биогеохимическими средствами

В среднем эоцене южная периферия Евроазиатской литосферной плиты развивалась в режиме активной окраины континента. Считается, что в это время скорость относительного перемещения Африки и Евразии была чуть ли не самой большой за все время их сближения, а вдоль края Евроазиатской плиты в

этот период располагался вулканический пояс (Лордкипанидзе и др., 1984). К концу эоцена, по мнению Л. П. Зоненшайна и др. (1990), уже вся океаническая кора Тетиса была поглощена, а к зоне субдукции подошла пассивная окраина Аравии с утоненной континентальной корой, и субдукционная стадия сменилась коллизионной. Именно с этими событиями связывается возникновение на юге Евразии в начале (Бальди, 1981) или в середине олигоцена (Носовский, 2003) Паратетиса – крупнейшего эпиконтинентального моря с неустойчивыми во времени связью с Тетисом и соленостью вод.

Среднеэоценовое море, покрывавшее прибрежные равнины на южном склоне Украинского щита и Скифской плите, являлось частью океана Тетис и развивалось на фоне более спокойного субдукционного тектонического режима. Большей частью оно представляло собой открытый морской бассейн с нормальной соленостью, и было заселено разнообразными организмами (Березовский, 1994).

Наиболее полно представленный и хорошо фаунистически охарактеризованный эоценовый разрез известен в карьере Ингулецкого горно-обогатительного комбината, расположенном в окрестностях г. Ингульца (Днепропетровская область). Здесь палеогеновые отложения вскрыты на протяжении свыше 2 км и имеют мощность до 35 м (Березовский, 1994), перекрываются они сарматом.

Для палеобиогеохимических исследований использованы раковины бивальвий *Pycnodonte gigantea* из наиболее полного разреза. Раковины *P. gigantea*, в отличие от скелетов других моллюсков, характеризуются хорошей сохранностью. По содержанию в раковинах магния и стронция степень геохимических постседиментационных изменений вещества большинства раковин оценивается как удовлетворительная (Brand, Veizer, 1980; Васильев, 1999). Концентрация марганца в изученных раковинах заметно выше, чем в современных устрицах, но этот эффект, как упоминалось выше, определен спецификой седиментогенеза (Васильев, Березовский, 2002).

Содержание наиболее информативных микроэлементов из числа изученных в раковинах *P. gigantea* приведено на рис. 10.1. В пределах разреза среднего эоцена ИнГОКа выделяются три интервала (выделены штриховкой), которые характеризуются сходством в распределении Ni, Mn, В и Pb, причем концентрации двух первых элементов в раковинах из этих интервалов повышенные, а двух других, наоборот, – пониженные. Менее отчет-

ливо, но достаточно выразительно (статистически достоверна при уровне значимости 0,95) эта закономерность фиксируется также в распределении хрома.

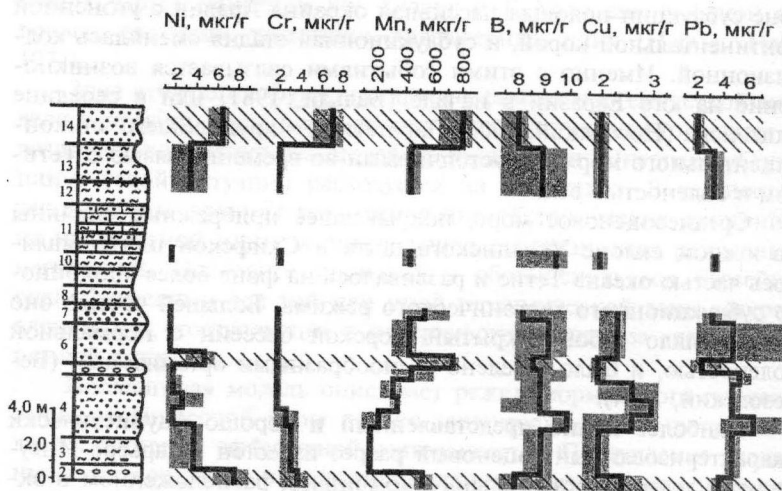


Рис. 10.1. Распределение некоторых химических элементов в раковинах *Rusnodonte gigantea* из среднего эоцена карьера ИнГОКа. Жирной линией показаны средние значения, серым тоном – разброс значений, другие условные обозначения приведены на рис. 9.10.

Можно предположить, что упомянутые слои, несмотря на различный литологический состав, формировались в сходных условиях. Учитывая состав информативных ассоциаций элементов в раковинах *P. gigantea*, а также заметную роль тектонических процессов в формировании среднеэоценовой толщи, можно сделать допущение о связи установленного биогеохимического эффекта с субдукционными явлениями на активной окраине континента, расположенной к югу от изученного местонахождения (рис. 10.2).

Очевидно, что по характеру процессов, доминирующих на активной окраине континента и в прилегающих акваториях, периоды орогенического и поддвигового режима существования зоны субдукции существенно отличаются.

Развитие рассматриваемой активной окраины Евразии по орогенической модели, по-видимому, нашло отражение в формировании упомянутых выше слоев (см. рис. 10.1). Раковины *P. gigantea* из этих интервалов среднеэоценовой толщи, вероятно,

формировались моллюсками, жившими в водах с высоким содержанием Mn, Ni, Cr. Общеизвестно, что для разрывных нарушений фундамента Криворожско-Ингулецкой структурно-геохи-

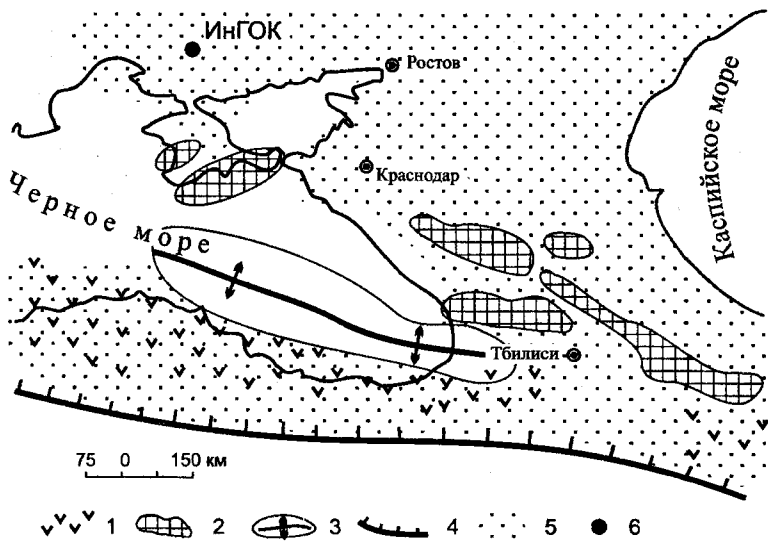


Рис. 10.2. Палинспастическая схема Кавказского сегмента Средиземно-морского пояса для среднего эоцена (по М. Б. Лордкипанидзе и др., 1984, с изменениями).

1 - островодужные вулканы; 2 - участки суши; 3 - зона задугового спрединга; 4 - зона субдукции; 5 - зоны мелководного осадконакопления; 6 - расположение изученного разреза

мической зоны характерна сидерофильная минерализация (Галицкий и др., 1984), из чего можно предположить, что упомянутая ассоциация металлов поступала в бассейн осадконакопления в результате субмаринной разгрузки глубинных флюидов через активизированные разрывные нарушения. Субмаринный подток флюидов, содержащих значительное количество Mn, Ni, и, в меньшей мере, Cr, мог вызвать избыточные концентрации этих же химических элементов в морской воде и организмах. Более выражен эффект накопления в раковинах моллюсков марганца, концентрация которого в «орогенических» интервалах значительно превышает фоновые значения. Отметим, что статистически значимой корреляции содержания марганца и железа, что

обычно характерно для постседиментационных аномалий, в изученном разрезе не отмечено.

Марганец, никель и хром — металлы из группы железа, которые проявляют не только сидерофильные, но и халькофильные (Mn, Ni) и литофильные (Cr) свойства (Перельман, 1989). В слабощелочных окислительных обстановках, которые свойственны морским водам, марганец и никель характеризуются слабой геохимической подвижностью. Из этого можно заключить, что упомянутые химические элементы вряд ли могли мигрировать в среднеэоценовом бассейне на значительные расстояния, а значит, имели местный источник; механизмом, активизирующим этот источник, скорее всего, является региональный тектогенез. Хром, за счет поливалентности, в щелочных водах мигрирует достаточно хорошо; возможно, поэтому его биогеохимическая «аномалия» выражена менее отчетливо.

Поддвиговой режим, исходя из наших предположений, охватывал значительно большие отрезки времени. Его признаками является повышение содержания в раковинах *P. gigantea* бора и свинца, что связывается с обогащением вод обитания устриц этими химическими элементами вследствие активизации субдукционных вулканических процессов.

Для Аджаро-Триалетского вулканического пояса, который формировался на протяжении нескольких десятков миллионов лет вдоль активной окраины Евразии, был характерен андезитовый (местами субщелочной и щелочной) вулканизм с халькофильной геохимической специализацией (Лордкипанидзе и др., 1984). Возможно, с этой особенностью вулканических процессов связан рост свинца в раковинах среднеэоценовых устриц. При $pH=8$ свинец может довольно энергично мигрировать в воде не только в виде хлорида, но и бикарбоната (Попов и др., 1979; Демина, 1982).

Увеличение концентрации бора в поверхностных водах в зоне влияния островодужного вулканизма обусловлено его поступлением туда вместе с вулканическими газами и паром в ассоциации с другими легкими химическими элементами. Бораты в слабощелочных окислительных обстановках морских вод обладают высокой геохимической подвижностью, поэтому бор обычно обнаруживается в раковинах моллюсков на значительном удалении от места его поступления в бассейн (Васильев, 1997).

Связь выделенных нами интервалов с орогеническими процессами подтверждается и литологическими данными, в соответствии с которыми эти интервалы приурочены либо к поверхно-

стям несогласия, либо к выраженным регрессионным ритмам. В разрезе карьера Ингулецкого ГОКа четко фиксируются четыре главных несогласия, отражающие перерывы в осадконакоплении (Васильев, Березовский, 2002).

Первое несогласие, приуроченное к границе слоев 3 и 4 (см. рис. 10.1), определяется по слабоволнистой эрозионной кровле слоя 3 и наличию многочисленных галек в подошве слоя 4. Здесь же происходит резкая смена литологии: углистые черные песчано-глинистые отложения сменяются неуглистыми серо-зелеными глинистыми песками. Второе несогласие фиксируется между слоями 7 и 8. Оно выражается поверхностью уплотнения с галькой, гравием и следами деятельности ракообразных. На этом уровне слабоглинистые пески слоя 7 сменяются алевритово-глинистой породой. Третье несогласие располагается между слоями 11 и 12. Кровля слоя 11 волнистая, с «карманами». В подошве слоя 12 наблюдаются слои гравия, песка, алевролитов, углистых глин. Четвертый перерыв фиксируется между слоями 13 и 14. Он выражен поверхностью уплотнения кровли слоя 13. Иногда, в подошве слоя 14 наблюдается маломощный бурый гравийный слой.

Связанные с субдукцией орогенические явления, отзвуки которых отмечены в изученных разрезах, нашли свое отражение и южнее в пред. лах Кавказской области. В палеоцене-эоцене здесь широко проявлены олистостромы и подводно-оползневые складки, которые часто рассматриваются как тектоно-гравитационные образования, обусловленные горизонтальными тектоническими движениями. Один из максимумов накопления олистостромов приходится на конец среднего эоцена (Копп, 1989).

Палеобиогеохимические данные о стадийности среднемиоценового орогенеза в Карпатах

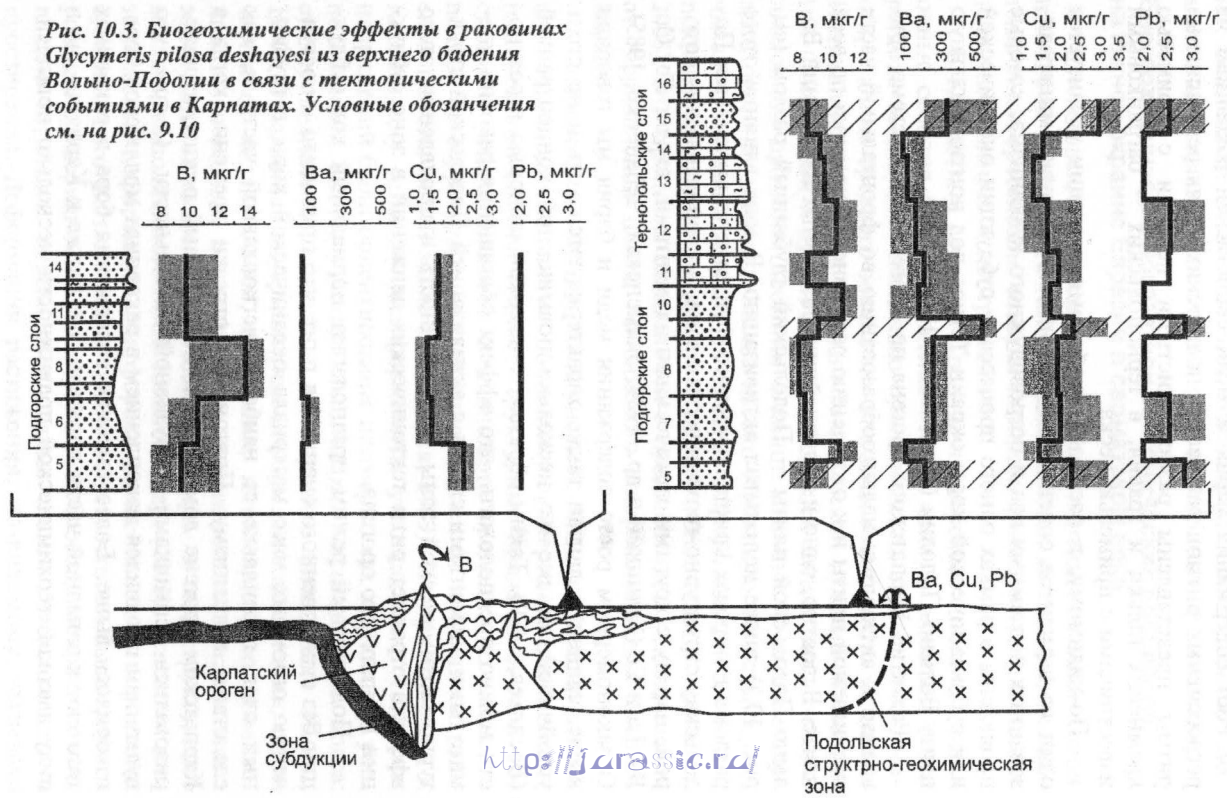
Субдукционные орогенические события довольно хорошо реконструируются в зоне влияния Карпатского складчатого сооружения. Возникновение складчатых Карпат многими исследователями объясняется поддвижением и столкновением разных по строению литосферных плит, хотя о положении зон субдукции и даже об их количестве единого мнения нет (Данилович, 1976; Геодинамика Карпат..., 1985). Несмотря на продолжающиеся дискуссии, очевидно, что в неогене зона субдукции существовала и, вероятно, в ней поглощалась океаническая кора окраин Тетиса. Возможно, на этом этапе Карпаты развивались в режиме орогена кордильерского типа (Ковалев, 1985).

Если исходить из известных кинематических реконструкций (Балла, 1984; Зоненшайн и др., 1990), то можно предположить, что движения Африканской плиты по отношению к Евразии на протяжении конца мезозоя и кайнозоя характеризовались резкими изменениями направления. В частности, в миоцене (20–10 млн. лет назад) Африканская плита в очередной раз резко изменила направление движения в западном сегменте Тетиса с запад-северо-западного на перпендикулярное к нему северо-северо-восточное. Субдукцию и, связанный с ней вулканизм, на востоке Карпатской дуги, можно связать с этим эпизодом.

Свидетельства субдукционного орогенеза сохранились не только непосредственно в пределах Карпатского горноскладчатого сооружения, но и на прилегающих территориях, в частности, на северо-западной окраине Восточно-Европейской платформы. На основании палеобиогеохимического анализа верхнебаденских отложений Волыно-Подоллии установлена отчетливая ритмичность содержания в раковинах некоторых бивальвий бария, меди и бора. В песках подгорских слоев и в литотамниевых известняках тернопольских слоев интервалы повышенного содержания бария и меди закономерно чередуются с интервалами, в которых раковины характеризуются более высокой концентрацией бора (рис. 10.3). Наиболее ярко эффект накопления Ba и Cu, как уже отмечалось выше (глава 9), выражен в разрезах юго-восточной части площади (Васильев, 1997). В других изученных обнажениях содержание этих микроэлементов в раковинах не превышает фоновое значение и не обнаруживает заметных вариаций. Ритмичность в накоплении бора пространственно более устойчива, но все же отчетливее она выражена в северо-западной части площади, т. е. ближе к Предкарпатскому прогибу. Выявленная закономерность статистически достоверна при уровне значимости 0,95.

На рис. 10.3 показаны изменения содержания информативных микроэлементов в раковинах бивальвий *Glycymeris pilosa deshayesi*; этот вид весьма хорошо представлен как в подгорских, так и в тернопольских слоях верхнего бадения. Примерно такой же характер распределения для Ba, Cu и B отмечен в скелетах других изученных бивальвий из семейств Veneridae и Lucinidae, а также гастропод из семейства Trochidae. Неполнота геологической летописи не позволила представить события прошлого более полно, но и приведенная информация дает основание говорить о существовании нескольких краткосрочных событий, приводивших к поступлению в бассейн то бария и меди, то бора попеременно.

Рис. 10.3. Биогеохимические эффекты в раковинах *Glycymeris pilosa deshayesi* из верхнего бадения Вольно-Подольи в связи с тектоническими событиями в Карпатах. Условные обозначения см. на рис. 9.10



<http://Jarassic.ru/>

Рост содержания бария и меди свойственен раковинам из регрессивных ритмов разреза. В подгорских слоях регрессивные ритмы представлены разнозернистыми песками с примесью кремневых гальки и гравия, в тернопольских — багрянковыми известняками с примесью песка.

По-видимому, в рассмотренной нами ситуации реализуется один из вариантов сочетания субмаринной разгрузки минерализованных подземных вод и островодужного вулканизма, которые проявлены в рамках одного процесса — субдукции океанической или субокеанической коры окраин Тетиса под континентальную плиту Волыно-Подоллии (Зоненшайн, 1990).

Развитие Карпатского орогена по орогенической схеме приводило к активному надвигообразованию во фронтальной части надвигаемой плиты и к оживлению разрывной тектоники по всей плите. Вероятно, одно из крупнейших разрывных нарушений Волыно-Подольской плиты — Подольский глубинный разлом (см. рис. 10.3) также испытывал активизацию. В зоне влияния этого разлома в породах кристаллического фундамента выделяется Подольская структурно-геохимическая зона, в специализацию которой, наряду с другими химическими элементами, входят Pb, Cu, Ba, La и Ce (Галицкий и др., 1984; Знаменская, Чебаненко, 1985). О закономерном росте содержания меди и бария мы говорили выше, свинец и лантан также характеризуются хоть и не столь устойчивой, но все же несколько повышенной концентрацией (Васильев, 1989). Таким образом, с высокой степенью вероятности можно предположить, что эффект обогащения раковин упомянутыми элементами связан с активизацией Подольской структурно-геохимической зоны, а цикличность в проявлении этого эффекта отражает ритм тектонических движений в зоне субдукции Карпатского орогена.

Поддвиговый режим предполагает нормальный ход субдукции без существенного сцепления плит, что приводило к поступлению огромных масс материала океанической коры в глубинный очаг, переплавке ее наиболее легкоплавкой части и, как следствие, вулканизму. Поэтому те отрезки времени, когда в Карпатском орогене доминировал поддвиговый режим, характеризовались вспышками эффузивной деятельности. О том, что вулканизм проявился накоплением в раковинах моллюсков бора, говорилось выше. Более высокие содержания бора в раковинах тяготеют к западной части площади, т.е. ближе к Карпатам, но в силу высокой геохимической подвижности несколько повышен-

ное содержание этого элемента, отражающее, по-видимому, моменты активизации вулканизма, фиксируется на всей площади.

Биогеохимические показатели тектонических процессов на южной окраине Евразии в сарматском веке

Столкновения литосферных плит с континентальной корой или корой переходного типа сопровождаются масштабным и интенсивным орогенезом, отзвуки которого фиксируются на значительном удалении от центра событий.

В Кавказском сегменте Средиземноморского пояса коллизионные события были проявлены весьма ярко, в развитии этого региона выделяются несколько орогенических этапов. В частности, с конца среднего эоцена по олигоцен имела место коллизия Нахичиванского блока с Южно-Закавказской вулканической дугой (Зоненшайн и др., 1990), а наибольшей интенсивности коллизионные процессы достигли в конце миоцена. В раннем сармате орогенез затронул Малоазиатско-Иранскую область, а, начиная со среднего сармата, складчатые деформации, а местами и покровообразование охватили Кавказ (Альпийский орогенез, 2003). Эти процессы связываются с продвижением отколовшейся от Африканской плиты Аравийского микроконтинента в глубь Евразии.

Современный структурный рисунок Кавказа фиксирует общую тектонодинамическую обстановку субмеридионального тангенциального сжатия. Первые структурные проявления этой обстановки устанавливаются с эоценового времени, но наиболее полное ее структурное воплощение относится к позднеальпийской тектонической эпохе (Расцветаев, 1989). На прилегающих к Кавказскому сегменту платформенных участках (рис. 10.4) оси напряжений были ориентированы примерно так же, как и в расположенном южнее участке Альпийского коллизионного пояса: субмеридианальное сжатие – субширотное растяжение (Копп, 1997). Отраженная внутриплитная деформация значительно отличается от коллизионной, во-первых, интенсивностью проявления, и, во-вторых, концентрацией сжатия только в ослабленных зонах типа авлакогенов. По данным макро- и мезоструктурного анализа, выполненного М. Л. Коппом и др. (2003), основная тектоническая деформация платформы осуществлялась в режимах субширотного растяжения; главным ее результатом было формирование субмеридиональных глубинных сбросов, которые на юге, плавно изгибаясь, переходят в правые сдвиги северо-западного простирания. Деформации растяжения, по-видимому, вызывали

активизацию древних зон дислокации, преимущественно субмеридиональной ориентировки, открывая, таким образом, пути для миграции глубоководных флюидов.



В сопряженных с растущими горно-складчатými сооружениями эпиконтинентальных морях тектонические события, обусловленные коллизией, проявляются ярче, чем субдукционные процессы. Это обусловлено несравнимыми масштабами дислокаций, присущих этим событиям. Вулканизм для коллизионного этапа не характерен, обычно в таких случаях фиксируется пауза в вулканической деятельности, но собственно тектонические движения характеризуются высокой интенсивностью и охватывают значительные по площади пространства. Поэтому, сопровождающие коллизионные события биогеохимические эффекты имеют некоторое сходство с таковыми для орогенических фаз субдукции, т.е. наблюдается активизация долгоживущих разрывных нарушений и, как следствие, субмаринного подтока вещества по зонам разуплотнения. Вместе с тем, горообразование может стать причиной и более заметных трансформаций окраинных

бассейнов, в частности, их изоляции и опреснения, как это было в раннем сармате с Паратетисом.

В начале сармата орогенические движения на рассматриваемой части активной окраины Евразии связывают с коллизионными процессами в Малоазиатско-Иранской области Альпийского пояса. Благодаря этим процессам уже к началу сарматского века связь Паратетиса с нормально солеными морями в основном прекратилась, вследствие чего образовалось огромное море-озеро, лишь эпизодически сообщавшееся с Тетисом. В раннесарматском Паратетисе по сравнению с предшествующими этапами произошло обеднение практически всех групп организмов, что вызвано понижением солености вод примерно до 14–15 ‰ (Белокрыс, 1976). Кавказский орогенез достиг апогея позже — в позднем сармате, что привело к существенным перестройкам не только в пределах орогенической области, но в окрестных эпиконтинентальных бассейнах, в первую очередь это касалось Восточного Паратетиса (Парамонова, Белокрыс, 1972; Богданович, 2002). На рубеже миоцена и плиоцена Паратетис распался, образовались Средиземное, Черное и Каспийское моря в современных их контурах и начала формироваться современная гидрографическая сеть северной прибрежной части Черного моря (Semenko, 1995).

Полученные нами палеобиогеохимические данные об одном из наиболее хорошо изученных разрезов сармата на левом берегу р. Конки восточнее с. Веселянки (Запорожская обл.) позволяют уточнить некоторые детали этих событий.

Распределение микроэлементов в раковинах *Donax dentiger* по разрезу отличается выраженной контрастностью (рис. 10.5). Но даже на фоне контрастного распределения микроэлементов отчетливо выделяется интервал разреза, в котором содержание многих из изученных элементов в раковинах приобретает экстремальные значения. Этот интервал выделен на рис. 10.5 штриховкой. По характеру накопления в раковинах из этого интервала микроэлементы можно разделить на две группы 1) натрия и стронция, которые образуют практически минимальные для изученной выборки концентрации, и 2) бор, титан, марганец, редкие земли (La, Ce), характеризующиеся повышенным содержанием.

Натрий и стронций в арагонитовых скелетах моллюсков рассматриваются как довольно надежный индикатор солености вод обитания (Борисенко, Васильев, 1990). Синхронное снижение содержания этих двух элементов в раковинах *D. dentiger*, скорее всего, свидетельствует об опреснении бассейна. Параллельно со

снижением содержания в раковинах натрия и стронция в этом же интервале разреза обнаружен рост концентраций целого ряда других химических элементов: бора, марганца, лантана, церия, титана. Выявленные эффекты статистически достоверны при уровне значимости 0,95.

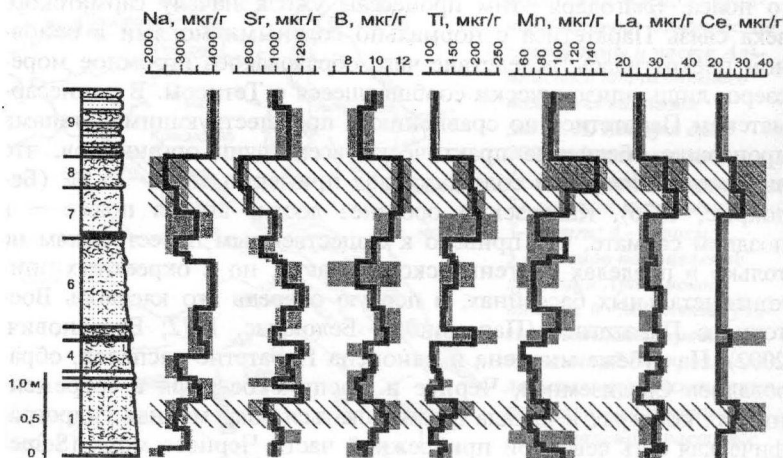


Рис. 10.5. Содержание некоторых химических элементов в раковинах *Dona dentiger* из нижнего сармата в бассейне р. Конки. Условные обозначения на рис. 9.10 и 10.1

Анализ приведенных данных позволяет связать установленные биогеохимические эффекты с тектоническими процессами в Кавказском сегменте Средиземноморского пояса. Начало сарматского века отражает смену тектонического режима в расположенной южнее части Альпийского коллизионного пояса. Вследствие этого дислокациям различного масштаба были подвержены и территории, прилегающие к нему с севера (Тектоника Северного..., 1988). Безусловно, наиболее мощные тектонические движения ощущались и в жестких блоках фундамента Украинского щита. Очевидна связь опреснения раннесарматского бассейна с поднятиями, охватившими Малоазиатско-Иранскую и Кавказскую области. Поднятия привели к изоляции бассейна и, в связи с этим, к превышению притока пресных вод над испарением. Одним из многочисленных свидетельств этого явилось снижение концентраций натрия и стронция в раковинах раннесарматских *D. dentiger*.

Тектонические подвижки существенно затрагивали Предкавказье и Восточный Крым, что выражалось не только в деформациях майкопских и более древних отложений, но и в активизации крупных разрывных нарушений. В этой связи следует отметить грязевой вулканизм Керченского и Таманского полуостровов (Грязевой вулканизм..., 1971). Существует мнение, что грязевой вулканизм часто развивается как результат интенсивной тектонической нагрузки в условиях сильного латерального сжатия, благодаря чему сопровождаются коллизионными процессами (Limonov et al., 1996), либо выступает в качестве одного из остаточных эффектов затухающих субдукционных процессов. Грязевые вулканы в сарматском веке и позже активно функционировали на Керченском и Таманском полуостровах (Грязевой вулканизм..., 1971), откуда и мог поступать бор. Сказанное позволяет предположить, что вспышки грязевулканической деятельности могли быть синхронными тектоническим движениям.

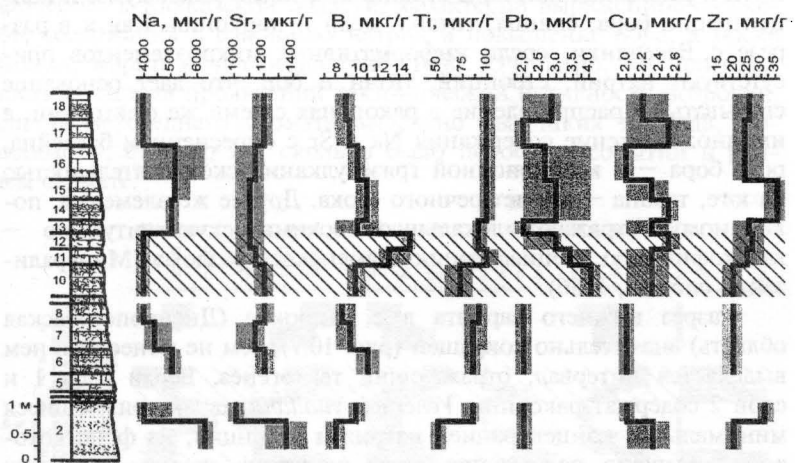


Рис. 10.6. Содержание некоторых химических элементов в раковинах *Ervilia dissita* из нижнего сармата карьера Чкаловский-2 (г. Орджоникидзе). Условные обозначения на рис. 9.10 и 10.1

Рост амплитуды тектонических движений мог вызвать активизацию крупных разрывов и на Украинском щите. В непосредственной близости от изученного разреза расположена Черниговская структурно-геохимическая зона, в качестве наиболее специфичных для нее химических элементов выделяются La, Ce, Mn

(Галицкий и др., 1984). Эти же элементы характеризуются и хорошо выраженными максимумами в пределах рассматриваемой биогеохимической аномалии. Можно предположить, что обогащение вод обитания и, как следствие, тканей моллюсков этими элементами вызвано их субмаринным подтоком с глубинными флюидами по активизированным разрывам Черниговской структурно-геохимической зоны.

Вернувшись к рис. 10.5, можно заметить, что выделенный интервал с характерным соотношением микроэлементов в раковинах *D. dentiger* не единственный, примерно такой же эффект, но менее ярко выраженный, отмечается для средней части слоя 1.

Много общего с описанными выше имеют биогеохимические эффекты, установленные по результатам изучения раковин раннесарматских *Ervilia dissita* из карьера Чкаловский-2 (окрестности г. Орджоникидзе Днепропетровской области). В изученном разрезе (рис. 10.6) фиксируется интервал с минимальным содержанием в раковинах натрия и стронция, а также максимумами концентрации бора, свинца, титана, меди и циркония. Как и в разрезе с. Веселянки, среди информативных микроэлементов присутствуют натрий, стронций, титан и бор, что дает основание связывать их распределение в раковинах с теми же факторами, а именно: снижение содержания Na и Sr с опреснением бассейна, рост бора — с коллизионной грязевулканической деятельностью на юге, титана — за счет речного стока. Другие же элементы, по-видимому, отражают локальную геохимическую ситуацию — халькофильную специализацию Каменского разлома (Минерализация олова..., 1986).

Разрез нижнего сармата в с. Широкое (Днепропетровская область) значительно сокращен (рис. 10.7), тем не менее, и в нем выделяется интервал, отражающий тектогенез. Верхи слоя 1 и слой 2 содержат раковины *Venerupis vitaliana*, характеризующиеся минимальной концентрацией натрия и стронция, на фоне которой повышено содержание бора, марганца, хрома и титана. Вновь выделяются четыре «универсальных элемента» — Na, Sr, Ti и В, а также новая ассоциация (Mn, Cr, Ni), формирование которой связано с субмаринной разгрузкой местных зон минерализации. Эти сидерофильные элементы типоморфны для Ингулецко-Криворожской геохимической зоны (Галицкий и др., 1984).

В среднесарматском разрезе карьера Грушевский (г. Марганец Днепропетровской области) на основании изучения химического состава раковин *Mastra vitaliana* также фиксируются биогеохимические эффекты, обусловленные тектогенезом. Качест-

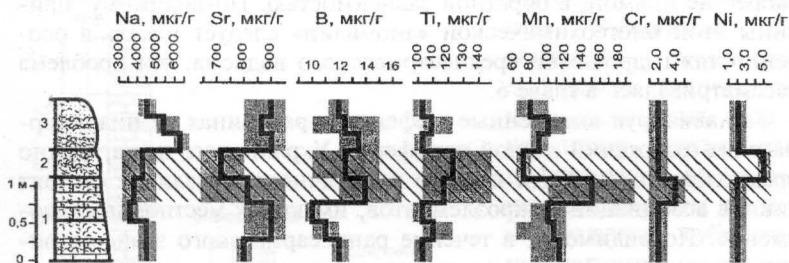


Рис. 10.7. Содержание некоторых химических элементов в раковинах *Venerupis vitaliana* из нижнего сармата в окрестностях с Широкое (бассейн р. Ингулец). Условные обозначения на рис. 9.10 и 10.1.

венно они практически такие же, как и в рассмотренных выше нижнесарматских разрезах. Для интервалов, которые, по нашему мнению, сформировались на фоне активизации коллизионных процессов в Кавказской области, характерно выраженное снижение содержания в раковинах натрия и повышение бора, а также никеля, марганца и свинца (рис. 10.8). Очевидно, что длительность и частота проявлений тектонической активности возросли, для части среднего сармата выделено два таких эпизода, по-видимому, столько же, сколько было подобных событий в раннем сармате.

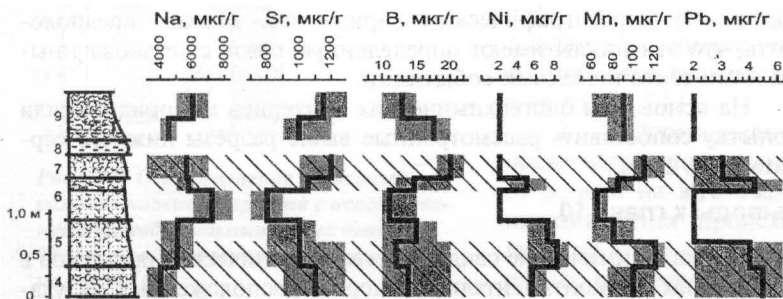


Рис. 10.8. Распределение некоторых химических элементов в раковинах *Mastra vitaliana* из среднесарматских отложений в Грушевском карьере в окрестностях г. Марганца. Условные обозначения на рис. 9.10 и 10.1

Вместе с тем отмечается и яркая особенность биогеохимии среднесарматских *M. vitaliana* — специфическое распределение стронция. Как видно из рис. 10.8 в среднесарматских *M. vitaliana* содержание стронция и натрия если и связаны друг с другом, то

скорее не прямой, а обратной зависимостью. По-видимому, причины этой биогеохимической «аномалии» следует искать в особенностях гидрохимии среднесарматского водоема, эта проблема рассматривалась в главе 6.

Анализируя выявленные эффекты в раковинах из нижнесарматских отложений южной периферии Украинского щита, можно предположить их почти полную идентичность. Различие состоит лишь в ассоциации микроэлементов, имеющих местное происхождение. По-видимому, в течение раннесарматского этапа развития Восточного Паратетиса имели место лишь два крупных тектонических события, которые мы связываем с коллизионными процессами в Альпийском поясе. Причем, первое такое событие по сравнению со вторым характеризовалось значительно меньшей выразительностью, хотя они вызвали качественно одинаковые эффекты в смежном эпиплатформенном бассейне. В среднем сармате тектоническая активность возросла — в нижней части среднесарматского разреза в карьере Грушевский отмечено три интервала, которые несут биогеохимические свидетельства об участии тектонических процессов в их формировании.

Циклические изменения сарматского бассейна, выраженные в миграции береговой линии и фаций, гидрологии, детально описаны. А.Л. Чепалыга и др. (Chepalyga et al., 1995) на этом основании выделяют в раннем сармате в Приднестровье два трансгрессивно-регрессивных цикла, соответствующих кужорскому и збручскому стратиграфическим горизонтам. Можно предположить, что эти циклы имеют определенную связь с установленными нами тектоническими событиями.

На основании биогеохимических критериев мы предприняли попытку сопоставить рассмотренные выше разрезы нижнего сармата (рис. 10.9).

Выводы к главе 10

1. Биогеохимические свидетельства тектонических процессов в экосистемах эпиконтинентальных морей, расположенных на удалении от активных орогенических зон, довольно разнообразны и представляют собой комплексный показатель, суммирующий проявление ряда частных событий в орогенических зонах, области сноса и непосредственно в бассейне. Результаты изучения ряда платформенных разрезов кайнозоя на периферии Украинского щита, сформировавшихся на фоне субдукционных и коллизионных процессов, показывают устойчивость биогеохимических эффектов такого рода. Влияние орогенов субдукционной стадии вы-

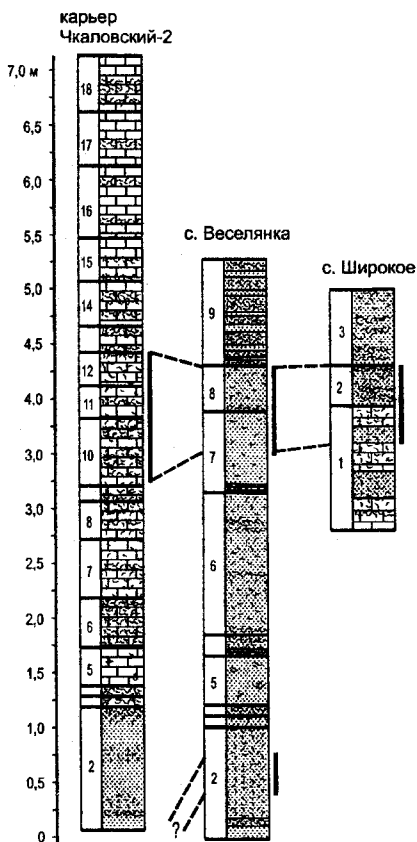


Рис. 10.9. Сопоставление изученных разрезов нижнего сармата с использованием палеобиогеохимических данных. Условные обозначения приведены на рис. 9.10

на активной окраине Евразийской плиты. Субдукция развивалась в соответствии с орогенической и поддвиговой моделями попеременно. В изученном разрезе ИнГОК выявлены три интервала, характеризующиеся заметно повышенным содержанием в раковинах устриц *Pycnodonte gigantea* Mn, Ni, Sr. По-видимому, причиной этого эффекта являлся орогенический режим развития активной окраины, вследствие чего оживление тектонических

ражается в попеременном обогащении вод обитания моллюсков продуктами островодужного вулканизма (бор и некоторые другие специфические элементы) при поддвиговом режиме и продуктов субмаринной разгрузки по активизированным разрывным нарушениям в тылу надвигаемой литосферной плиты в условиях орогенического режима развития зоны субдукции. Орогенез в рамках коллизии фиксируется в смежных эпиконтинентальных бассейнах их опреснением за счет сокращения связи с открытым морем, активизацией разрывных нарушений кристаллического фундамента, проявлением грязевого вулканизма и др. (табл. 10.1).

2. Формирование осадочных толщ среднего эоцена на юге Украинского щита происходило на фоне субдукционных процессов, имевших место в это время

процессов наблюдалось не только в пределах собственно зоны субдукции, но и на прилегающих к активной окраине сравнительно жестких блоках Украинского щита. Активизация отдельных участков разрывных нарушений щита с преимущественно сидерофильной минерализацией, что свойственно для Криворожско-Ингулецкой структурно-геохимической зоны, могла быть причиной обогащения вод обитания и раковин живших в этих водах устриц соответствующими металлами. Выделенные интервалы приурочены к уровням стратиграфических несогласий.

Таблица 10.1

Устойчивые сочетания частных геоисторических событий, определяющих тектонические процессы, и фиксируемые средствами палеобиогеохимического анализа

Стадия Зона	Субдукционная стадия		Коллизионная стадия
	Режим поддвижения	Режим ороге- неза	
Активная ок- раина конти- нента	Островодуж- ный вулка- низм		
Эпиконтинен- тальный бас- сейн в тылу активной ок- раины		Активизация разрывных нарушений фундамента	Опреснение вод
			Активизация разрывных на- рушений фун- дамента
Область сноса			Грязевой вул- канизм
			Разрушение и перевод в со- стояние мигра- ции минераль- ных скоплений

Наиболее высокое содержание бора и свинца, наоборот, отмечается в тех интервалах разреза, которые интерпретируются как сформировавшиеся на фоне поддвигового режима субдукции. Обогащение вод обитания и раковин моллюсков этими элементами, вероятно, связано со свойственным этому режиму вулканизмом. Продолжительность развития Кавказской активной ок-

раины по поддвиговой модели была значительно больше, чем по орогененической.

3. Фиксируемая по биогеохимическим данным провинциальность позднебаденского бассейна Волыно-Подолии отражает тектонические события, имевшие место в это время в Карпатской области. В западной части площади на микроэлементный состав вод бассейна сказывался вулканизм, а в восточной — субмаринная разгрузка из активизированных глубинных разломов. Развитие Карпатской активной окраины континента в режиме орогена кордильерского типа попеременно по орогененической и поддвиговой схемам определило биогеохимическую ритмичность в разрезах верхнего бадения Волыно-Подолии, выраженную в закономерном чередовании интервалов с повышенным содержанием в раковинах некоторых бивальвий то бария и меди, то бора.

4. В раннем и среднем сармате на гидрохимию существовавшего на окраине Восточно-Европейской платформы полуморского бассейна существенно влияли тектонические процессы в Альпийском коллизионном поясе.

На основании палеобиогеохимического анализа сарматских разрезов можно предположить, что орогененические движения были причиной 1) поднятий в пределах Средиземноморского пояса и, как следствие, изоляции и опреснения сарматского бассейна; 2) проявлений грязевого вулканизма; обусловленного латеральным сжатием в условиях коллизии; 3) интенсификации поступления в бассейн осадконакопления титана из области сноса.

Наряду с упомянутыми региональными процессами по биогеохимическим данным хорошо фиксируются локальные геохимические эффекты, которые мы связываем с массопереносом от геодинамически активных участков разрывных нарушений фундамента в моменты максимальных тектонических нагрузок. Спектр химических элементов, обогащающих вследствие этого воды, в целом соответствует геохимической специализации расположенных вблизи изученных местонахождений структурно-геохимических зон. Миграция вещества осуществляется путем субмаринной разгрузки. В раннем сармате выделено два крупных тектонических события, в среднем сармате их, по-видимому, было значительно больше.

Эвстатические колебания уровня моря в плейстоцене в основном связываются с климатической цикличностью. Контрастный климат четвертичного периода способствовал резким изменениям уровня Мирового океана при переходе от оледенений к межледниковьям. Во время оледенений, когда вода концентрировалась в ледниковых щитах высоких широт, уровень океана значительно понижался. После таяния льдов вода вновь поступала в море, повышая его уровень. При этом значительно менялись температура, соленость, изотопный состав кислорода и другие параметры вод. Для оценки таких изменений могут быть использованы средства палеобиогеохимии.

Изотопно-кислородные оценки эвстатических событий

Обусловленные материковыми оледенениями климатические колебания и вызванные ими изменения параметров вод отражаются на изотопно-кислородном составе карбоната кальция скелетов морских гидробионтов — фораминифер, моллюсков, брахиопод. Во время оледенений происходит обогащение раковин тяжелым изотопом кислорода — ^{18}O , вследствие чего величина отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ повышается. Среди причин этого эффекта рассматривают: 1) изменение изотопного состава вод океана, которое происходит вследствие преимущественного испарения и накопления в составе материковых льдов легких молекул воды H_2^{16}O ; 2) увеличение биологического фракционирования ^{18}O при понижении температуры водной среды (Бараш, 1988). О весомости вклада каждого из этих факторов у специалистов нет единого мнения, но, несмотря на это, бесспорной остается эффективность изотопно-кислородных данных: теплые этапы характеризуются понижением значений ^{18}O , или отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, а холодные — ростом. В современной изотопно-кислородной палеотермометрии чаще используются раковины фораминифер, что обусловлено меньшим, по сравнению с более высокоорганизо-

ванными группами беспозвоночных, влиянием на соотношение изотопов кислорода биологических факторов, небольшой продолжительностью жизни, широкими ареалами и др. Вместе с тем, мы помним, что первые шаги по пути изотопной палеотермометрии связаны с изучением представителей бивальвий *Inoceramus* и *Ostrea* (Urey et al., 1951). Первые температурные шкалы С. Эпштейн и др. (Epstein et al., 1953) установили, используя раковины бивальвий, гастропод и брахиопод.

Применение изотопно-кислородных данных в климатостратиграфии связано с именем Ч. Эмилиани (Emiliani, 1955), кото-

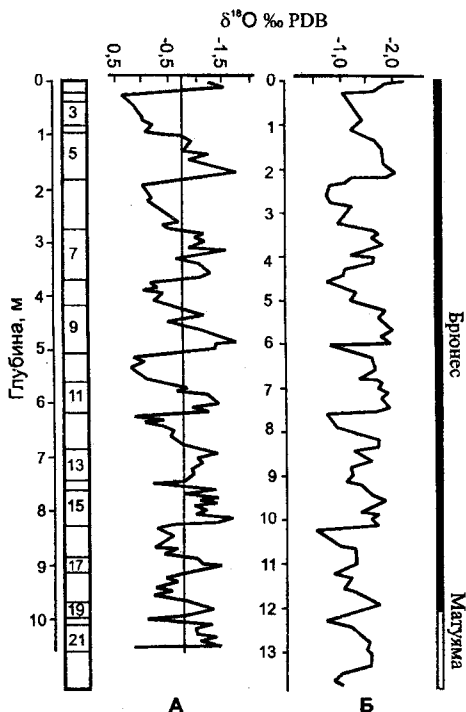


Рис. 11.1. Изотопно-кислородные кривая по планктонным фораминиферам *Globigerinoides sacculifer*: А - колонка M13519, Атлантический океан (Sarnthein et al., 1984); Б - колонка V28-238, Тихий океан (Shackleton, Opdyke, 1973). Слева показаны изотопные стадии, справа - палеомагнитная шкала

рый первым использовал изотопно-кислородные кривые по планктонным фораминиферам (*Globigerinoides rubber*, *G. sacculifer* и др.) для расчленения нескольких колонок из Атлантики и Карибского моря и дал нумерацию соответствующим стадиям. Позднее этот исследователь (Emiliani, 1969) предложил изотопные критерии для выделения ледниковой и межледниковой плейстоцена; циклы с уменьшением тяжелого изотопа кислорода он нумеровал нечетными цифрами, а противоположные им - четными. В настоящее время большинство авторов считает (Shackleton, Opdyke, 1973; Зубаков, 1986; Spero, Lea, 1996), что изотопно-кислородную кривую надо рассматривать, прежде всего, как палеогляцио-

логическую кривую, отражающую глобальное изменение объемов наземных и шельфовых ледников.

Изотопно-кислородные кривые по планктонным и бентосным фораминиферам для плейстоцена из различных районов Мирового океана довольно хорошо сопоставляются (рис. 11.1) и с некоторыми оговорками их можно рассматривать как глобально синхронные. Последнее подтверждается еще и тем, что колебания ^{18}O , сходные выявленным в раковинах фораминифер, зафиксированы в ледовых кернах из Гренландии, Канадской Арктики и Антарктиды (Бараш, 1988).

При всей привлекательности изотопно-кислородный метод не лишен недостатков. Ошибки в оценке палеотемператур могут быть связаны с биологическими особенностями организмов (кривые, составленные по разным видам фораминифер, оказываются сдвинутыми по отношению друг к другу), переотложением осадков, перемешиванием их роющими организмами, селективным растворением раковин, внутриформационными размывами и т. п. До сих пор нет однозначности в количественной интерпретации изотопно-кислородных данных.

Оценка эвстатических событий позднего плейстоцена по химическому составу раковин устриц из карангатских отложений Керченского полуострова

Карангатский этап в плейстоценовой истории Азово-Черноморского бассейна многие исследователи рассматривают как уникальный. Именно в карангатское время воды Черного моря были наиболее солеными и теплыми, о чем свидетельствует появление средиземноморских видов моллюсков, отсутствующих как в подстилающих и перекрывающих отложениях, так и в современных биоценозах Черного моря. Впервые верхнюю часть плейстоценовой толщи под названием тирренских отложений выделил Н. И. Андрусов (1925); позднее эти отложения стали объектом пристального внимания специалистов различного профиля. Карангатские отложения довольно широко распространены вдоль береговой линии Черного моря в виде локальных аккумулятивных террас (Антропогеновые отложения..., 1986). Особого внимания удостоен разрез карангата Эльтигенского обрыва, протягивающегося вдоль западного побережья Керченского пролива от оз. Тобечик до с. Героевское (Чепалыга, 1980).

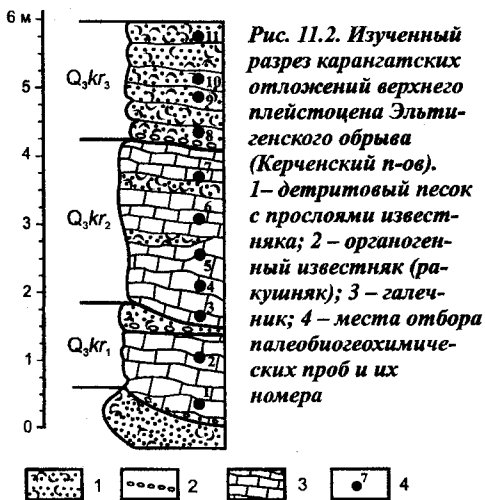
Эльтигенский разрез плейстоцена на протяжении второй половины XX в. изучали многие исследователи, в том числе Г. И. Горецкий, Г. И. Попов, Л. А. Невеская, Л. Б. Ильина,

П. В. Федоров, А. Л. Чепалыга, В. А. Зубаков и многие другие. В 1974–84 г.г. морские плейстоценовые террасы Керченского п-ова исследовал Г. А. Смыслов, раковины моллюсков из его сборов использованы нами (Васильев, Смыслова, 2003).

Довольно полная и разнообразная информация о фауне и фациях, возрастные датировки, палеомагнитные данные дают возможность использовать Эльтигенский разрез карангата в качестве полигона для отработки новых методик, в частности, палеобиогеохимического анализа эвстатических событий плейстоцена.

Карангатский разрез в центральной части Эльтигенского обрыва считается наиболее полным и имеет трехчленное строение. В изученном обнажении (рис. 11.2) нижний карангат представлен мелководной толщей, в которой преобладают органогенные и детритово-органогенные известняки с песчано-детритовыми прослоями и многочисленными остатками бивальвий и гастропод, среди которых встречаются формы, не обитающие в современном Черном море: *Acanthocardium tuberculata* L., *Paphia senescens* Cos., *Rissoa rudis* Phil. и др. Среднекарангатские отложения несогласно залегают на нижнекарангатских и обладают значительным сходством с ними как по литологической характеристике, так и по составу комплексов моллюсков. В основании среднего карангата в Эльтигенском береговом обрыве наблюдается базальный галечник с остатками моллюсков эвксино-каспийского типа — представителей *Didacna*, *Dreissena* (Кац, Смыслов, 1976). В верхах

среднего карангата разнообразие моллюсковой фауны сокращается, значительную роль в малакокомплексах играют эвригалинные виды *Chione gallina* (L.), *Cerastoderma glaucum* Reeve, *Nassarius reticulatus* (L.) и др. Верхний карангат сложен в основном песчано-детритовыми отложениями, в его основании также имеется примесь гравия и гальки. Ком-



плекс моллюсков снизу вверх значительно обедняется, *Acanthocardium tuberculata* встречается только в нижней части разреза, а выше доминируют *Mytilus galloprovincialis* Lam, *Chione gallina*, *Cardium edule*, *Ostrea edulis* и др. В кровле верхнекарангатской террасы развиты дестритовые песчаники с остатками *Helicella*, которые перекрыты толщей суглинков.

Для палеобиогеохимических исследований (Васильев, Смыслова, 2003) использовались раковины *Ostrea edulis*, которые распространены практически по всему разрезу. Пробы верхних створок устриц отбирались в 11 пунктах разреза преимущественно из рыхлых органогенных известняков. Опробование производилось послойно, каждые опробованный слой разреза охарактеризован 3-4 пробами, результаты анализа по которым усреднены.

Как свидетельствуют многочисленные палеоэкологические данные (Зубаков, Борзенкова, 1983) в течение последнего миллиона лет воды Черноморского бассейна испытывали резкие колебания солености — от 15 до 27 ‰ (Зубаков, 1986). Поэтому в первую очередь наше внимание привлекло распределение в скелетном веществе натрия. Этот химический элемент рассматривается как наиболее надежный биогеохимический индикатор солености вод обитания моллюсков (Борисенко, Васильев, 1990).

В изученных раковинах устриц содержание натрия изменяется от 900 до 2700 мкг/г, что в целом отвечает диапазону концентрации в раковинах современных *Ostreidae* (Milliman, 1974). На кривой распределения Na (рис. 11.3) отчетливо выделяются три максимума со значениями (снизу вверх) 2100–2400 мкг/г (усреднены по 3–4 определениям). Эти максимумы приурочены примерно к середине каждого из трех подразделений карангата, вниз и вверх от этих пунктов значения снижаются и достигают минимумов в подошве и кровле (Васильев, Смыслова, 2003).

Примерно так же распределен и стронций, наиболее высокая его концентрация обнаружена в тех же пунктах, где зафиксированы максимумы содержания натрия. Эти химические элементы связаны положительной корреляцией, значимой при уровне вероятности 0,95. Также положительная значимая связь с натрием обнаружена и для магния. Для нижнего и среднего карангата интервалы с повышенным содержанием магния в раковинах устриц несколько шире (см. рис. 11.3), чем такие же эффекты для натрия и стронция. Три других химических элемента, распределение которых показано на рис. 11.3, — Al, Si и Mn характеризуются значимой отрицательной связью с натрием. Наиболее высокое содержание этих элементов в скелетном веществе устриц отмечено

но в подошве или кровле выделенных частей карангата, причем, максимальные значения концентрации алюминия и кремния приурочены к одним и тем же слоям, для марганца эта закономерность нарушается в среднем карангате. А вот минимумы содержания всех трех рассматриваемых элементов почти идеально совпадают с интервалами повышенного содержания натрия и стронция.

Из рис. 11.3 и данных корреляционного анализа очевидно, что распределения Na, Sr, Mg, Al, Si и Mn в раковинах карангатских устриц в основном контролируется одним фактором, который имел наибольший вес для экосистемы Азовско-Черноморского бассейна того времени. По-видимому, этим фактором были гляциоэвстатические колебания уровня Мирового океана (Зубаков, 1986). При эвстатических трансгрессиях океана Черное море значительно увеличивало свою площадь и, по сути, становилось заливом Средиземного моря. При регрессиях ситуация диаметрально менялась — сначала сообщение Черного и Средиземного моря ограничивалось лишь узким проливом Босфора, а при дальнейшем понижении уровня океана Черное море и вовсе отделялось, превращаясь в огромное озеро.

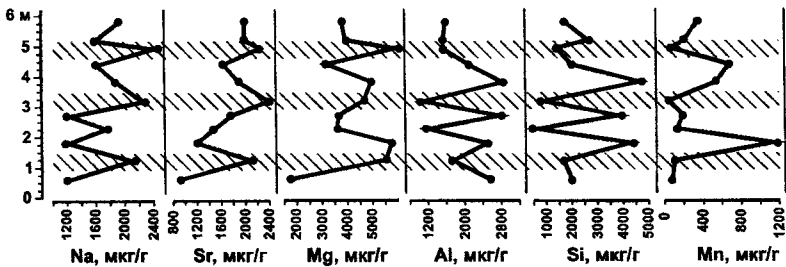


Рис. 11.3. Распределение микроэлементов в раковинах *Ostrea edulis* по разрезу карангатских отложений в центральной части Эльтигенского обрыва (восточное побережье Керченского п-ова). Штриховкой показаны интервалы разреза, сформировавшиеся предположительно во время эвстатических трансгрессий

В карангатское время трансгрессионно-регрессионные контрасты были, пожалуй, чуть ли не самыми яркими за весь плейстоцен. Во время трансгрессивных циклов формировались террасовые комплексы Керченского п-ова, отложения которых отражают весь спектр ситуаций от начала трансгрессии до максимума

регрессии. Регрессивные фазы выражены континентальными отложениями.

В трансгрессивную фазу значительно возрасла соленость черноморских вод, о чем, в частности, можно судить по увеличению в изученных нами раковинах устриц натрия и стронция. Поступление теплых средиземноморских вод привело к заметному увеличению температур вод и Черноморского бассейна. Об этом свидетельствует повышение содержания магния в раковинах *Ostrea edulis* из трансгрессивных частей карангатского разреза. Характерно, что распределение магния несколько отличается от распределения натрия и стронция, на основании чего мы предполагаем, что соленостный и температурный режимы вод не были идеально синхронными. По крайней мере, в раннем и среднем карангате высокие температуры вод сохранялись некоторое время в бассейне, уже испытывавшем опреснение.

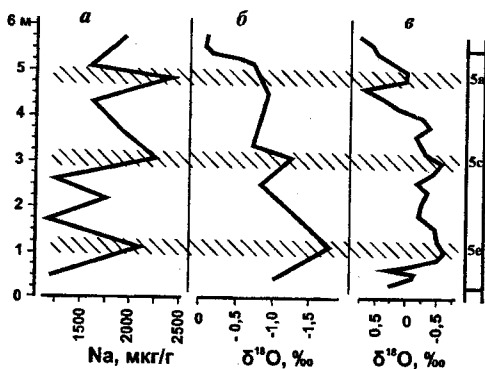


Рис. 11.4. Сравнение кривой распределения натрия в раковинах *Ostrea edulis* из карангата Керченского п-ова (а) и изотопно-кислородных кривых по планктонным фораминиферам *Globigerinoides sacculifer* из колонки M13519 (Атлантический океан, Sarnthein, 1984, б) и *Globorotalia tumida* из колонки C4402 (Тихий океан, Kawahata et al., 2002, в). Справа показаны теплые подстадии изотопно-кислородной стадии 5

По мере регрессии приток океанических вод с юга сокращался, и гидрологический режим Черного моря все больше и больше зависел от интенсивности речного стока. Постепенно из-за притока ультрапресных вод с севера понижалась соленость и температура черноморских вод. С речным стоком в бассейн выносилось большое количество растворенного и взвешенного материала. Воды рек по сравнению с морскими значительно обогащены рядом химическим элементов, среди которых значи-

тельное место принадлежит алюминию, кремнию и марганцу, мигрирующим в молекулярно-коллоидном состоянии и теряющих подвижность в зоне смешения пресных и морских вод.

Именно содержание этих химических элементов и повышается в раковинах устриц на фоне перехода от трансгрессивного к регрессивному этапу развития бассейна. Повышение содержания марганца в регрессивные эпизоды, возможно, связано с активизацией размыва крупных скоплений марганца в области сноса, имеются в виду Никопольский и Чиатурский бассейны.

Приведенные данные позволяют подтвердить проявление в истории карангатского бассейна трех фаз осолонения, разделенных двумя фазами опреснения. Эти фазы довольно уверенно привязываются к изотопно-кислородным кривым по планктонным фораминиферам. Карангатское время сопоставляется с изотопно-кислородной стадией 5, которую разделяют на подстадии от 5a до 5e (Ninkovitch, Shackleton, 1975). Стадия 5, как и все нечетные стадии, отражает трансгрессивную фазу в развитии Мирового океана, а подстадии 5a, 5c и 5e наиболее контрастные трансгрессивные эпизоды. На рис. 11.4 иллюстрируется попытка сопоставления кривой распределения натрия по изученному разрезу карангата и наиболее детальных изотопно-кислородных кривых по планктонным фораминиферам из Атлантики и Тихого океана (Sarnthein, 1984; Kawahata et al., 2002). В целом можно говорить о значительном сходстве этих кривых.

Выводы к главе 11

Результаты изучения химического состава раковин *Ostrea edulis* Эльтигенского разреза карангата Керченского п-ова позволили выделить биогеохимические эффекты, отражающие гляциоэвстатические колебания уровня Мирового океана. Установлены три фазы осолонения и потепления вод бассейна, отвечающие трансгрессивным океаническим эпизодам.

При переходе от трансгрессивного к регрессивному режиму воды Азово-Черноморского бассейна не только становились более пресными и холодными, но и обогащались химическими элементами, приносимыми с речным стоком. В раковинах устриц из интервалов, отвечающим переходным этапам, заметно увеличивается содержание алюминия, кремния и марганца.

В изученной толще карангата распределение по разрезу Na, Sr и Mg в раковинах устриц грубо синхронно изменению значений $\delta^{18}\text{O}$ 5-й стадии изотопно-кислородной кривой по планктонным фораминиферам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главное преимущество биогеохимического метода состоит в том, что он опирается на объекты живой природы и благодаря этому представляет собой независимый источник информации, которая аккумулируется и хранится совсем по-другому, чем в минеральных объектах. В ряде случаев, например при биогеохимической индикации антропогенного воздействия, это свойство является ключевым, так как позволяет оценить не только степень загрязнения экосистемы, но и одновременно реакцию организма на это загрязнение. При палеобиогеохимических исследованиях биологический фактор затрудняет интерпретацию исходных данных, но, вместе с тем, разумное его использование позволяет получить уникальные сведения, дополняющие и углубляющие информацию из других источников. Для палеогеографов и стратиграфов, использующих биогеохимические данные, более других интересны те организмы, которые чутко реагируют на самые слабые изменения в окружающей среде, адекватно меняя химический состав своих тканей. В то же время, очевидно, что сами организмы не заинтересованы в такой отзывчивости. Чем выше уровень организации таксона, тем в большей мере он использует широкий спектр адаптаций — от поведенческой до биохимической — для того, чтобы нейтрализовать влияния необычных условий среды обитания и поддерживать гомеостаз. Одна из возможностей оценки событий прошлого — изучение следов адаптационных реакций.

Не меньшие сложности при палеобиогеохимических исследованиях сопряжены и с преодолением постседиментационных искажений исходного состава скелетного вещества. В постседиментационных обстановках наибольшая реактивность из микроэлементов, входящих в состав раковин моллюсков, присуща Mg, Sr, Fe, Mn и Si. Эти химические элементы могут неоднократно перераспределяться как в пределах раковины (изменение позиций в кристаллической структуре и вне ее), так и в системе раковина—вмещающий осадок (порода)—иловые (подземные) воды. Причем благодаря участию биологических регуляторов скелетные ткани приобретают такие особенности состава и микроструктуры, что их растворение после захоронения значительно отличается от изменений в тех же условиях карбонатов небиологического происхождения.

Не только учет, но и использование биологического фактора при изучении геологического прошлого, предполагает новое направление биогеохимии — палеобиогеохимический анализ геосторических событий.

Этот метод основан на том, что распределение химических элементов, принимающих участие в формировании экзоскелета гидробионтов, в частности моллюсков, определяется тремя факторами: 1) географическим, обусловленным существованием определенных потоков вещества в бассейн обитания извне; 2) экологическим, который выражается в контроле геохимической подвижности химических элементов условиями среды; 3) биологическим, связанным с избирательным поглощением химических элементов за счет осмотических, биохимических и других адаптаций.

Роль географического фактора определяется, в основном, вкладом, который вносят в химический состав морских вод и осадков речной сток и субмаринная разгрузка, а также подводный вулканизм. Во многом состав микроэлементов речных взвесей зависит от литологии пород бассейна водосбора. Значительные всплески концентраций микроэлементов отмечаются в тех случаях, когда в пределах бассейнов водосбора реки локализованы рудные тела. Состав растворенных химических элементов речных и океанических вод заметно отличается; речные воды в больших количествах содержат Al, Fe, Si, Mn, и др. Активизация биологического накопления этих элементов связана с зонами смешивания речных и морских вод.

Не менее важным источником поступления в моря и океаны, прежде всего, растворенных компонентов является подземный сток. Субмаринные инфильтрационные воды в основном попадают в прибрежные части морей и океанов, что определяет их особую роль в формировании физико-химических условий в наиболее обитаемой сублиторальной зоне. Поступление субмаринных вод в морской бассейн может вызвать геохимические аномалии в приповерхностном слое вод и в донных осадках. С притоком различных по химическому составу подземных вод может расти содержание широкого круга химических элементов, освобожденных на пути миграции из пород.

Подводный вулканизм представлен самыми разнообразными процессами, способными оказывать существенное воздействие на морской и океанический седиментогенез. «Универсальным» биогеохимическим показателем вулканизма, независимо от геодинамической обстановки и состава, является бор, который обладает

необходимым для этого свойством — высокой геохимической подвижностью.

Экологический фактор контролирует подвижность компонентов, поступивших в пределы экосистемы. Условия, господствующие в бассейне обитания, определяют доступность тех или иных химических элементов для использования организмами в обмене веществ. Химические элементы могут быть более или менее подвижными на фоне изменяющихся в различных аквасистемах окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий.

Биологический фактор определяет последний рубеж, на котором сортируется «строительный материал» раковины. В основном генетически контролируется минералогия скелета моллюска, что сказывается на содержании в нем не только главных изоморфных примесей, но и связанных с ними примесных микроэлементов. К биологическим факторам относятся пищевые и этологические адаптации моллюсков, которые обуславливают эффективность и стиль питания, а значит и накопления определенных химических элементов. Геохимически наиболее ярко выражены реакции на изменения солености и температуры вод обитания.

Наряду с магнием и стронцием, изоморфно замещающими кальций в биогенных карбонатах кальция, особая роль в скелетах пресноводных бивальвий принадлежит натрию. Накопление натрия в скелетном веществе у эвригалинных моллюсков в определенных диапазонах солености вод обитания происходит асинхронно с изменениями содержания этого химического элемента в среде. Это обусловлено способностью моллюсков данной группы поддерживать необходимый уровень осмотического давления своих мантийных жидкостей при критической солености вод путем анизоосмотической регуляции или факультативной осморегуляции, заключающейся в герметизации раковины. Поэтому содержание натрия в раковине эвригалинных форм можно использовать для оценок солености лишь вне зон критической для гидробионтов солености.

Натрий в раковинах пресноводных моллюсков вовсе не отражает степень солености вод обитания, так как эти гидробионты являются осморегуляторами. В фоновых обстановках осморегуляторная система в полной мере обеспечивает необходимую тоничность внутренних жидкостей моллюска, тогда как в условиях стресса ритмичность ее работы нарушается. В результате во внеклеточные жидкости проникает некоторая часть вредных компо-

нентов и сокращается поглощение необходимых солей. В гемолимфе концентрация натрия поддерживается на необходимом уровне до тех пор, пока это возможно, а его перенос в экстрапаллиальную жидкость, из которой и формируется раковина, за счет этого сокращается, в результате чего в скелетном веществе обнаруживается дефицит натрия. Учитывая, что натрий не относится к группе микроэлементов, на которых основана биоминерализация у моллюсков, можно предположить, что перенос Na^+ из гемолимфы в экстрапаллиальную жидкость является одним из путей удаления излишнего количества этого элемента в инертный в метаболическом отношении скелет.

По-видимому, связь магниальности скелетного вещества у моллюсков и температуры вод обитания в этом случае определяется в процессе биохимической адаптации. Одним из путей реализации этой связи может быть увеличение в условиях низких температур количества фруктозодиффосфотазы — важного фермента глюконеогенеза. Специфической особенностью этого фермента является абсолютная зависимость от ионов магния.

Наряду с защитной, опорной и другими общеизвестными функциями, раковина моллюсков выполняет аккумулятивно-выделительную функцию. Выведение из гемолимфы в скелетное вещество безразличных и токсичных для организма химических элементов является одним из механизмов очистки жизненно важных органов в экстремальных ситуациях, когда основная выделительная система с этой функцией не справляется. Кроме того, скелет используется и как хранилище для резервного запаса биологически важных химических элементов (Na , Cu и, возможно, другие), в которых может возникнуть потребность при сокращении сообщения с окружением. Этот запас аккумулируется в раковине в достаточно доступной форме.

Режим функционирования рассмотренных факторов определяется геисторическими событиями различного происхождения и ранга. В идеальном случае любые события регионального и глобального масштабов могут быть зафиксированы и оценены средствами палеобиогеохимического анализа. В настоящей работе показана эффективность этого метода для выявления изменения интенсивности речного стока, опреснения морского бассейна, вулканизма, субмаринного подтока, эвстатических колебаний уровня моря, субдукционных и коллизионных орогенических процессов.

С субмариной разгрузкой связаны значительные поступления вещества из недр. В частности, мы предполагаем, что именно

таким образом сформировались огромные массы марганца на южном склоне Украинского щита на рубеже эоцена и олигоцена. Исходя из данных палеобиогеохимических исследований, можно предположить следующую схему формирования марганцевых руд Никопольского бассейна, выделив в ней три основных звена: 1) образование под действием циркулировавших в трещиноватых железистых кварцитах вод в недрах Криворожской железорудной зоны — на западе и Белозерской железорудной зоне — на юго-востоке обогащенных марганцем флюидов; 2) тектоническую активизацию структурно-геохимических зон (как «спусковой крючок») и выжимание марганецсодержащих флюидов на поверхность; 3) осаждение и диагенез марганцевых руд в морском бассейне. Предложенный механизм поступления марганецсодержащих масс, из которых образовались руды Никопольского бассейна, позволяет объяснить ряд фактов, которые не совсем согласуются с общепринятой экзогенной гипотезой (в частности, высокое отношение Mn/Fe в рудах, короткий интервал рудообразования и раннеолигоценовый возраст руд).

Палеобиогеохимические свидетельства тектонических процессов в экосистемах эпиконтинентальных морей, расположенных на удалении от активных орогенических зон, довольно разнообразны и представляют собой комплексный показатель, суммирующий проявление ряда частных событий в орогенических зонах, области сноса и непосредственно в бассейне. Результаты изучения ряда платформенных разрезов кайнозоя на периферии Украинского щита, сформировавшихся на фоне субдукционных и коллизионных процессов, показывают устойчивость биогеохимических эффектов такого рода. Влияние орогенов субдукционной стадии выражается в попеременном обогащении вод обитания моллюсков продуктами островодужного вулканизма (бор и некоторые другие специфические элементы) при поддвиговом режиме и продуктами субмаринной разгрузки по активизированным разрывным нарушениям в тылу надвигаемой литосферной плиты в условиях орогенического режима развития зоны субдукции. Биогеохимическими средствами оценен вклад субдукционных процессов активной окраины Евроазиатского континента на формирование морских экосистем юга Украинского щита в среднем эоцене и Вольно-Подоллии в среднем миоцене.

Орогенез в рамках коллизии фиксируется в смежных эпиконтинентальных бассейнах опреснением за счет сокращения связи с открытым морем, активизацией разрывных нарушений фундамента, проявлением грязевого вулканизма и др. Эти эф-

факты отчетливо определяются по палеобиогеохимическим данным в водоемах Восточного Паратетиса в раннем и среднем сармате. Коллизионные орогенические движения в Альпийском подвижном поясе были причиной 1) поднятий в пределах пояса и, как следствие, изоляции и опреснения сарматского бассейна; 2) проявлений грязевого вулканизма, обусловленного латеральным сжатием; 3) активизации разрывных нарушений; 4) интенсификации поступления в бассейн осадконакопления титана из области сноса.

Наряду с упомянутыми региональными процессами, по биогеохимическим данным хорошо фиксируются локальные геохимические эффекты, которые мы связываем с массопереносом от геодинамически активных участков разрывных нарушений фундамента в моменты максимальных тектонических нагрузок. Спектр химических элементов, обогащающий вследствие этого воды, в целом соответствует геохимической специализации расположенных вблизи изученных местонахождений структурно-геохимических зон. Миграция вещества осуществляется путем субмаринной разгрузки. На южной и западной периферии Украинского щита следы активизации обнаружены в среднеэоценовых, средне- и верхнемиоценовых отложениях.

Положительно оцениваются возможности палеобиогеохимического анализа для изучения эвстатических колебаний уровня Мирового океана в плейстоцене. Установлено, в частности, что химический состав раковин устриц из карангатских террас Черного моря меняется синхронно климатическим циклам позднего плейстоцена.

Из всего сказанного выше можно заключить, что палеобиогеохимический анализ геосторических событий дает в руки исследователю, по крайней мере, кайнозойской истории нашей планеты объективную информацию, причем, в большей части уникальную. Эти данные позволяют дополнить, а иногда и уточнить информацию о бассейнах геологического прошлого, полученную средствами литолого-палеоэкологического анализа.

Наряду с возможностями метода, показанными выше, можно предположить высокую эффективность палеобиогеохимического анализа при выявлении и детализации таких событий, как импактные явления, инверсии геомагнитного поля, климатические перестройки и др.

ЛИТЕРАТУРА

Абдель Ааль А. А. К биогеохимической характеристике двустворчатых и головоногих моллюсков Левобережной Украины // Вестн. Харьк. ун-та. – Геол. и география Левобережной Украины. – № 173. – 1978. – Вып. 9. – С. 35–40.

Абдель Ааль А. А. Элементарный химический состав скелетных образований позднемеловых моллюсков Северного Донбасса и его значение для систематики и палеогеографии: Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. – Харьков, 1979. – 16 с.

Аладин Н. В. Критический характер биологического действия каспийской воды соленостью 7–11‰ и аральской воды соленостью 8–13‰ // Тр. Зоол. ин-та. – 1989. – Т. 196. – С. 12–21.

Алекин О. А. Химический состав растворенных веществ речного стока // Океанология: Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. – М.: Наука, 1979. – С. 51–55.

Алексеев В. А. Распределение химических элементов в литосфере и живые организмы // Научная мысль Кавказа. – 1997. – № 2. – С. 63–70.

Алексенко Т. Л., Комендантов А. Ю., Хлебович В. В. Осморегуляторные способности моллюсков рода *Turricaspia* (Gastropoda, Puzosulidae) низовьев Днепра // Биология солоноватых и гипергалинных вод. Тр. Зоол. ин-та. Т. 96. – Л., 1989. – С. 5–11.

Алиев С. А. Содержание стронция в раковинах понтических моллюсков Восточного Азербайджана как показатель палеосолености // Палеонтол. журн. – 1982. – № 3. – С. 129–132.

Алиева Э. Г.-М. Факторы, определяющие химический состав четвертичных моллюсков // Вопр. геол. и гидрогеол. юго-вост. части Кавказа. – Баку, 1986. – С. 92–99.

Али-Заде Ак. А., Алиев С. А. Распределение бария в раковинах понтических моллюсков и его значение для палеогеографии // Докл. АН АзССР. – 1983. – Вып. 39. – № 2. – С. 46–48.

Али-Заде Ак. А., Алиев С. А., Мамеданидзе А. М., Гамзаев Г. А. Изотопные температуры раннемеловых бассейнов Восточного Азербайджана // Геохимия. – 1982. – № 9. – С. 1370–1373.

Альпийский орогенез и его значение в эволюции позднемеловых бассейнов и палеогеографии Восточного Паратетиса / С. О. Хонджариан, И. Г. Щерба, И. А. Гончарова и др. // Палеонтология и природопользование. Тез. докл. XLIX сессии Палеонтологического об-ва при РАН. 7–11 апреля 2003 г. (Москва). – СПб., 2003. – С. 195–197.

Алякринская И. О. Содержание железа в тканях беломорской мидии // Гидробиол. журн. – 1991. – Т. 27. – № 6. – С. 41–44.

Алякринская И. О. Растворение гипостракума раковины и устойчивость беломорской мидии в условиях полного опреснения // Гидробиол. журн. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 64–68.

Алякринская И. О. Эколого-физиологические особенности *Mytilus edulis* L. в условиях влияния железистого источника // Известия РАН. Сер. биол. – 2000. – № 5. – С. 590–598.

- Андрусов Н. И.* Послетретичная тирренская терраса Черного моря. – М.: Наука, 1925. – 265 с.
- Андрусов Н. И.* Избранные труды. – М.: Наука, 1961, т. 1. – 712 с.
- Анистратенко В.В.* Гетерохронные периоды и гомологические группы в развитии фауны моллюсков третичных бассейнов Восточного Паратетиса // Геол. журн. – 2002. – № 1. – С. 62–71.
- Антропогенные отложения Украины / В. Н. Шелкопляс, П. Ф. Гожик, Т. Ф. Христофорова и др.* – К.: Наук. думка, 1986. – 152 с.
- А.с. № 1224762, СССР.* Биогеохимический способ определения палеогеографических условий осадконакопления / Ю. А. Борисенко, Н. Е. Журавель, А. Н. Васильев, Н. М. Жук, А.М. Кирюхин, заявл. 05.07.84, № 3766935/24–25, опубл. в Б.И., 1986, № 14. – С. 199.
- А.с. № 1383262, СССР.* Биогеохимический способ определения относительного возраста осадочных пород / А. Н. Васильев, Ю. А. Борисенко, Н. Е. Журавель, заявл. 17.11.86, № 4147779/24–25, опубл. в Б.И., 1988, № 11. – С. 191.
- А.с. № 1485177, СССР.* Биогеохимический способ палеогеографических реконструкций / А. Н. Васильев, А. М. Кирюхин, Ю. А. Борисенко, Н. Е. Журавель, О. Ф. Тюрикова, заявл. 08.06.87, № 4257693/24–25, опубл. в Б.И., 1989, № 21. – С. 180.
- Афанасьев С. А., Протасов А. А.* Особенности популяции дрейссены в перифитоне водоема-охладителя АЭС // Гидробиол. журн. – 1987. – № 6. – С. 44–51.
- Ахкозов Ю. Л., Мечников Ю. П.* Неотектоническая активизация земной коры и некоторые проблемы горнорудной промышленности Криворожского бассейна // Геолого-мінералогічний вісн. – 2002. – № 1. – С. 62–71.
- Баас-Беккинг Л. Г., Каплан И. Р., Мур Д.* Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред / Геохимия литогенеза. – М.: ИЛ, 1963. – С. 11–84.
- Балла З.* Раннеальпийская геодинамика Карпато-Паннонского региона // Докл. 27 Межд. геол. конгресса, Москва, 4–14 августа 1984. – Т. 7. – М.: Наука, 1984. – С. 63–70.
- Бальди Т.* Ранняя история Паратетиса // Вестн. МГУ. – Сер. 4. – № 2. – С. 31–39.
- Бараш М. С.* Четвертичная палеоокеанология Атлантического океана. – М.: Наука, 1988. – 272 с.
- Барг И. М.* Роль моллюсков в реконструкции условий образования осадочных месторождений полезных ископаемых // Стратиграфия кайнозоя Северного Причерноморья и Крыма. – Днепропетровск: ДГУ, 1987. – С. 70–74.
- Барг И. М.* Геоисторическая экология морских неогеновых бассейнов Эвксинской области // Геологическая история экологических обстановок на территории Украины. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 127–130.
- Барг И. М.* Биостратиграфия верхнего кайнозоя Южной Украины. – Днепропетровск: ДГУ, 1993. – 235 с.
- Барг И. М.* Биостратиграфия миоценовых отложений Северного Присивашья // Еволюція органічного світу як підґрунтя для вирішення проблем стратиграфії. – К.: Логос, 2002. – С. 83–87.

Барг И. М., Степаняк Ю. Д. Стратиграфия и геологическое развитие Равнинного Крыма и Керченского полуострова в миоценовую эпоху. – Днепропетровск: Монолит, 2003. – 170 с.

Барсков И. С. Биогеохимические и микроструктурные методы в палеонтологии // Итоги науки и техники. Стратиграфия и палеонтология. – 1975. – Т. 5. – С. 5–60.

Барсков И. С. Палеонтологические аспекты биоминерализации // 27 Междунар. геол. конгр. Москва. 4–14 авг. 1984 г. Доклады, т. 2. Палеонтология. – М., 1984. – С. 60–66.

Барсков И. С. Палеонтологические аспекты биоминерализации // Современная палеонтология / Под ред. В.В. Меннера и В.П. Макридина. – М.: Недра, 1988. – С. 253–258.

Барсков И. С., Ржезницкий О. В. Строение органического матрикса призматического слоя раковины двустворчатых моллюсков *Pinna* и *Anodonta* // Палеонтол. ж. – 1989. – № 1. – С. 17–24.

Басков Е. А. Основы палеогидрогеологии рудных месторождений. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.

Белокрыс Л. С. Сармат юга УССР // Стратиграфия кайнозоя Северного Причерноморья и Крыма. – Днепропетровск, 1976. – С. 3–21.

Бергер В. Я. Адаптации морских моллюсков к изменению солености среды // Исследования фауны морей, 32(40). – Л.: Наука, 1986. – 214 с.

Березовский А. А. Моллюски среднего эоцена южного склона Украинского щита и их биостратиграфическое значение: Автореф. дисс... канд. геол.-мин. наук. – К., 1994. – 23 с.

Березовский А. А. Моллюски углистых отложений палеогена Криворожского железорудного бассейна и их биостратиграфическое значение // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол. – 1999. – Вып. 2. – С. 61–63.

Березовский А. А. Местная стратиграфическая схема палеогена Криворожского бассейна // Біостратиграфічні та палеоскологічні аспекти подійної стратиграфії. – К., 2000. – С. 43–45.

Берлин Т. С., Хабаков А. В. Сравнение результатов определения палеотемператур в морях верхнего мела по индексам Са/Mg-отношений и по данным масс-спектрометрии изотопов кислорода в рострах белемнителлид // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 175. – № 2. – С. 450–461.

Берлин Т. С., Хабаков А. В. Результаты определений палеотемператур по белемнитам кальций-магниевым методом // Бюл. МОИП. – Отд. геол. – 1968. – Т. 43. – № 1. – С. 17–30.

Берлин Т. С., Хабаков А. В. Методика и результаты определений палеотемператур среды обитания в морях юрского периода по различной магнезиальности ростров белемнитов // Палеогеография и литолого-фациальные исследования в СССР. – Л., 1969. – С. 12–14.

Бессонов О. А. Барий, стронций и бор в скелетах моллюсков Азовского моря как индикатор физико-химических особенностей бассейнов // Материалы X науч.-техн. конф. аспирантов. – Ростов-на-Дону, 1970. – С. 29.

Биогеохимический цикл тяжелых металлов в экосистеме Нижнего Дона / О. А. Бессонов, С. Л. Белова, Д. И. Водолазкин и др. – Ростов-н-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1991. – 112 с.

Биогеохимия океана / Под ред. А. С. Монины и А. П. Лисицына. – М.: Наука, 1983. – 368 с.

Биология гидротермальных систем / Под ред. А. В. Гебрука. – М.: КМК Press, 2002. – 543 с.

Богданович Б. В. Палеогеографические обстановки и условия формирования отложений кужорского горизонта (нижний сармат) Никопольского марганцеворудного бассейна // *Еволюція органічного світу як підґрунтя для вирішення проблем стратиграфії.* – К.: Логос, 2002. – С. 97–99.

Борзенкова И. И. Изменения климата в кайнозое. – С.-Пб.: Гидрометеиздат, 1992. – 248 с.

Борисенко Ю. А. Вариации химического состава скелетов современных и ископаемых беспозвоночных как функция их онтогенетического развития // *Биостратигр., палеонтол. осад. чехла Украины.* – К., 1987. – С. 162–167.

Борисенко Ю. А. Особенности распределения органического углерода в скелетах современных и ископаемых беспозвоночных // *Вестн. Харьк. ун-та.* – 1988. – № 325. – С. 46–48.

Борисенко Ю. А. Карбонатные скелеты беспозвоночных как биохимические индикаторы водной среды // *Вестн. Харьк. ун-та.* – 1989. – № 341. – С. 33–38.

Борисенко Ю. А. Эволюция карбонатной биоминерализации и система двустворчатых моллюсков // *Принципы развития и историзма в геол. и палеобиол.* – Новосибирск, 1990. – С. 236–245.

Борисенко Ю. А. Об использовании слоев прироста скелетов беспозвоночных для оценки мониторинга водной среды // *Вестн. Харьк. ун-та.* – 1994. – № 380. – С. 7–12.

Борисенко Ю. А. Минеральный состав скелетов наружнораковинных цефалопод // *Вестн. Харьк. ун-та.* – 1998. – № 402. – С. 19–21.

Борисенко Ю. А. Про дослідження кальцій-магнієвих та ізотопних співвідношень у скелетах безхребетних організмів // *Палеонтологічний збірник.* – 2001а. – № 33. – С. 144–147.

Борисенко Ю. А. Система гастропод і еволюція карбонатної біомінералізації // *Вісн. Харк. нац. ун-та.* – 2001б. – № 521. – С. 16–20.

Борисенко Ю.А., Васильев А.Н. Биогеохимическая специфичность кальцитовых и арагонитовых раковин миоценовых двустворок Вольно-Подоллии // *Вопросы палеобиогеохимии.* – Баку, 1986. – С. 77–83.

Борисенко Ю. А., Васильев А. Н. Биогеохимия раковин ископаемых двустворок как индикатор палеосолености / *Палеонтологические и биостратиграфические исследования при геологической съемке на Украине.* – К.: Наук. думка, 1990. – С. 120–126.

Борисенко Ю. А., Васильев А. Н. Палеобиогеохимические исследования на Украине, пути их дальнейшего развития и практическое приложение / *Палеонтологические и биостратиграфические исследования на территории Украины.* – К.: Наук. думка, 1991. – С. 16–24.

Борисенко Ю. А., Кирюхин А. М. Палеогеографические реконструкции и диагенез раковин четвертичных унионид // Становление и эволюция континентальных биот. Тр. 31 Сессии Всесоюз. Палеонт. о-ва, Ленинград, 28 янв.-1 февр. 1985 г. – Л., 1988. – С. 55–60.

✓ *Боуэн Р.* Палеотемпературный анализ. – Л.: Недра, 1969. – 203 с.

Брень Н. В. Использование беспозвоночных для мониторинга загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами (Обзор) // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 4. – С. 75–88.

Брень Н. В., Домашлинец В. Г. Беспозвоночные как мониторы полиметаллического загрязнения донных отложений // Гидробиол. журн. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 80–93.

Бугловские слои миоцена. – Киев: Наук. думка, 1970. – 255 с.

Букатчук П. Д., Гожик П. Ф., Билинчис Г. М. О корреляции аллювиальных отложений Днестра, Прута и нижнего Дуная // Геология четвертичных отложений Молдавии. – Кишинев: Штица, 1983. – С. 35–70.

Бурдин К. С., Крупина М. В., Савельев И. Б. Моллюски рода *Mytilus* как возможные показатели содержания тяжелых металлов в морской воде // Океанология. 1979. – Т. 19, вып. 6. – С. 1038–1044.

Бутузова Г. Ю. Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере вулкана Сантория (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков // Тр. ГИН АН СССР. – 1969. Вып. 194. – 175 с.

Бутузова Г. Ю. Масштабы влияния гидротермальной деятельности на осадочный процесс в Красном море // ДАН. – 1998. – Т. 360, № 3. – С. 368–372.

Васенко О. Г. Екологічні основи водоохоронної діяльності в теплоенергетиці. – Харків: УкрНДІЕП, 2000. – 243 с.

Васильев А. Н. Магнезиальность раковин бивальвий подгорских слоев среднего миоцена Вольно-Подольи и ее значение для систематики // Вестн. Харьк. ун-та. – № 283. – 1986. – С. 77–79.

Васильев А. Н. Биогеохимия раковин среднемиоценовых моллюсков Вольно-Подольи и ее значение для палеоэкологии и палеогеографии / Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. – К., 1989. – 22 с.

Васильев А. Н. Соленость вод позднебаденского бассейна Вольно-Подольи по палеобиогеохимическим данным / Экосистемы геологического минувшего Украины. – Київ: ІГН НАН України, 1995. – С. 97–98.

Васильев А. Н. Палеобиогеохимические данные о стадийности среднемиоценового орогенеза в Карпатах / Біостратиграфічні дослідження при пошуках корисних копалин України. – К.: ІГН НАН України, 1996. – С. 63.

Васильев А. Н. Использование палеобиогеохимических данных для выделения синхронных стратиграфических уровней в среднем миоцене Вольно-Подольи // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1997. – Т. 5. – № 2. – С. 85–90.

Васильев А. Н. Постседиментационные изменения раковинного вещества ископаемых моллюсков из меловых и кайнозойских отложений Украины // Вісник Харк. нац. у-та. – № 455. – Геологія – географія – екологія. – 1999. – С. 8–16.

Васильев А. Н. Палеобиогеохимический анализ событий прошлого / Био-стратиграфічні та палеоекологічні аспекти подійної стратиграфії. – К.: Ін-тут геол. наук, 2000. – С. 5.

Васильев А. Н. Биогеохимическая индикация углеводородного загрязнения речных вод по химическому составу раковин унионид // Доп. НАН України. – 2001а. – № 1. – С. 198–202.

Васильев А. Н. Использование биогеохимии унионид для оценок стрессовых ситуаций в пресноводных экосистемах // Тез. докл. III Международного совещания «Геохимия биосферы». – Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 2001б. – С. 147–148.

Васильев А. Н. Возможности реконструкции тектонических событий по палеобиогеохимическим данным с примерами из кайнозоя юга и юго-запада Украины // Геоинформатика. – 2002а. – № 1. – С. 36–41.

Васильев А. Н. Выделение синхронных уровней в нижнем сармате юга Украины по палеобиогеохимическим данным / Проблемы биохронологии в палеонтологии и геологии. – Тез. докл. XLVIII сессии Палеонтол. о-ва при РАН (8–12 апреля 2002 г.). – СПб, 2002б. – С. 27–29.

Васильев А. Н. Опыт реконструкции раннесарматских тектонических движений в бассейне р. Конки по палеобиогеохимическим данным // Геол. журн. – 2002в. – № 4. – С. 120–123.

Васильев А. Н. Реконструкция кайнозойских тектонических событий на юге Восточно-Европейской платформы по палеобиогеохимическим данным // Проблемы геодинамики и минерогенеза Восточно-Европейской платформы. Мат. Междунар. конф., Воронеж, 14–18 окт. 2002г. – Воронеж, 2002г. – С. 171–174.

Васильев А. Н. Проблема оценки солености вод древних бассейнов средствами палеобиогеохимии // Палеонтология и природопользование. Тез. докл. XLIX сессии Палеонтологического об-ва при РАН. 7–11 апреля 2003 г. (Москва). – СПб., 2003а. – С. 50–52.

Васильев А. Н. Реконструкция кайнозойской активизации разрывных нарушений на юго-востоке Украинского щита по палеобиогеохимическим данным // Доп. НАН України. – 2003б. – № 2. – С. 105–110.

Васильев А. Н. Об условиях образования бугловских обложений среднего миоцена Вольно-Подоллии по данным палеобиогеохимических исследований // Геол. журн. – 2003в. – № 1. – С. 110–115.

Васильев А. Н., Березовский А. А. Реконструкция с использованием биогеохимических данных палеогеографических обстановок среднего эоцена на южном склоне Украинского щита // Геолого-мінералогічний вісник. – 2002. – № 1(7). – С. 49–61.

Васильев А. Н., Борисенко Ю. А. Биогеохимические критерии оценки диагенеза раковин ископаемых моллюсков // Докл. АН СССР. – 1989. – 305. – № 6. – С. 1474–1477.

Васильев А. Н., Борисенко Ю. А. Отражение в химическом составе раковин эолого-трофической принадлежности ископаемых моллюсков // Вестн. Харьк. ун-та. – 1990. – № 345. – Геология и народное хозяйство. – С. 14–19.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е. Использование хлористого аммония в качестве буфера для спектрального определения микроэлементов в ископаемых

раковинах моллюсков // Вестн. Харьк. ун-та. – № 325. – 1988. – Рациональное природопользование. – С. 49–52.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е. Геохимическая зональность позднебаденского бассейна Волыно-Подольи по палеобиогеохимическим данным // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. – № 7. – С. 3–6.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е., Ключко П. В. Прогноз техногенного засоления почв на нефтепромыслах северо-востока Украины в рамках ОВОС. – Харьков: Экограф, 1999. – 86 с.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е., Ключко П. В. Организация гидрохимического мониторинга в условиях нефтегазоносного северо-востока Украины. – Харьков, 2001. – 112 с.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е., Ключко П. В. Оценка состояния вод среднего течения р. Мерлы (Харьковская область) с использованием скелетной биогеохимии унионид // Мат. міжнар. наук.-практ. конф. „Регіон-2003: стратегія оптимального розвитку”, 22–25 квітня 2003 р., м. Харків. – Харків, 2003. – С. 282–283.

Васильев А. Н., Журавель Н. Е., Онисько Т. Г. Биогеохимия раковин дрейссен из водоема с аномальным термическим режимом // Доп. НАН України. – 1995. – № 8. – С. 145–147.

Васильев А. Н., Смылова Л. И. Оценка эвстатических событий позднего плейстоцена по химическому составу раковин устриц из карангатских отложений Керченского полуострова // Теоретичні та прикладні аспекти сучасної біостратиграфії фанерозою України. ІГН НАН України. – Київ, 2003. – С. 45–47.

Васильев А. Н., Хатимлянський В. В. Особенности постседиментационных преобразований раковин нижнемеловых аммонитов в связи с ориентировкой при захоронении // Доп. НАН України. – 1996. – № 2. – С. 83–85.

Васильев О. М. Виявлення та оцінка геосторичних подій минулого засобами палеобіогеохімічного аналізу // Палеонтологічне обґрунтування стратонів фанерозою України. – К., 2001а. – С. 7–9.

Васильев О. М. Деякі адаптаційні механізми контролю хімічного складу черепашок кайнозойських бівальвів // Еволюція органічного світу як підґрунтя для вирішення проблем стратиграфії. – К.: Логос, 2002. – С. 65–69.

Васильев О. М., Добрачева В. В. Біогеохімічні дослідження стану екосистеми р. Псел у межах Сумської області на прикладі родини Unionidae // Вакалівшина: До 30-річчя біостаніонару Сумського педінституту. – Суми, 1998. – С. 176–180.

Васильев О. М., Смылова Л. И., Ковальчук М. С., Якушин Л. М. Хімічний склад черепашок устриць з верхньої крейди північної окраїни Донбасу // Геол. журн. – 1998, № 3–4. – С. 75–80.

Венглинский И. В., Горецкий В. А. Стратотипы миоценовых отложений Волыно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 176 с.

Вернадский В. И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. – Пг.: Время, 1922. – 48 с.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. – М.-Л.: Горгеонефтеиздат, 1934. – 380 с.

- Вернадский В. И.* Из истории минералогии в Московском университете (Память профессора Я.В. Самойлова) // Очерки по истории геологических знаний. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 176–187.
- Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее обрамления. – М.: Наука, 1965. – 374 с.
- Вернадский В. И.* Живое вещество. – М.: Наука, 1978. – 358 с.
- Вернадский В. И.* Проблемы биогеохимии // Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР. – 1980. – Т. 16. – 320 с.
- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. – М.: Наука, 1983. – 423 с.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав морских организмов в связи с вопросами их систематики и морфологии // Природа. – 1931. – № 3. – С. 229–254.
- Виноградов А. П.* Геохимия живого вещества. – Л.: Изд-во АН СССР, 1932. – 67 с.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. – Ч. I. – 1935. – 225 с.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. – Ч. II. – 1937. – 225 с.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. – Ч. III. – 1944. – 273 с.
- Виноградов А. П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции // Геохимия. – 1963. – № 3. – С. 199–213.
- Виноградов А. П.* Введение в геохимию оксана. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
- Виноградов А. П.* Избранные труды. Геохимия океана. – М.: Наука, 1989. – 220 с.
- Водообмен в естественных условиях* / Под ред. В. М. Шестопалова – К.: Наук. думка, 1989. – 288 с.
- Вольф К. Х., Чилингар Д. В., Билес Ф. У.* Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков / Карбонатные породы. Т. II. – М.: Мир, 1971. – С. 9–111.
- Всеволожский В. А., Дюнин В. И.* О направлении миграции поровых вод в уплотняющихся осадках // Взаимодействие поверхностного и подземного стока. – М., 1973. – С. 186–198.
- Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сборник научных трудов* / Отв. ред. Х. И. Зильберштейн. – Л.: Наука, 1987. – 223 с.
- Галицкий Л. С., Горлицкий В. Б., Китнис Л. А. и др.* Геология и металлогения Украинского щита: Объяснительная записка к комплекту карт масштаба 1:1000000. К.: Мингео УССР, 1984. – 150 с.
- Геодинамика Карпат* / С. С. Круглов, С. Е. Смирнов, Л. Е. Фильштинский и др. – К.: Наук. думка, 1985. – 136 с.
- Геология Криворожских железорудных месторождений* / Отв. ред. Я. Н. Белевцев. – К.: Изд-во АН УССР, 1962. – Т. 1. – 448 с.
- Геология шельфа СССР. Тектоника* / В. В. Соллогуб, А. В. Чекунов, М. Р. Пустильников и др. – К.: Наук. думка, 1987. – 152 с.

Голубев С. Н. Двойникование кристаллов в скелетах организмов // Палеонтол. журн. – 1983. – № 2. – С. –3.11.

Голубев С. Н. Основные вопросы биоминерализации // Современная палеонтология / Под ред. В. В. Меннера и В. П. Макридина. – М.: Недра, 1988. – С. 241–253.

Горбаренко С. А., Николаев С. Д., Попов С. В. Факторы, влияющие на изотопный состав кислорода карбоната раковин каспийских моллюсков. // Сб. работ ин-та биол. моря ДВНЦ АН СССР. – 1975. – № 4. – С. 159–166.

Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.

Гордеев В. В., Лисицын А. П. Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным, осадочным материалом // ДАН СССР. – 1978. – Т. 238, № 1. – С. 585–587.

Горомосова С. А., Шатино А. З. Основные черты биохимии энергетического обмена мидий. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 120 с.

Гориков В. В., Орлова Л. П. Концентрирование микроэлементов при анализе биологических объектов // Биологическая роль микроэлементов. – М., 1983. – С. 217–224.

Грамм-Осипов Л. М., Савченко А. В. Грамм-Осипова В. Н. Физико-химическое моделирование поведения хрома, ванадия и мышьяка в зоне смешения речных и морских вод // Геология морей и океанов: Тез. докл. XIV Международной школы морской геологии. Т.1. – М.: Геос, 2001. – С. 102–103.

Грязевой вулканизм и рудообразование / Е.Ф. Шнюков, П.И. Науменко, Ю.С. Лебедев и др. – К.: Наук. думка, 1971. – 332 с.

Гузушвили В. И. Поствулканический процесс и формирование месторождений полезных ископаемых в древних островных дугах и интрадуговых рифтах (на примере Аджаро-Триалетской зоны Кавказа). – Тбилиси: Мецниереба, 1980. – 182с.

Гуляева Л. А. Бор грязевых вулканов // Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. – М.: Изд-во АН СССР, 1939. – С. 35–42.

Данилович Л. Г. Кислый вулканизм Карпат. – К.: Наук. думка, 1976. – 147 с.

Данилович Л. Г. О положении зон субдукции в Украинских Карпатах // Геол. и геохим. гор. ископ. – 1976. – Вып. 47. – С. 53–68.

Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане – М.: Наука, 1982. – 120 с.

Демина Л. Л., Гордеев В. В., Фомина Л. С. Формы Fe, Mn, Zn и Cu в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей) // Геохимия. – 1978. – № 8. – С. 1211–1229.

Дорофеева Л. А. Определение температур вод обитания устриц по магнетиальности их раковинного вещества // Бюл. МОИП. Отд. геол. – 1982. – 57. – № 2. – С. 144.

Дорофеева Л. А. Методика определения температур морских палеобассейнов по Са/Mg отношениям биогенных карбонатов // Современные проблемы палеоклиматологии и литологии. – М.: Изд-во ЛГУ, 1985. – С. 18–48.

Дорофеева Л. А., Позднякова Л. А., Силина А. В. Зависимость скорости роста и кальций-магниевого отношения раковин *Pinna fumata* от температуры среды обитания // Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол. – 1987. – 62. – № 6. – С. 109–115.

Дорофеева Л. А., Хабаков А. В. Определение температур среды обитания современных и позднечетвертичных устриц кальций-магниевым методом // Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. – Отд. геол. – 1980. – Т. 55. – № 4. – С. 106–113.

Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. – М.: Наука, 1977. – 200 с.

Елпатьевский П. В., Аржанова В. С., Богданова Н. Н. Микроэлементы в атмосферных осадках северо-западной части Тихого океана. – Изв. АН СССР. – 1979. – № 4. – С. 84–89.

Жигаловская Т. Н., Махонько Э. П., Шилина А. И. Микроэлементы в природных водах и атмосфере // Тр. Ин-та эксперим. метеорологии. – 1974. – Вып. 2. – С. 184–193.

Зайко В. А., Романенко И. М. Микророндовый анализ раковин моллюсков, обитающих в условиях различной солености // Биология моря. – 1981. – № 5. С. 74–75.

Зайко Н. Н., Краснов Е. В. Биогеохимические индикаторы солености морской воды // Неорган. ресурсы моря. – Владивосток, 1978. – С. 25–28.

Закруткин В. Е. О допустимых антропогенных нагрузках на водный компонент окружающей природной среды в связи с хозяйственной деятельностью на водосборах (на примере Ростовской области) // Регион. Проблемы и перспективы. Спец. вып. – 2001. – С. 29–35.

Закруткин В. Е. Геохимия ландшафта и техногенез. – Ростов-на-Дону: Изд-во СНКЦ ВШ, 2002. – 307 с.

Захаров В. А., Радостев И. Н. Соленость вод раннемелового моря на севере средней Сибири по палеобиогеохимическим данным // Геология и геофизика. – 1975. – № 2. – С. 37–43.

Захаров Ю. Д., Худоложкин В. О. Некоторые результаты химико-минералогического исследования раковин мезозойских цефалопод Арктической Сибири и Дальнего Востока // Палеонтол. журн. – 1969. – № 3. – С. 24–33.

Зекцер И. С., Джамалов Р. Г., Мехетели А. В. Подземный водообмен суши и моря. – Л.: Гидрометеоздат, 1984. – 203 с.

Зернецкий Б. Ф., Люльева С. А., Рябоконт Т. С. Стратиграфическое и палеогеографическое значение среднеэоценовых микрофоссилий южного склона Украинского щита / Геол. журн. – 1994. – № 2. – С. 32–37.

Знаменская Н. А., Чебаненко И. И. Блоковая тектоника Вольно-Подолки. – К.: Наук. думка, 1985. – 156 с.

Золотарев В. Н. О температурных различиях роста карбонатного скелета некоторых видов двустворчатых и головоногих моллюсков // Научные сообщения Ин-та биологии моря. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1971, вып. 2. – С. 94–97.

- Золотарев В. Н.* Магний и стронций в кальците раковин некоторых современных двустворчатых моллюсков // *Геохимия*. – 1974. – № 3. – С. 463–471.
- Золотарев В. Н.* Склерохронология морских двустворчатых моллюсков. – К.: Наук. думка, 1989. – 112 с.
- Золотарев В. Н., Жирмунский А. В., Краснов Е. В. и др.* Изотопный состав кислорода и температуры роста раковин современных и ископаемых двустворчатых моллюсков // *Журн. об-ва биол.* – 1974. – Т. 35. – № 5. – С. 792–797.
- Золотарев В. Н., Поляков Д. М., Синьков Н. А.* Сравнение химического состава раковин некоторых современных и субфоссильных моллюсков Японского моря // *Палеобиогеохимия морских беспозвоночных*. – Новосибирск: Наука, 1980. – 160 с.
- Золотарев В. Н., Шурова Н. М.* Соотношение призматического и перламутрового слоев в раковинах мидий *Mytilus trossulus* // *Биология моря*. – Владивосток, 1997. – 23. – № 1. – С. 26–30.
- Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И., Натанов Л. М.* Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 2. – М.: Недра, 1990. – 333 с.
- Зосимович В. Ю.* Верхний эоцен, олигоцен и миоцен Субпаратетиса: Автореф. дис... д-ра геол.-мин. наук. – К., 1992а. – 60 с.
- Зосимович В. Ю.* Палеогеография позднего эоцена-миоцена в бореальной провинции Восточно-Европейской платформы // *Геологическая история экологических обстановок на территории Украины*. – К.: Наук. думка, 1992б. – С. 107–112.
- Зосимович В. Ю., Куличенко В. Г., Савронь Э. Б.* Субпаратетис Восточной Европы // *Геол. журн.* – 1989. – № 6. – С. 95–97.
- Зубаков В. А.* Глобальные климатические события плейстоцена. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 288 с.
- Зубаков В. А., Борзенкова И. И.* Палеоклиматы позднего кайнозоя. – Л.: Гидрометеоздат, 1983. – 215 с.
- Иванов О. П.* Особенности эволюции сложных систем // *Обз. инф. Пробл. окруж. среды и природ. ресурсов / ВИНТИ*. – 1996. – № 1. – С. 21–25.
- Игнатъев А. В., Краснов А. В., Романенко И. М.* О связи магnezиальности раковин мидий с их минералогическим составом, температурами роста и возрастом // *Экспериментальная экология морских беспозвоночных*. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. – С. 85–86.
- Ильина Л. Б., Невеская Л. А., Парамонова Н. П.* Закономерности развития моллюсков в опресненных бассейнах неогена Евразии. – М.: Наука, 1976. – 288 с.
- История неогеновых моллюсков Паратетиса / Л. А. Невеская, И. А. Гончарова, Л. Б. Ильина и др.* – Москва: Наука, 1986. – 208 с.
- История Паратетиса // Л. А. Невеская, А. А. Воронина, И. А. Гончарова и др. // 27 Междунар. геол. конгр., Москва, 4-14 авг. 1984. Палеоокеанология. Т. 3.* – М.: Наука, 1984. – С. 91–101.
- Каплин П. А., Леонтьев О. К., Лукьянова С. А., Никифоров Л. Г.* Берега. – М.: Мысль, 1991. – 479 с.
- Карбонаты: Минералогия и химия / Под ред. Р. Дж. Ридера.* – М.: Мир, 1987. – 496 с.

Карлсон У. Д. Полиморфизм CaCO_3 и превращение арагонит-кальцит // Карбонаты: Минералогия и химия / Под ред. Р. Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – 240–282.

Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 213 с.

Кац Ю. А., Абдель Ааль А. А. Биогеохимические особенности раковин моллюсков из сеноман-кампанских мело-мергельных пород северо-западной окраины Донбасса // Вестн. Харьк. ун-та. – 1979. – Вып. 10. – С. 27–31.

Кац Ю. И., Кокунько В. К. Биогеохимическая характеристика датских и палеогеновых брахиопод Крыма и ее значение для систематики и палеогеографических реконструкций // Вестн. Харьк. ун-та. – № 120. – 1975. – Вып. 6. – С. 38–45.

Кац Ю. И., Смыслов Г. А. Некоторые закономерности биогенного накопления магния и стронция и история Азово-Черноморского бассейна в плейстоцене // Вестн. Харьк. ун-та. – № 121. – 1976а. – Вып. 7. – С. 19–23.

Кац Ю. И., Смыслов Г. А. Новые данные о стратиграфии и условиях формирования плейстоценовых отложений Керченского полуострова. // Вестн. Харьк. ун-та. – № 121. – 1976б. – Вып. 7. – С. 13–19.

Кирюхин А. М. Биогеохимия скелета пресноводных двустворок Палеоднестра // Вестн. Харьк. ун-та. – № 325. – 1988. – Вып. 6. – С. 68–70.

Кирюхин А. М., Борисенко Ю. А., Балабанов И. П. Биогеохимическая индикация экологических условий четвертичного субаквального седиментогенеза // Вестн. Харьк. ун-та. – 1990. – № 345. – С. 19–22.

Кияшко С. И. Изотопный состав кислорода и углерода в карбонатных скелетах современных и ископаемых моллюсков (его биологическое и палеоокеанологическое значение): Автореф. дис... канд. биол. наук. – Москва, 1984. – 16 с.

Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод. М.-Л.: Пищепромиздат, 1938. – 513 с.

Ковалев А. А. Мобилизм и поисковые геологические критерии. – М.: Недра, 1985. – 223 с.

Ковальский В. В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 299 с.

✓ *Колесников Ч. М.* Палеобиогеохимические и микроструктурные исследования в палеолимнологии. – Л.: Наука, 1974. – 171 с.

Количественный спектральный анализ природных объектов / А. Ф. Лосева, В. И. Усачева, Т. А. Лосева и др. – Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1989. – 120 с.

Комаров В. С., Ронин А. Л. Пути миграции глубинных флюидов в земной коре на примере комплексного изучения поровых растворов керна Кольской сверхглубокой скважины и гидрохимической съёмки речного стока // Тез. докл. IV междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Т.1. – М., 1999. – С. 68.

Константинов А. С. Общая гидробиология: Учебник для студентов биол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 472 с.

Копп М. Л. Кинематика Кавказа на орогенном этапе // Геодинамика Кавказа. – М.: Наука, 1989. – 113–122.

Копп М. Л. Структуры латерального выжимания в Альпийско-Гималайском коллизионном поясе. – М.: Научный Мир, 1997. – 314 с.

Копп М. Л., Трезуб А. И., Егоров Е. Ю. Горизонтальная компонента новейших тектонических движений центральных и южных районов Восточно-Европейской платформы, по данным макро- и мезоструктурных наблюдений // Проблемы геодинамики и минерагении Восточно-Европейской платформы. Мат. Международной конференции, Воронеж, 14–18 окт. 2002. – Воронеж, 2002. – С. 202–207.

Корж В. Д. Геохимия элементного состава гидросферы. – М. Наука, 1991. – 243 с.

Корнилов Н. А. О возрасте богатых гематитовых руд железисто-кремнистых формаций докембрия и физико-химические условия докембрийского выветривания // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 195. – № 4. – С. 36–41.

Крайнюкова А. Н., Рязанов А. В., Емельяненко В. В. Метод биотестирования по реакции закрывания створок раковин двустворчатых моллюсков // Методы биотестирования. – Черноголовка, 1988, с. 33–36.

Краснов Е. В., Позднякова Л. А. Кальций-магниевого отношения в кальците раковин морских моллюсков как показатель специфических и неспецифических реакций // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 220. – № 6. – С. 1432–1434.

Краснов Е. В., Позднякова Л. А. Кальций-магний метод в морской геологии. – М.: Наука, 1982. – 107 с.

Кудрин Л. Н. Стратиграфия, фации и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений Предкарпатья. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1976. – 174 с.

Кудрин Л. Н., Сивкова А. С., Мартынова С. С. О химизме, составе и малых элементах раковин моллюсков // Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва. – 1961. – № 15. – С. 362–367.

Кузин П. С., Бабкин В. И. Географические закономерности гидрологического режима рек. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 200 с.

Лапчинская Л. В. К вопросу о биогеохимических исследованиях раковин позднемиоценовых брахиопод // Вісн. Харк. ун-та. – 1970. – Вип. 1. – С. 62–67.

Лапчинская Л. В., Смылова Л. И., Лапчинская З. Ю., Пахмурная Г. С. Эмиссионная спектроскопия как метод изучения компонентов биосферы // Вестн. Харьк. ун-та. – № 325. – 1988. – С. 60–65.

Лапчинська Л. В., Логвиненко А. М. Дослідження хімічного складу черепашок кампанських і маєстріхтських устриць // Вісн. Харк. ун-та. – № 102. – 1973. – Вип. 4. – С. 50–53.

Левина Э. М. Значение накопления металлов в клетке // Актуальные проблемы гигиенической токсикологии. – М., 1980. – С. 53–66.

Лейн А. Ю., Гализинская А. Х., Шапошников Г. Л. Химический состав животных активных гидротермальных полей в океане // Геохимия. – 1991. – № 2. – С. 278–284.

Линник П. Н. Формы нахождения тяжелых металлов в природных водах – составная часть экотоксикологической характеристики водных экосистем // Водные ресурсы. – 1989. – № 1. – С. 123–135.

Линник П. Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. – 1999. – 35, № 1. – С. 22–42.

Лисицын А. П. Осадкообразование в океанах. – М.: Наука, 1974. – 440 с.

- Лордкипанидзе М. Б., Адамия Ш. А., Асанидзе Б. З.* Эволюция активных окраин океана Тетис (на примере Кавказа) / Палеоокеанология. Докл. 27 Межд. геол. конгресса, Москва, 4–14 августа 1984. – М.: Наука, 1984. – С. 72–83.
- Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 207 с.
- Люцканов Д., Чолоков Н., Минкова Ив.* Микроэлементарен състав на черупки от мио-плиоценски бивалвии // Пловдив унив. – 1987. – 25. – № 6. – С. 425–436.
- Макридин В. П.* Успехи и проблемы исследований структуры (гистологии) экзоскелета беспозвоночных организмов // Ископаемые организмы и стратиграф. осад. Чехла Украины. – К.: Наук. Думка, 1985. – С. 11–15.
- Малі річки України: Довідник /* За ред. А.В. Яцика. – Київ: Урожай, 1991. – 294 с.
- Минерализация олова, вольфрама и молибдена в Украинском щите /* С. В. Нечаев, С. Г. Кривдик, В. А. Семка и др. – К.: Наук. думка, 1986. – 212 с.
- Минералогия Криворожского бассейна /* Под ред. Е.К. Лазаренко. – Киев: Наук. думка, 1977. – 544 с.
- Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И.* Геохимия Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1982. – 144 с.
- Михайлеску К. Д.* Происхождение лиманов дельты Дуная. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 162 с.
- Михеев В. П.* Фильтрационное питание дрейссены // Труды ВНИИ прудового рыбного хозяйства. – 1967. – Т. 15. – С. 117–129.
- Мстиславский М. М.* Марганцерудное накопление в олигоцене на Юге СССР и океанизация // Геология и геохимия марганца. – М.: Наука, 1982. – С. 59–65.
- Науменко П. И.* Про геологічну будову Бурашської вдавненої синклінали Керченського півострова // Доп. АН УРСР. – 1968. – Сер. Б. – № 1. – С. 34–37.
- Некрасов С. М.* Содержание тяжелых металлов в моллюске *Mytilus galloprovincialis* Азовского моря // Промысловые двустворчатые моллюски – мидии и их роль в экосистемах. – Л.: Зоол. ин-т, 1979. С. 88–91.
- Никаноров А. М.* Гидрохимия. – Л.: Гидрометеоздат, 1989. – 351с.
- Никаноров А. М.* Принципы нормирования антропогенных воздействий на пресноводные экосистемы и экологическое подобие // Гидрохимические материалы, –1990. – Т. 108. – С. 181–188.
- Никаноров А. М., Жулидов А. В., Покаржевский А. Д.* Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. – 144 с.
- Никаноров А. М., Жулидов А. В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – 312 с.
- Никопольский марганцеворудный бассейн.* – М.: Недра, 1974. – 312 с.
- Новиков М. М.* Использование атомно-абсорбционного метода определения тяжелых металлов в объектах природной среды // Вопросы контроля загрязнения природной среды. – Л., 1981. – С. 122–129.
- Носовский М. Ф.* Биостратиграфия среднемиоценовых отложений северной части Эвксинского бассейна (Южная Украина) // Геология и рудоносность юга Украины. – Днепропетровск: ДГУ, 1971. – С. 3–18.

Носовский М. Ф. Геологические и биотические события олигоцена, раннего и среднего миоцена в Северном Причерноморье // Бюлл. МОИП. Сер. геол. – 1996. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 44–50.

Носовский М. Ф. О времени возникновения Восточного Паратетиса // Доп. НАН України. – 2003. – № 4. – С. 115–118.

Одум Ю. Экология. Т.2. – Мир, 1986. – 704 с.

Ожигова Н. В. Сравнительное изучение состава раковинного вещества ископаемых и современных двустворчатых моллюсков // Палеонт. журн. – 1992. – № 2. – С. 34–45.

Океанология. Химия океана Т. 2. Геохимия донных осадков. – М.: Наука, 1979. – 536 с.

Паланский М. Г. Некоторые вопросы биогеохимии раковинного вещества на северо-восточном участке шельфа Черного моря // Палеонтол. и биостратигр. исслед. при геол. съемке на Украине. – К., 1989. – С. 99–104. Деп в ВИНТИ 27.10.89. № 6561–В89.

Палеонтологія. Палеоекологія. Еволюційна теорія. Стратиграфія: Словник-довідник / Под ред. В.П. Макридіна та І.С. Барскова. – Харків: Око, 1995. – 288 с.

Пампура В. Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1985. – 152 с.

Парамонова Н. П., Белокрыс Л. С. Об объеме сарматского яруса // Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы. – 1972. – Т. XLVII (3). – С. 35–46.

Парчук Г. В., Ключенко П. Д. Сравнительная характеристика зоопланктона притоков Днепра // Гидробиол. журн. – 1997. – Т. 33. – № 3. – С. 14–28.

Патин С. А., Морозов Н. Н. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. – М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981. – 153 с.

Перельман А. И. Геохимия. – М.: Высшая шк., 1989. – 528 с.

Пиковский Ю. И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. С. 7–22.

Пинский Д. Л., Орешкин В. Н. Тяжелые металлы в окружающей среде // Экспериментальная экология. – М.: Наука, 1991. – С. 201–212.

Позднякова Л. А. О динамике кальций-магниевых отношений в кальците раковин близких видов двустворчатых моллюсков Японского моря // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. – Новосибирск, 1980. – С. 92–105.

Покаржевский А. Д. Геохимическая экология животных. – М.: Наука, 1985. – 300 с.

Полуэкттов Н. С. Методы анализа фотометрии пламени. – М.: Химия, 1970. – 307 с.

Поляков Д. М. Выбор носителя для количественного спектрального определения микроэлементов в раковинах морских моллюсков // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 139–143.

Попов Н. И., Федоров К. Н., Орлов В. М. Морская вода: Справочное руководство. – М.: Наука, 1979. – 328 с.

Применение высокочастотного индуктивно-связанного плазменного разряда для эмиссионного спектрального анализа различных материалов в водных

растворах / Х. И. Зильберштейн, М. А. Каргашева, Г. Н. Мошквич и др. // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37. – № 5. – С. 794–806.

Применение физических и химических методов для изучения роста морских моллюсков / Краснов Е. В., Золотарев В. Н., Игнатьев А. В. и др. // Моллюски: их система, эволюция и роль в природе. – Л.: Наука, 1975. – С. 222–224.

Рао П. Некоторые биохимические механизмы акклимации тропических пойкилотермных животных к низкой температуре // Тр. Междунар. симпозиума по цитозологии. – М.; Л.: Наука, 1964. – С. 73–85.

Раст Х. Вулканы и вулканизм. – М.: Мир, 1982. – 344 с.

Расцветаев Л. М. Сдвиги и альпийская геодинамика Кавказского региона // Геодинамика Кавказа. – М.: Наука, 1989. – 106–113.

Рентгено-радиометрические исследования гидрохимии некоторых главных ионов в воде Черного моря / А. И. Рябинин, Н. А. Коноваленко, С. К. Коновалов и др. // Вопросы гидрологии и гидрохимии Черного моря. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – С. 39–53.

Сакс В. Н., Аникина Г. А., Киприкова Е. П., Полякова И. Д. Магний и стронций в рострах белемнитов – индикаторы температуры воды дресних морских бассейнов // Геология и геофизика. – 1972. – № 12. – С. 103–110.

Самойлов Я. В. Биолиты. – Л.: Науч. хим.-тех. изд-во, 1929. – 137 с.

Свиточ А. А., Куренкова Е. И. Определение кальций-магниевого отношения в раковинах древнекаспийских моллюсков (для целей палеогеографии) // Комплексн. исслед. природы океана. Вып. 5. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. – С. 169–179.

Семененко В. Н. Стратиграфическая корреляция верхнего миоцена и плиоцена Восточного Паратетиса и Тетиса. – К.: Наук. думка, 1987. – 232 с.

Семененко В. Н. Денудационные неогеновые поверхности Причерноморской впадины и Украинского щита // Докл. АН Украины. – 1993. – № 11. – С. 108–113.

Симов В. Г. Гидрология устьев рек Азовского моря. – М.: Гидрометеоиздат, 1989. – 328 с.

Смыслов Г. А. К вопросу о химическом элементарном составе раковин современных и ископаемых моллюсков Азово-Черноморского бассейна // Вестн. Харьк. ун-та. – 1975. – № 109. – Вып. 6. – С. 51–57.

Смылова Л. И. Биогеохимические исследования позднеюрских брахиопод // Вестн. Харьк. ун-та. – 1974. – № 108. – Вып. 5. – С. 66–73.

Спир Дж. А. Кристаллохимия и фазовые соотношения ромбических карбонатов // Карбонаты: Минералогия и химия / Под ред. Р. Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – С. 185–239.

Справочник по экологии морских брюхоногих / Под ред. Л. Ш. Давиташвили, Р. Л. Мерклина. – М.: Наука, 1968. – 169 с.

Справочник по экологии морских двустворок / Под ред. Л. Ш. Давиташвили, Р. Л. Мерклина. – М.: Наука, 1966. – 350 с.

Стадниченко А. П. Фауна України. Т. 29. Моллюски. Вип. 9. Перлівницеві. Кулькові (Unionidae. Cyprididae). – К.: Наук. думка, 1984. – 384 с.

Стратиграфия и корреляция сарматских и мзотических отложений юга СССР / Под ред. Л. А. Невеской, Г. И. Кармишиной, Н. П. Парамоновой. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1986. – 180 с.

Стратиграфія УРСР. Т. 10. Неоген. – К.: Наук. думка, 1975. – 270 с.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1-2. – М.: Изд-во АН СССР, 1960.

Страхов Н. М. Условия образования конкреционных железо-марганцевых руд в современных водоемах // Литология и полезные ископаемые. – 1976. – № 1. – С. 3–19.

Страхов Н. М., Варенцов И. М., Калинин В. В., Тихомирова Е. С., Штеренберг Л. Е. К познанию механизма марганцеворудного процесса (на примере олигоценовых руд юга СССР) / Марганцевые месторождения СССР. – М.: Недра, 1967. – С. 34–56.

Строганов Н. С. Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов // Материалы двух советско-американских симпозиумов. – Л.: Наука, 1979. – С. 53–76.

Суздальский О. В. Элементный состав раковин и принципы его применения в стратиграфии и для восстановления элементов палеогеографии // Уч. зап. н.-и. ин-та геол. Арктики. – Сер. палеонтол. и биостратигр. – 1964. – Вып. 5. – С. 7–12.

Султанов К. М., Исаев С. А. Изменчивость субфоссильных *Dreissena polymorpha* Pall. Апширонского побережья Каспия // Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. – 1966а. – № 3. – С. 3–7.

Султанов К. М., Исаев С. А. Магний и стронций в раковинах некоторых современных моллюсков // Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. – Сер. геол.-геогр. – 1966б. – № 5. – С. 3–8.

Султанов К. М., Исаев С. А. К вопросу о сравнительном изучении химического элементарного состава раковин современных и ископаемых беспозвоночных // Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. – Сер. геол.-геогр. – 1967. – № 2. – С. 3–7.

Султанов К. М., Исаев С. А. Палеобиогеохимическое исследование моллюсков верхнего плиоцена Восточного Азербайджана и современного Каспия. Баку: Азерб. гос. изд-во, 1971. – 151 с.

Султанов К. М., Исаев С. А., Оглоблин К. Ф. Химический состав и термические свойства раковин современных и древних моллюсков Каспийского моря // Биогеохим. взаимоотношения организма и среды. – Баку, 1989. – С. 3–11.

Султанов К. М., Эфендиев Х. М. К вопросу о распределении меди в раковинах современных пелеципод Каспийского моря // Учен. зап. Азерб. гос. ун-та. – Сер. геол.-геогр. – 1968. – № 2. – С. 9–13.

Суярко В. Г. Геохімія рідкісних елементів у підземних водах гідротермальних систем Донбасу // Мінерал. журн. – 2001. – 23, № 1. – С. 80–87.

Тейс Р. В., Найдін Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. – М.: Наука, 1973. – 255 с.

Тектоника Северного Причерноморья / И. И. Чебаненко, Ю. М. Довгаль, Т. А. Знаменская и др. – К.: Наук. думка, 1988. – 164 с.

Усенко В. П. Некоторые биогеохимические особенности раковин *Cardium edule* Азовского моря // Ископаемая фауна и флора Украины. Мат. III сессии Укр. палеонтол. о-ва (Керчь, 13–17 мая 1980 г.). – Киев: Наук. думка, 1983. – С. 143–146.

Фейцгер Я. Элементы-примеси и изотопы в осадочных карбонатах // Карбонаты: Минералогия и химия / Под ред. Р.Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – С. 329–370.

Физические и химические методы исследования в палеонтологии / Под ред. А. Ю. Розанова // Тр. Палеонтол. ин-та. – М.: Наука, 1988. – 189 с.

Филенко О. Ф. Водная токсикология. – Черноголовка: Изд-во МГУ, 1988. – 156 с.

Флеров Б. А. Механизмы приспособления водных животных к токсическим веществам // Реакции гидробионтов на загрязнение. – М., 1983. – С. 30–34.

Флеров Б. А. Эколого-физиологические аспекты токсикологии пресноводных животных. – Л.: Наука, 1989. – 144 с.

Хлебович В. В. Критическая соленость биологических процессов. – Л.: Наука, 1974. – 236 с.

Хлебович В. В. Критическая соленость и хорогалиникум: современный анализ понятий // Биология солоноватых и гипергалинных вод. Тр. Зоол. ин-та. Т. 196. – Л.: Наука, 1989. – С. 5–11.

Хочачка П., Сомеро Дж. Биохимическая адаптация. – М.: Мир, 1988. – 568 с.

Христофорова Н. К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. – Л.: Наука, 1989. – 192 с.

Христофорова Н. К., Богданова Я. Я., Обухов А. И. Содержание некоторых металлов в мягких тканях двусторчатого моллюска *Tridacna squamosa* у островов тропической зоны Тихого океана в связи с условиями существования // Биология моря. – 1979. – №3. – С. 67–73.

Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.

Чепальга А. Л. Антропогенные пресноводные моллюски юга Русской равнины и их стратиграфическое значение. – М.: Наука, 1967. – 222 с.

Чепальга А. Л. Палеогеография и палеоэкология бассейнов Черного и Каспийского морей (Понто-Каспия) в плиоплейстоцене: Автореферат дис... д-ра геогр. наук. – М., 1980. – 50 с.

Чепальга А. Л. Пресноводные моллюски // Стратиграфия СССР. Четвертичная система. Полутом 1. – М.: Недра, 1982. – С. 216–229.

Чепальга А. Л. Особенности эволюции аквасистем // Геосистема во времени. – Москва, 1991. – С. 152–163.

Чепальга А. Л., Михайлеску К. Д., Измайлов Я. А. и др. Проблемы стратиграфии и палеогеографии плейстоцена Черного моря // Четвертичный период. Стратиграфия. – М.: Наука, 1989. – С. 113–121.

Черницын В. Б., Андрущак В. Л., Рубцов Н. Ф. Металлогенические зоны Центрального и Северо-Западного Кавказа. – М.: Недра, 1971. – 203 с.

Четвертичная палеогеография экосистемы Нижнего и Среднего Днестра / О. М. Адаменко, А. В. Гольберт, В. А. Осюк и др. – К.: Феникс, 1996. – 200 с.

Четвертичная палеогеография экосистемы Нижнего и Среднего Прута / О. М. Адаменко, А. В. Гольберт, В. А. Осюк и др. – К.: Манускрипт, 1997. – 232 с.

✓ Чини Р. Ф. Статистические методы в геологии. – М.: Мир, 1986. – 189 с.

Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой / Итого науки и техники АН СССР.- Сер.: Аналитическая химия. – Т.2. – М.; 1990. – 256 с.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. – М.: Наука, 1968. – 324 с.

Эккерт Р., Рэнделл Д., Огастин Дж. Физиология животных: Механизмы и адаптация: В 2-х т. Т. 2. – М.: Мир, 1992. – 344 с.

Юровицкий Ю. Г., Ермолаева Л. Н., Мильман Л. С. Регуляция глюконеогенеза как метаболической системы // Успехи биол. химии. – 1976. – № 17. – С. 217–234.

Янакевич А. Н. Фауна среднемиоценовых морей юго-западного склона Восточно-Европейской платформы (Bivalvia). – Тирасполь, 1993. – 215 с.

Ясаманов Н. А. Некоторые данные по распределению палеотемператур в баррем-сеноманском море Западной Грузии // Изв. АН СССР. – Сер. геол. – 1969. – № 3. – С. 110–115.

Ясаманов Н. А. Температуры среды обитания юрских и меловых брахиопод, головоногих и двустворчатых моллюсков в бассейне Западного Закавказья // Геохимия. – 1973. – № 5. – С. 746–754.

Ясаманов Н. А. Стронций в раковинах современных пресноводных моллюсков и возможность определения температурных условий по кальций-стронциевым отношениям. – Геохимия. – 1977. – № 11. – С. 1682–1690.

Ясаманов Н. А. Палеотермометрия юрского, мелового и палеогенового периодов некоторых районов СССР // Бюл. МОИП. – Отд. геол. – 1980. – Т. 55. – Вып. 3. – С. 117–125.

Ясаманов Н. А. Древние климаты Земли. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 295 с.

Abbe G. R., Riedel G. F., Sanders J. G. Factors that influence the accumulation of copper and cadmium by transplanted eastern oysters (*Crassostrea virginica*) in the Patuxent River, Maryland. Marine Environmental Research 49, N 4, 2000, 377–396.

Abel P. I., Williams M. A. J. Oxygen and carbon isotope ratios in gastropod shells as indicator of paleoenvironments in the Afar region of Ethiopia. Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 74, 1989, 265–278.

Abelson P. H. Organic constituents of fossils. Ann. Rept. Carnegie Inst. 55, 1955, 107–109.

Abelson P. H. Paleobiochemistry. Sci. Amer. 195, 1956, N 1, 83–92.

Aizenberg J., Albeck S., Weiner S., Addadi L. Crystal-protein interactions studied by overgrowth of calcite on biogenic skeletal elements. J. Crystal Growth 142, 1994, N 1–2, 156–164.

Akiyama M. Diagenetic decomposition of peptide-linked serine residues in the fossil scallop shells. In: Biogeochemistry of Amino Acids. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980, 115–120.

Akiyama M. Diagenetic alteration of amino acids in fossil shells. In: Study of Molluscan Paleobiology, 1981, 137–142.

Aliyev S. A., Varol B., Ali-Zade A., Sari A., Ergin M., Kazanchy N. Correlation between Oxygen and Carbon Isotopic Compositions of Fossil Shell Carbonates and Trace Element Distribution in the Late Quaternary Shelf Sediments of the Southern Marmara Sea. Geochemistry International 40, 2002, N 7, 672–684.

Almeida M. J., Moura G., Pinheiro T., Machado J., Coimbra J. Modifications in *Crassostrea gigas* shell composition exposed to high concentrations of lead. *Aquatic Toxicology*. 40 (4), 1998, 323–334.

Aloisi G., Pierre C., Rouchy J.-M., Foucher J.-P., Woodside J. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilization. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 184, 2000, N 1, 321–338.

Amiel A., Friedman G.M., Miller D. S. Distribution and nature of incorporation of trace elements in aragonite corals. *Sedimentology* 20, 1973, 47–64.

Anadón P., Ghetti P., Gliozzi E. Sr/Ca, Mg/Ca ratios and Sr and stable isotopes of biogenic carbonates from the Late Miocene Velona Basin (central Apennines, Italy) provide evidence of unusual non-marine Messinian conditions. *Chem. Geol.* 187, 2002, N 3–4, 213–230.

Baas-Becking L. G. M., Kaplan I. E. and Moore D. Limits of natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.* 68, 1960, 243–284.

Bateson W. On some variations of *Cardium edule* apparently correlated to the conditions of life. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 180, 1899, 297–330.

Bathurst R. G. C. Diagenesis and paleoecology: A survey. In: J. Imbrie and N.D. Newell (eds.) *Approaches to paleoecology*. John Wiley & Sons, New York, 1964, 319–344.

Benrisc H. W., Jonson C. E. Regulation of enzyme activity at low temperature: ionic influences of FDFase from muscle of the arctic tanner crab *Ch. Bairdi*. *Comp. Bioch. Physiol.* 47, 1974, N 2, 787–797.

Berkman P. A., Ku T.-L. $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios for dating Holocene biogenic carbonates in the Southern Ocean: preliminary evidence from Antarctic coastal mollusc shells. *Chem. Geol.* 144, 1998, N 3–4, 331–334.

Berner R. A. Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. *Am. J. Sci.* 275, 1975, 88–96.

Bilinski H., Schindler P. Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions ($25^\circ\text{I}=0.3 \text{ vol dm}^{-3}$). *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1982, 921–928.

Bischoff J. L. Kinetics of calcite nucleation magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *J. Geophys. Res.* 73, 1968, 3315–3322.

Bischoff J. L. Temperature controls on aragonite-calcite transformation in aqueous solution. *Am. Mineral.* 54, 1969, 149–155.

Blackhard S. C., Chasteen N. D. Electron paramagnetic resonance spectrum of seashell. *J. Phys. Chem.* 80, 1976, 1362–1367.

Bøggild O. B. The shell structure of the mollusks. *Kgl. Danske Vidensk. Selk. Skrifter Natur. Math.* 9, 1930, 231–326.

Bowen C. E., Hieng T. Conchiolin-Protein in Aragonite Shells of Mollusks. *Comp. Biochem. Physiol., Part A: Physiology* 115, 1996, N 4, 269–275.

Bowen H. J. M. *Environmental chemistry of the elements.* – N. Y.: Acad. Press, 1979. – 228 p.

Bowen R. Paleotemperature analyses of mesozoic Belemnoida from Germany and Poland. *J. Geol.* 69, 1961, 75–83.

Brachert T. C., Dullo W.-C. Shallow burial diagenesis of skeletal carbonates: selective loss of aragonite shell material (Miocene to Recent, Queensland Plateau

and Queensland Trough, NE Australia) – implications for shallow cool-water carbonates. *Sediment. Geol.* 136, 2000, N 3–4, 169–187.

Brand U. A salinity equation: chemical evaluation of molluscan aragonite. *Book of Abstracts, 1. Soc. Econ. Paleontol. Mineral.* 1984, p.16.

Brand U. Biogeochemistry of nautiloids and paleoenvironmental aspects of Buckhorn seawater (Pennsylvanian), Southern Oklahoma. *Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol.* 61, 1987, 255–264.

Brand U. Continental hydrology and climatology of the Carboniferous Joggins (lower Cumerland Group) at Joggins, Nova Scotia: evidence from the geochemistry of bivalves. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Paleoecol.* 106, 1994, 307–321.

Brand U., Brenckle P. Chemostratigraphy of the Mid-Carboniferous boundary global stratotype section and point (GSSP), Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Paleoecol.* 165, 2001, N 3-4, 321–347.

Brand U., Bruckschen P. Correlation of the Askyn River section, Southern Urals, Russia, with the Mid-Carboniferous Boundary GSSP, Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA: implications for global paleoceanography. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Paleoecol.* 184, 2002, N 1–2, 177–193.

Brand U., Veizer J. Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system. 1. Trace elements. *J. Sediment. Petrol.* 50, 1980, 1219–1236.

Bryan G. Bioavailability and effects of heavy metals in marine deposits. *Wastes Ocean.* 6, 1985, 41–79.

Bryan G. W. Recent trends in research on heavy metal contamination in the sea. *Helgoland Wiss. Meeresuntersuch.* 33, 1980, 6–25.

Buchardt B., Weiner S. Diagenesis of aragonite from Upper Cretaceous ammonites: a geochemical case study. *Sedimentology* 28, 1981, 423–438.

Bultelle F., Panchout M., Leboulenger F., Danger J. M. Identification of differentially expressed genes in *Dreissena polymorpha* exposed to contaminants. *Mar. Environment. Res.* 54, 2002, N 3–5, 385–389.

Burke W. H., Denison R. E., Hetherington E. A., Koepnick R. B., Nelson H. F., Oto J. B. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 1982, 516–519.

Camusso M., Balestrini R., Binelli A. Use of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) to assess trace metal contamination in the largest Italian subalpine lakes. *Chemosphere* 44, 2001, N 2, 263–270.

Carriker M. R., Swann Ch. P., Ewart J. Counts C. L. Ontogenetic trends of elements (Na to Sr) in prismatic shell of living *Crassostrea virginica* (Gmelin) grown in three ecologically dissimilar habitats for 28 weeks: a proton probe study. *J. Experiment. Mari. Biol. Ecol.* 201, 1996, N 1–2, 87–135.

Chave K. E. A solid solution between calcite and dolomite. *J. Geol.* 60, 1952, 190–192.

Chave K. E. Aspects of biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous and marine organisms. *J. Geol.* 62, 1954, 266–283.

Chave K. E., Schmaltz R. F. Carbonate-seawater interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 1966, 1037–1048.

Checa A. A new model for periostracum and shell formation in Unionidae (Bivalvia, Mollusca). *Tissue and Cell* 32, 2000, N 5, 405–416.

Chepalyga A., Maschchuk N., Janakevich A., Prodanov F. Detalization of sarmatian stratigraphic subdivision in Dnister region. Rom. J. Stratigr. 76, 1995, Suppl. 7/1, 11–12.

Chilingar G. V. Ca/Mg ratios of calcareous sediments as a function of depth and distance from shore. Campass 37, 1960, N 3, 182–186.

Chilingar G. V. Dependence on temperature of Ca/Mg ratio of skeletal structures of organisms and direct chemical precipitates out of sea water. Bull. S. Calif. Acad. Sci. 61, 1962, 45–60.

Choi C.-S., Kim Y.-W. A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation. Biomaterials 21, 2000, N 3, 213–222.

Church S. E. Multielement analysis of fifty four geochemical reference samples using inductively coupled plasma –atomic emission spectrometry // Geostand. Newslett. 5, 1981, N 2, 133–160.

Clarke A. N., Clarke J. H. A static monitor for lead in natural and waste waters. Environ. Lett. 7, 1974, 251–260.

Clarke F. M., Wheeler W. C. The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 104, 1917, pp.56.

Clarke F. M., Wheeler W. C. The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 124, 1922, pp. 62.

Clarke J. H., Clarke A. N., Wilson D. J., Freauf J. J. Lead level in freshwater mollusk shells. J. Environ. Sci. Health. Part A, 1976, 65–78.

CoBabe E. A., Pratt L. M. Molecular and isotopic compositions of lipids in bivalve shells: A new prospect for molecular paleontology. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1995, N 1, 87–95.

Cook P. Loss of boron from shell during weathering and possible implication for the determination of salinity. Nature (London) 268, 1977, 426–427.

Corlis J. B., Lyle M., Dymond J. R., Crane K. The chemistry of hydrothermal sediment mound deposits near the Galapagos Rift. Earth. Planet. Sci. Lett. 40, 1978, 12–24.

Cotté-Krief M.-H., Thomas Al. J., Martin J.-M. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) cycling in the upper water column near the shelf edge of the European continental margin (Celtic Sea). Marine Chemistry 79, 2002, N 1, 1–26.

Crenshaw M.A. The inorganic composition of molluscan extrapallial fluid. Biol. Bull. 143, 1972, 506–512.

Crock F. G., Lichte F. E., Briggs P. H. Determination of elements in National Bureau of Standards geological reference materials SRM 278 obsidian and SRM 688 basalt by inductively coupled argon plasma-atomic emission spectrometry. Geostand. Newslett. 7, 1983, N 2, 335–340.

Cuif J.-P., Dauphin Y., Flamand D., Frerotte B., Gautrel P. La mesure localisée du taux de soufre comme indicateur de l'origine et de l'état diagenétique des biocristaux carbonatés. C. r. Acad. Sci. 303, 1986, ser. 2, N 3, 251–256.

Curtis C. D., Krinsley D. The detection of minor diagenetic alteration in shell material. Geochim. Cosmochim. Acta 290, 1965, N 1, 71–84.

Da Ros L., Nasci C., Marigomez I., Soto M. Biomarkers and trace metals in the digestive gland of indigenous and transplanted mussels, *Mytilus galloprovincialis*, in Venice Lagoon, Italy. Marine Environmental Research 50, N 1-5, 2000, 417–423.

Dauphin Y. Structures, organo-mineral compositions and diagenetic changes in biominerals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7, 2002, N 1-2, 133-138.

Dauphin Y., Cuif J. P., Mutvei H., Denis A. Mineralogy, chemistry and ultrastructure of the external shell-layer in ten species of *Haliotis* with reference to *Haliotis tuberculata* (Mollusca: Archaeogastropoda). *Bull. Geol. inst. Univ. Uppsala* 15, 1989, 7-38.

Dauphin Y., Marin F., Gautret P., Cuif J.-P. Discrimination des biomineralization aragonitiques fibreuses des Spongiaires, Cnidaires et Mollusques, par l'indice de substitution des elements mineurs dans le reseau carbonate. *C.r. Acad. sci.* 311, 1990, N 9, 1111-1116.

de Hoog J. C. M., Koetsier G. W., Bronto S., Sriwana T., van Bergen M. J. Sulfur and chlorine degassing from primitive arc magmas: temporal changes during the 1982-1983 eruptions of Galunggung (West Java, Indonesia). *J. of Volcanology and Geothermal Research* 108, 2001, N 1-4, 55-83.

Deaton L. E., Derby J. G. S., Subhedar N., Greenberg M. J. Osmoregulation and salinity tolerance in two species of bivalve mollusc: *Limnoperna fortunei* and *Mytilopsis leucophaeta*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 133, 1989, 67-79.

Degens E. T. Evolutionary trends inferred from the organic tissue variation of mollusk shells. *Medd. fra Dans Geol. Forening. Kobenhavn* 17, 1967, 112-124.

Degens E. T., Schmidt H. Paläobiochemie ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionsforschung. *Pälaontol. Z.* 40, 1966, N 3-4, 164-172.

Degens E. T., Spencer D. W., Parker R. H. Paleobiogeochemistry of molluscan shell proteins. *Comp. Biochem. Physiol.* 20, 1966, N 2, 533-579.

Dettman D. L., Reische A. K., Lohmann K. C. Controls on the stable isotope composition of seasonal growth bands in aragonitic fresh-water bivalves (Unionidae). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1999, N 7-8, 1049-1057.

Dingle R. V., Lavelle M. Late Cretaceous-Cenozoic climatic variations of the northern Antarctic Peninsula: new geochemical evidence and review. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 141, 1998, N 3-4, 215-232.

Dodd J. R. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: A review. *J. Paleontol.* 41, 1967, 1313-1329.

Dodd J. R. Paleocological control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 1965, 383-398.

Dodd J. R. Paleocological implications of shell mineralogy in two pelecypod species. *J. Geol.* 71, 1963, 1-11.

Dzotsenidze G. S. New evidence on the origin of the Chitaura manganese deposit. *Acta Miner. Petrogr. Szeged* 21, 1974, 243-251.

Ecology of European Rivers. Ed. B. A. Whitton. - Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne, 1984, 644.

Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Beckers J.-M., Nomerange P. Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Marine Chemistry* 73, 2001, N 3-4, 193-213.

Elorza J., Garcia-Garmilla F. Palaeoenvironmental implications and diagenesis of inoceramid shells (Bivalvia) in the mid-Maastrichtian beds of the Sopelana, Zumaya and Bidart sections (coast of the Bay of Biscay, Basque Country). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 141, 1998, N 3-4, 303-328.

- Emiliani C.* Pleistocene temperatures. *J. Geol.* 63, 1955, 538–578.
- Emiliani C.* A new paleontology. *Micropaleontology* 15, 1969, 265–300.
- Engel D. W.* Accumulation and cytosolic partitioning of metals in the American oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Environmental Research* 47, 1999, N 1, 89–102.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C.* Revised carbonate water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Bull. Am.* 64, 1953, 1315–1326.
- Fairbridge R. W.* Phases of diagenesis and authigenesis. In: *Diagenesis in sediments*. Amsterdam, Elsevier, 1967, 19–89.
- Fanning K. A., Byrne R. H., Breland II J. A., Betzer P. R., Moore W. S., Elsinger R. J.* Geothermal springs of the West Florida continental shelf: Evidence for dolomitization and radionuclide enrichment. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 52, 1981, N 2, 345–354.
- Faure G., Crocket J. H., Hurley M. P.* Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in Hudson Bay and Great Lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1967, 451–461.
- Florkin M. M.* Biochemical evolution. *CSU Rev. of World Sci.* 5, 1963, N 4, 202–209.
- Florkin M.* Paleoproteins. *Bull. Inst. roy. Sci. nat. Belge* 51, 1965, N 2, 156–169.
- Florkin M. M., Grégoire Ch., Brideux-Grégoire C., Schoffeniels E., Courier M. R.* Conchiolines de naces fossilizes. *C. r. Acad. sci.* 252, 1961, 440.
- Folk R. L.* The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *J. Sed. Petrol.* 44, 1974, N 1, p. 40–53.
- Foster P., Chacko J.* Minor and Trace Elements in the Shell of *Patella vulgata* (L.). *Marine Environmental Research* 40, N 1, 1995, 55–76.
- Furst M., Lowenstam H. A., Burnet D. S.* Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusks shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1976, 1381–1386.
- Geary D. H., Brieske T. A., Bemis B. E.* The influence and interaction of temperature, salinity and upwelling on the stable isotopic profiles of strombid gastropod shells. *PALAIOS* 7, 1992, N 1, 77–85.
- Gervasio F. C.* Ore deposits of the Philippine mobile belt. *Bull. Dep. Nat. Develop. Bur. Miner. Res. Geol. and Geophys. Austral.* 141, 1973, 191–207.
- Ghetti P., Anadón P., Bertini A., Esu D., Gliozzi E., Rook L., Soulié-Märsche I.* The Early Messinian Velona basin (Siena, central Italy): paleoenvironmental and paleobiogeographical reconstructions. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 187, 2002, N 1–2, 1–33.
- Giesy J. P.* Biological control of trace metal equilibria in surface waters. In: *Trace Elements Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications*. Plenum Publ. Corp., 1983, 195–210.
- Gillan D. C., De Ridder C.* Accumulation of a ferric mineral in the biofilm of *Montacuta ferruginosa* (Mollusca, Bivalvia). *Biomineralization, bioaccumulation, and inference of paleoenvironments*. *Chemical Geology* 177, 2001, N 3–4, 371–379.
- Gilles R.* Mechanism of iono- and osmoregulation. *Marine Geology* 2, 1975, N 1. 259–347.
- Goldberg E. D.* The mussel watch – a first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* 1975. Vol. 6, 111.

Goldberg E. D., Bowen W. T., Farrington J. W. et al. The mussel watch. Environmental conservation 5, 1978, N 2, 101-125.

Goldberg E. D., Martin J. H. Metals in seawater as recorded by mussels. Prog. NATO Adv. Res. Inst., 1983, 811-823.

Goodfriend G. A., Flessa K. W., Hare P. E. Variation in amino acid epimerization rates and amino acid composition among shell layers in the bivalve *Chione* from the Gulf of California. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1997, N 7, 1487-1493.

Goodfriend G. A., Weidman C. R. Ontogenetic trends in aspartic acid racemization and amino acid composition within modern and fossil shells of the bivalve *Arctica*. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2001, N 12, 1921-1932.

Grégoire Ch. Experimental alteration of the *Nautilus* shell by factors involved in diagenesis and in the metamorphism. Part 3. Thermal and hydrothermal changes in the organic and mineral components of the mural mother-of-pearl. Bull. Inst. roy. Sci. nat. Belge, Biol. 48, 1972, N 6, 1-85.

Guo L., Santschi P. H., Ray S. M. Metal partitioning between colloidal and dissolved phases and its relation with bioavailability to American oysters. Marine Environmental Research 54, N 1, 2002, 49-64.

Hallam A., Price N. B. Strontium contents of recent and fossil aragonitic cephalopod shells. Nature, 1966, 212, 25-27.

Hallam A., Price N. B. Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 1968, 319-328.

Hallam A., Price N. B. Further notes on the strontium contents of unaltered fossil cephalopod shells. Geol. Mag., 1968, 105, 52-55.

Hare P. E. Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of *Mytilus californianus*. Science 139, 1963, 216-217.

Hare P. E., Abelson P. H. Amino acid composition of some calcified proteins. Carnegie Inst. Wash. Yearbook 64, 1965, 223-232.

Helwig J., Hall G. A. Steady-state trenches (?). Geology 2, 1974, N 7, 309-312.

Hem J. D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. Geol. Soc. Amer. Bull. 83, 1972, 443-450.

Hewett D. F. Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese. Econ. Geol. 61, 1966, 431-461.

Hochachka P. W., Fields J. H. A., Mommsen T. P. Metabolic and enzyme regulation during rest-to-work transition: A mammal vs. mollusc comparison. In: The Mollusca, ed. P. W. Hochachka. New York, Academic Press., 1983, vol. 1, 56-89.

Hong W., Keppens E., Nielsen P., van Riet A. Oxygen and carbon isotope study of the Holocene oyster reefs and paleoenvironmental reconstruction on the northwest coast of Bohai Bay, China. Marine Geology 124, 1995, N 1-4, 289-302

Hover V. C., Walter L. M., Peacor D. R. Early marine diagenesis of biogenic aragonite and Mg-calcite: new constraints from high-resolution STEM and AEM analyses of modern platform carbonates Chemical Geology 175, 2001, N 3-4, 221-248.

Howard A. Y., Nickless G. Heavy-metal complexation in polluted mollusks II. Oysters (*Ostrea edulis* and *Crassostrea gigas*). Chem.-Biol. Interact. 17, 1977, 157-263.

Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M. The behaviour of rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1984, N 1, 143–149.

Hudson J. D. The elemental composition of the organic fraction, and the water content of some recent and fossil mollusk shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1967, N 12, 118–133.

Hunter G. K. Interfacial aspects of biomineralization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1, 1996, N 3, 430–435.

Ingram B. L., De Deckker P., Chivas A. R., Conrad M. E., Byrne A. R. Stable isotopes, Sr/Ca, and Mg/Ca in biogenic carbonates from Petaluma Marsh, northern California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1998, N 19-20, 3229–3237.

Ismail M. M., Abdel Aal A. A. A geochemical study of the Middle and Upper Eocene bivalvian shells at Helwan area, Egypt. *N. Jb. Geol. Palaont. Mh.* 8, 1986, 467–474.

Jakab G., Balázs E., Szöör G. Unionidae héjak termoanalitikai vizsgálatára kemotaxonomiail kiértékeléssel (Bivalvia). *Soosiana*, 1984, N 12, 43–48.

Jones J. D., Vallentyne J. R. Biogeochemistry of organic matter. I. Polypeptides and aminoacids in fossil and sediments in relation to geothermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 1960, N 1–2, 1–34.

Kauffman E. Concepts and methods of high-resolution event stratigraphy. *Annual Rev. Earth and Planet Sci.* 16, 1988, 606–654.

Kawahata H., Maeda R., Ohshima H. Fluctuations in Terrestrial–Marine Environments in the Western Equatorial Pacific during the Late Pleistocene. *Quaternary Research* 57, 2002, 71–81.

Kennish M. J., Lutz R. A. Calcium carbonate dissolution rates in deep-sea bivalve shells on the East Pacific Rise at 21°N: results of an 8-year in-situ experiment. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 154, 1999, N 4, 293–299.

Kinsman D. J. J., Holland H. D. The co-precipitation of cations with CaCO₃. IV. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16° and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, 1–17.

Kitano Y., Kanamori N. Synthesis of magnesium at low temperatures and pressures. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 14, 1966, 1–38.

Klein R. T., Lohmann K. C., Thayer Ch. W. Sr/Ca and ¹³C/¹²C ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: Covariation with metabolic rate, salinity, and carbon isotopic composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1996, N 21, 4207–4221.

Kobayashi I. Internal microstructure of the shell of bivalve mollusks. *Am. Zoologist* 9, 1969, 741–746.

Krinsley D. Magnesium, strontium, and aragonite in the shells of certain littoral gastropods. *J. Paleontol.* 34, 1960, 744–755.

Labonne M., Ben Othman D., Luck J.-M. Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France), *Chemical Geology* 181, 2001, N 1–4, 181–191.

Land L. S. Diagenesis of skeletal carbonates. *J. Sed. Petrol.* 37, 1967, 914–930.

Land L. S., Hoops G. Sodium in carbonate sediments and rocks, a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *J. Sed. Petrol.* 43, 1973, 614–617.

Lécuyer C. Effects of heating on the geochemistry of biogenic carbonates. *Chemical Geology* 129, 1996, N 3–4, 173–183.

Lee G. F., Wilson W. Use of chemical composition of freshwater clam shells as indicators of paleohydrology conditions. *Ecology* 50, 1969, 990–997.

Lerman A. Strontium and magnesium in water and in *Crassostrea* calcite. *Science* 150, 1965, 745–751.

Leutwein F., Waskowiak R. Geochemische Untersuchungen an rezenten marinen Molluskenschalen. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 99, 1962, 54–78.

Limonov A. F., Woodside J. M., Cita M. B., Ivanov M. K. The Mediterranean Ridge and related mud diapirism: a background. *Marine Geology* 132, 1996, N 1–4, 7–19.

Little C. Osmoregulation and excretion in prosobranch gastropods. Pt. 1. Physiology and biochemistry. *J. Moll. Stud.* 47, 1981, N 3, 221–247.

Lloyd R. M. Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *J. Geol.* 72, 1964, 84–113.

Lorens R. B., Bender M. L. The impact of solution chemistry on *Mytilus edulis* calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1980, 1265–1278.

Lowenstam H. A. Coexisting calcites and aragonites from skeletal carbonates of marine organisms and their strontium and magnesium contents. In: *Recent researchers in the fields of hydrosphere, Atmosphere and nuclear geochemistry.* Maruzen Co., Ltd., Tokyo, 1964, 373–404.

Lowenstam H. A. Factors affecting the aragonite:calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms. *J. Geol.* 62, 1954, 284–321.

Lowenstam H. A. Mineralogy, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios and strontium and magnesium contents of Recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the ocean. *J. Geol.* 69, 1961, 241–260.

Lowenstam H. A. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. In: *Craig H. et al. Isotopic and Cosmic Chemistry.* North Holland Publishing Co. Amsterdam, 1963, 114–132.

Lowenstam H. A. Minerals formed by organisms. *Science* 221, 1981, N 4487, 1126–1131.

Lowenstam H. A., Epstein S. Paleotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by oxygen isotope method. *J. Geol.* 62, 1953, 207–248.

Malchus N., Steuber T. Stable isotope records (O, C) of Jurassic aragonitic shells from England and NW Poland: palaeoecologic and environmental implications. *Geobios* 35, 2002, N 1, 29–39.

Maliva R. G., Missimer T. M., Dickson J. A. D. Skeletal aragonite neomorphism in Plio-Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Florida, USA. *Sedimentary Geology* 136, 2000, N 1–2, 147–154.

Manheim F. T., Paull C. K. Patterns of groundwater salinity changes in a deep continental-oceanic transect off the southeastern Atlantic coast of the USA. *J. Hydrol.* 54, 1981, N 113, p. 95–105.

Martin J. M., Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, 1979, N 2, 173–206.

Martin P. A., Lea D. W., Rosenthal Y., Shackleton N. J., Sarnthein M., Papen-fuss T. Quaternary deep sea temperature histories derived from benthic foraminiferal Mg/Ca. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 198, 2002, N 1–2, 193–209.

Marxen J. C., Becker W. Calcium binding constituents of the organic shell matrix from the freshwater snail *Biomphalaria glabrata*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 127, 2000, N 2, 235–242.

Masuda F. How to understand the empirical relations between elemental content of skeletal marine carbonates and water temperature or salinity? *Annu. Rept. Inst. Geosci. Univ. Tsukuba*, 1983, N 10, 96–101.

Matheja J., Degens E. T. Molekulare Entwicklung mineralisationsfähiger organischer Matrizen. *Neues Jahrb. Geol. Paleontol. Mh.*, 1968, N 4, 215–229.

McIntire W. L. Trace element partition coefficients - a review of theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1963, 1209–1264.

Medaković D., Gržeta B., Hrs-Brenko M. Mineral composition of some bivalve mollusc shells in the North Adriatic sea. *God. Jugosloven. Cent. kristalogr. Suppl.* 24, 1989, 66–67.

Meenakshi V. R., Hare P. E., Watabe N., Wilbur K. M. The chemical composition of the periostracum of the molluscan shells. *Comp. Biochem. Physiol.* 29, 1969, N 2, 303–309.

Meigen W. Beiträge zur Kenntnis des kohlen-sauren. Kalk. *Naturwiss. Gesell. Freiberg. Ber.* 13, 1903, 1–55.

Meybeck M. Pathways of major elements from land to the ocean through rivers. – In: *River inputs to ocean systems*. Printed in Switzerland: UNEP and UNESCO, 1981, 18–30.

Milliman J. D. *Marine Carbonates*. Springer, Berlin, 1974. – 375 p.

Milliman J. D., Kastner M., Muller J. Utilization of magnesium in coralline algae. *Geol. Soc. Am. Bull.* 82, 1971, 573–580.

Moberly R. Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analyses. *Sedimentology* 11, 1968, 61–82.

Morrison J. O., Brand U. An evaluation of diagenesis and chemostratigraphy of Upper Cretaceous mollusks from the Canadian interior seaway. *Chemical Geology* 72, 1988, 235–248.

Morrison J. O., Brand U., Rollins H. B. Paleoenvironmental Analysis of the Pennsylvanian Brush Creek fossil allochems, Pennsylvania, U.S.A. *C.R. 10th Int. Congr. on Carboniferous Stratigraphy and Geology* 2, 1985, 271–280.

Mucci A., Morse J. W. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influence of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1983, 217–233.

Müller G. Strontium uptake in shell aragonite from a freshwater gastropod in tank experiments in a natural environment (lake Constance). *Naturwissenschaften* 68, 1978, N 8, 434.

Nair P. S., Robinson W. E. Cadmium speciation and transport in the blood of the bivalve *Mytilus edulis*. *Marine Environmental Research* 50, N 1-5, 2000, 99–102.

Nasci C., Da Ros L., Campesan G., Fossato V. U. Assessment of the Impact of Chemical Pollutants on Mussel, *Mytilus galloprovincialis*, from the Venice Lagoon, Italy. *Marine Environmental Research* 46, N 1-5, 1998, 279–282.

Nelson D. J. Strontium in calcite: new analyses. Publ. Ins. Marine Sci., Univ. Texas 10, 1965, 76-79.

Ninkovitch D., Shackleton N. J. Distribution, stratigraphic position and age of ash layer "L", in the Panama Basin region. Earth and Planet. Sci. Lett. 27, 1975, 20-34.

O'Connor T. P. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. Marine Environmental Research 53, 2002, 117-143

O'Connor, T. P. Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coast from 1986 to 1993. Mar. Environmental Res. 41, 1996, 183-200.

Odin G. S., Renard M., Vergnaud-Grazzini C. Geochemical events as a means of correlations. In: Numerical Dating in Stratigraphy. John Wiley & Sons, New York, 1982, 37-71.

Odum H. T. Notes on the strontium content of sea water, celestite radiolaria, and strontianite snail shells. Science 114, 1951, 211-213.

Odum H. T. Biogeochemical deposition of strontium. Inst. Mar. Sci. 4, 1957, 38-114.

Ohta N. Relation between shell material and environment. Sekko To Sekkai (Gypsum and Lime) 146, 1977, 41-46.

Onuma N., Masuda F., Hirano M., Woda K. Crystal structure control on trace element partition in molluscan shell formation. Geochemical J. 13, 1979, 187-189.

Páez-Osuna F., Frías-Espéricueta M. G., Osuna-López J. I. Trace Metal Concentrations in Relation to Season and Gonadal Maturation in the Oyster *Crassostrea iridescens*. Marine Environmental Research 40, N 1, 1995, 19-31.

Park C. F. On the origin of manganese. 20th Int. Geol. Congr., Symposium on Manganese 1, 1956, 75-78.

Patterson C. C. Lead in the environment. Conn. Med. 35, 1971, 1-53.

Phelps H. L. Cadmium sorption in estuarine mud-type sediment and the accumulation of cadmium in the soft-shell clam *Mya arenaria*. Estuaries 2, 1979, N 1, 40-44.

Phillips D. J. H. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effect of environmental variables on uptake of metals. Marine Biol. 38, 1976, 50-69.

Pilkey O. H., Goodell H. G. Trace elements in recent mollusk shells. Limnol. Oceanogr. 8, 1963, 137-148.

Pilkey O. H., Harriss R. C. The effect of intertidal environment on the composition of calcareous skeletal material. Limnol. Oceanogr. 11, 1966, 381-385.

Pilkey O. H., Hower J. The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in *Dendraster*. J. Geol. 68, 1960, 203-206.

Plummer L. N., Mackenzie F. T. Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. Am. J. Sci. 274, 1983, 61-83.

Prosser C. L. Comparative Animal Physiology. W.B. Saunders, Philadelphia, Pa., 1973. 966 p.

Putten E. V., Dehairs F., André L., Baeyens W. Quantitative in situ microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infrared laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation. Analytica Chimica Acta 378, 1999, N 1-3, 261-272.

Putten E. V., Dehairs F., Keppens E., Baeyens W. High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: environmental and biological controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2000, N 6, 997–1011.

Ragland P. C., Pilkey O. H., Blackwelder B. M. Diagenetic changes in the elemental composition of unrecrystallized mollusk shells. *Chem. Geol.* 25, 1979, 123–134.

Rahimpour-Bonab H., Bone Y., Moussavi-Harami R. Stable isotope aspects of modern molluscs, brachiopods, and marine cements from cool-water carbonates, Lacedpede Shelf, South Australia *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1997, N 1, 207–218.

Rathburn A. E., De Deckker P. Magnesium and strontium compositions of Recent benthic foraminifera from the Coral Sea, Australia and Prydz Bay, Antarctica. *Marine Micropaleontology* 32, 1997, N 3–4, 231–248.

Ringwood A. H., Connors D. E., Keppler C. J. Cellular responses of oysters, *Crassostrea virginica*, to metal-contaminated sediments. *Marine Environmental Research* 48, N 4-5, 1999, 427–437.

Ringwood A. H., Connors D., Hoguet J. Lysosomal Destabilization in Oysters. *Marine Environmental Research* 46, 1998, N 1–5, 605–606.

Rio M., Renard M., Roux M., Clauser S., Davayzo F., Heretta D. Y. Composition chimique et isotopique des tests de bivalves des sources hydrothermales océaniques / *Bull. Soc. géol. Fr.* 4, 1988, N 1, 151–159.

Romeril M. G. The occurrence of cooper, iron and zinc in the hard shell clam, *Mercenaria mercenaria*, and sediments of Southampton water. *Estuarine and Coastal Marine Sci.* 9, 1979, 423–434.

Rosenberg G. D. On ontogenetic approach to the environmental significance of bivalve shells chemistry. Skeletal growth of aquatic organisms. Plenum Press, New York, 1980. – P. 133–168.

Rosenberg G. D., Hughes W. W. A metabolic model for the determination of shell composition in the bivalve mollusc, *Mytilus edulis*. *Lethaia* 24, 1991, N 1, 83–96.

Rosenthal Y., Katz A. The applicability of trace elements in freshwater shells for paleogeochemical studies. *Chem. Geol.* 78, 1989, 65–76.

Roy S. Manganese deposits. Academic Press., London-New York-Toronto-Sydney-San Francisco, 1981, 519 p.

Rucker J. B., Valentine J. W. Salinity response of trace element concentration in *Crassostrea virginica*. *Nature* 190, 1961, 1099–1100.

Rumsey T. J. Some aspects of osmotic and ionic regulation in *Littorina littorea* (Gastropoda, Prosobranchia). *Comp. Biochem. Physiol.* A45, 1973, N 2, 327–344.

Samata T. Biogeochemical study on the organic materials in the shells of Ostreidae and Glycymerididae behavior of the water-soluble organic matrix in the course of calcification. In: *Study of Molluscan Paleobiology*, 1981, 107–125.

Sano T., Hasenaka T., Shimaoka A., Yonezawa C., Fukuoka T. Boron contents of Japan Trench sediments and Iwate basaltic lavas, Northeast Japan arc: estimation of sediment-derived fluid contribution in mantle wedge. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 186, 2001, N 2, 187–198.

Sarnthein M., Erlenkeuser H., Graffstein R. von, Schröder C. Stable-isotope stratigraphy for the last 750,000 years: „Meteor” core 13519 from the eastern equatorial Atlantic. "Meteor" *Forschungs-Ergebnisse*, C, 1984, N 38, 9–24.

- Scasso R. A., McArthur J. M., del Rio C. J., Martínez S., Thirlwall M. F. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Late Miocene age of fossil molluscs in the 'Entrerriense' of the Valdés Peninsula (Chubut, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 14, 2001, N 3, 319–329.
- Schroeder J. H., Dwornik E. J., Papike J. J. Primary protodolomite in echinoid skeletons. *Geol. Soc. Am. Bull.* 80, 1969, 1613–1616.
- Segal E., Dehnel P. A. Osmotic behavior in an intertidal limpet *Acmea limatula*. *Biol. Bull.* 122, 1962, N 3, 417–430.
- Semenenko V. Geological events at the miocene/pliocene boundary in Eastern Paratethys. 15 Congr. Carpato-Balkan. Geol. Assoc., Athens, Sept. 17–20, 1995. – Athens, 1995, 264–267.
- Serafim M. A., Company R. M., Bebianno M. J., Langston W. J. Effect of temperature and size on metallothionein synthesis in the gill of *Mytilus galloprovincialis* exposed to cadmium. *Marine Environmental Research* 54, 2002, N 3–5, 361–365.
- Shackleton N. J., Opdyke N. D. Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 and 10^6 year scale. *Quat. Res.* 3, 1973, 39–55.
- Sholkovitz E. R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planet Sci. Lett.* 41, 1978, N 1, 77–86.
- Siegel F. R. Variations of Sr/Ca ratios and magnesium content in Recent carbonate sediments of Northern Florida Keys areas. *J. Sediment. Petrol.* 31, 1961, 336–342.
- Sokolowski A., Fichet D., Garcia-Meunier P., Radenac G., Wolowicz M., Blanchard G. The relationship between metal concentrations and phenotypes in the Baltic clam *Macoma balthica* (L.) from the Gulf of Gdansk, southern Baltic. *Chemosphere* 47, 2002, N 5, 475–484.
- Spero H. J., Lea D. W. Experimental determination of stable isotope variability in *Globigerina bulloides*: implications for paleoceanographic reconstructions, *Marine Micropaleontology* 28, 1996, N 3–4, 231–246.
- Stecher H. A., Krantz D. E., Lord C. J., Luther G. W., Bock K. W. Profiles of strontium and barium in *Mercenaria mercenaria* and *Spisula solidissima* shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1996, N 18, 3445–3456.
- Stenzel H. B. Aragonite and calcite as constituents of adult oyster shells. *Science* 142, 1963, 232–233.
- Stuesson U., Reymont R. A. Some minor chemical constituents of the shell of *Macoma balthica*. *Oikos* 22, 1971, N 3, 414–416.
- Surge D., Lohmann K. C., Dettman D. L. Controls on isotopic chemistry of the American oyster *Crassostrea virginica*: implications for growth patterns. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 172, 2001, N 3–4, 283–296.
- Swan E. F. The meaning of strontium-calcium ratios. *Deep-Sea Res.* 4, 1956, p. 71.
- Swarzenski P. W., Reich C. D., Spechler R. M., Kindinger J. L., Moore W. S. Using multiple geochemical tracers to characterize the hydrogeology of the submarine spring off Crescent Beach, Florida. *Chemical Geology* 179, 2001, N 1–4, 187–202.
- Taran Y. A., Inguaggiato S., Marin M., Yurova L. M. Geochemistry of fluids from submarine hot springs at Punta de Mita, Nayarit, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 115, 2002, N 3–4, 329–338.

Taylor J. D., Kennedy W. J., Hall A. The shell structure and mineralogy of the Bivalvia. Introduction. Nucleacea – Trigoniacea. Bull. Brit. Mus. Nat. Hist. Zool., Suppl. 3, London, 1969, 322 p.

Thompson G., Chow T. J. The strontium-calcium atom ratio in carbonate secreting marine organisms. Papers in Marine Biol. and Oceanogr., Deep-Sea Res. Suppl. 29, 1955, 37–120.

Trace element speciation in surface Waters and Its Ecological implications. Ed. G. G. Leppard. – NATO. Conference Series. Ser. I: Ecology. – N. Y., London; Plenum Press, 1983, 320 p.

Traunspunger W., Drews C. Toxicity analysis of freshwater and marine sediments with meio- and macrobenthic organisms: review. Hydrobiologia 328, 1996, N 3, 215–261.

Travis D. F. The comparative ultrastructures and organization of five calcified tissues. Biological calcification, cellular and molecular aspects. New York, 1970, 203–211.

Tripati A., Zachos J., Marincovich L. (Jr.), Bice K. Late Paleocene Arctic coastal climate inferred from molluscan stable and radiogenic isotope ratios. Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 170, 2001, N 1–2, 101–113.

Turekian K. K. Paleoecological significance of the strontium-calcium in fossils and sediments. Bull. Geol. Soc. America 66, 1955, N 1, 1081–1090.

Turekian K. K., Armstrong R. L. Magnesium, strontium and barium concentration and calcite-aragonite ratios of some recent molluscan shells. J. Mar. Res. 18, 1960, 133–151.

Turekian K. K., Armstrong R. L. Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from the Fox Hills Formation, South Dakota. Bull. Geol. Soc. Amer. 72, 1961, N 12, 1817–1828.

Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc., 1947, 562–581.

Varnavas S. P., Panagiotaras D., Megalovasilis P., Dando P., Alliani S., Meloni R. Compositional Characterization of Suspended Particulate Matter in Hellenic Volcanic Arc Hydrothermal Centres Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere 25, 2000, N 1, 9–18.

Vasilyev A. N., Zhuravel N.E. Morphology and chemical composition of Dreisena shells from the reservoir-cooler of Yuzhno-Ukrainian nuclear station // Ecological Processes: Current and Perspectives. 7th European Ecological Congress, Budapest, August 20–25, 1995. Budapest, Hungarian Biological Centre, 1995, p. 137.

Veizer J. Diagenesis of pre-Quaternary carbonates as indicated by tracer studies. J. Sed. Petrol. 47, 1977, 565–581.

Veizer J. et al. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation, Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 132, 1997, N 1–4, 65–77.

Veizer J. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{13}C and ^{18}O evolution of Phanerozoic seawater. Chem. Geol. 161, 1999, N 1–3, 59–88.

✓ *Vermeij G. J.* The origin of skeletons. PALAIOS 4, 1989, N 6, 585–589.

Walls R. A., Ragland P. C., Crisp E. L. Experimental and natural early diagenesis mobility of Sr and Mg in biogenic carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1977, 1731–1737.

- Walsh A. R., O'Halloran J. The Accumulation of Chromium by Mussels *Mytilus edulis* (L.) as a Function of Valency, Solubility and Ligation. Marine Environmental Research 43, 1997, N 1-2, 41-53.
- Wardlaw N., Oldershaw A., Stout M. Transformation of aragonite to calcite in a marine gastropods // Canadian J. Earth Sci. 15, 1978, 1861-1866.
- Waskowiak R. Geochimische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft. Freiburger Forschungsh. 136, 1962, 1-155.
- Watabe N. Crystal growth of calcium carbonate in the invertebrates. Progress Crystal Growth Charact. 4, 1981, 99-147.
- Watabe N. Shell. Biol. Integument 1, Berlin e.a., 1984, 448-485.
- Watabe N., Wilbur K.M. Influence of the organic matrix on crystal types in molluscs. Nature 188, 1960, 334.
- Weber J.N. The incorporation of magnesium into skeletal calcites of echinoderms. // Am. J. Sci. 267, 1969, 537-566.
- Weber J. N. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1973, 2173-2190.
- Wehmiller J. F., York L. L., Bart M. L. Amino acid racemization geochronology of reworked Quaternary mollusks on U.S. Atlantic coast beaches: implications for chronostratigraphy, taphonomy, and coastal sediment transport. Mar. Geol. 124, 1995, N 1-4, 303-337.
- Weiner S., Hood L. Soluble proteins of the organic matrix of mollusk shells: a potential template for shell formation. Science 190, 1975, N 4218, 987-989.
- White A. F. Sodium and potassium coprecipitation in aragonite. Geochim. Cosmochim. Acta. 41, 1977, 613-625.
- Widdows J., Donkin P., Staff F. J., Matthiessen P., Law R. J., Allen Y. T., Thain J. E., Allchin C. R., Jones B. R. Measurement of stress effects (scope for growth) and contaminant levels in mussels (*Mytilus edulis*) collected from the Irish Sea. Marine Environmental Research 53, N 4, 2002, 327-356.
- Wilbur K. M. Shell formation and regeneration. In: K. M Wilbur & C. M. Yonge (eds.), Physiology of mollusca. New York, Acad. Press, 1964, 243-282.
- Windom H. L., Smith R. B., Bousquet T. Distribution of K, Mg, Sr, Fe, Mn and Zn in *Crassostrea virginica* shells. Southeast. Geol. 13, 1971, N 4, 975-281.
- Wright D. A. Heavy metal accumulation by aquatic invertebrates. Appl. boil. 3, 1978, 331-394.
- Zektser I. S., Dzhamalov R. G. Groundwater discharge to the world's oceans. Nature and Resources 17, 1981, N 3, 18-20.
- Zemann J. Crystal chemistry. In: Handbook of Geochemistry, v. 1. Springer: Berlin, 1969, 12-36.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Очерк истории развития скелетной биогеохимии	8
Зарождение биогеохимии и палеобиогеохимии	8
Становление биогеохимии и разработка прикладных методик	11
Современный этап развития биогеохимии	23
Глава 2. Общие представления о биоминерализации у моллюсков	29
Формирование скелета моллюсками	29
Органическое вещество раковин моллюсков	31
Минеральный состав раковин моллюсков	34
Глава 3. Методика биогеохимических исследований	36
Отбор и подготовка палеонтологических проб к анализу	36
Позиция отбора пробы в пределах раковины	38
Аналитические методы	39
Глава 4. Индикационная скелетная биогеохимия моллюсков	46
Моллюски как биологические индикаторы загрязнения вод	46
Биогеохимические оценки загрязнения речных вод в зоне влияния месторождений углеводородов	51
Индикация промышленного загрязнения речных вод тяжелыми металлами	60
Биогеохимическая оценка теплового воздействия	65
Основные закономерности формирования химического состава раковин пресноводных бивальвий в условиях техногенеза	67
Выводы к главе 4	75
Глава 5. Постседиментационные изменения раковинного вещества ископаемых моллюсков	77
Изменения скелетного вещества в обстановках диа- и катагенеза	81
Основные закономерности в перераспределении химических элементов раковин моллюсков в постседиментационных обстановках	84

Стадийность преобразований раковин	97
Геохимическая сохранность ископаемых скелетов моллюсков	101
Выводы к главе 5	104
Глава 6. Принципы палеобиогеохимического анализа геосторических событий	106
Условия формирования химического состава раковин моллюсков	106
Роль географического фактора в формировании геохимического фона морских бассейнов	110
Экологический фактор в морских и пресноводных экосистемах	125
Биологический контроль формирования химического состава скелетов (биологический фактор)	130
Выделительно-аккумулятивная функция скелета у моллюсков	158
Выводы к главе 6	161
Глава 7. Биогеохимическая индикация изменений параметров речного стока в морских экосистемах	162
Разбавление морских вод из-за увеличения роли речного стока в водном балансе сарматских бассейнов Восточного Паратетиса	162
Бугловские слои – опресненная прибрежная фация нижней части верхнего бадения Вольно-Подоллии	170
Аномальный в геохимическом отношении речной сток в четвертичных лиманах северо-западного Причерноморья	177
Выводы к главе 7	183
Глава 8. Биогеохимические показатели кайнозойских вулканических явлений на территории Украины	184
Среднемиоценовый вулканизм в Карпатах	184
Субдукционный вулканизм в Кавказском регионе	187
Плейстоценовый грязевой вулканизм Керченского полуострова	190
Выводы к главе 8	195
Глава 9. Особенности формирования химического состава раковин моллюсков в зонах влияния субмаринного подтока	196
Биогеохимические свидетельства субмариной разгрузки подземных вод в кайнозойские бассейны южной и юго-западной окраин Украинского щита	196

Палеобиогеохимические свидетельства глубинного происхождения марганца руд Никопольского бассейна	206
Выводы к главе 9	211
Глава 10. Биогеохимические свидетельства тектонических событий	213
Реконструкция палеотектонических обстановок среднего эоцена на южной окраине Украинского щита биогеохимическими средствами	214
Палеобиогеохимические данные о стадийности среднемиоценового орогенеза в Карпатах	223
Биогеохимические показатели тектонических процессов на южной окраине Евразии в сарматском веке	223
Выводы к главе 10	230
Глава 11. Биогеохимические показатели эвстатических событий позднего плейстоцена	234
Изотопно-кислородные оценки эвстатических событий	234
Оценка эвстатических событий позднего плейстоцена по химическому составу раковин устриц из карангатских отложений Керченского полуострова	236
Выводы к главе 11	242
Заключение	243
Литература	248

Наукове видання

Васильєв Олександр Миколайович

СКЕЛЕТНА БІОГЕОХІМІЯ МОЛЮСКІВ

Монографія

Російською мовою

*Комп'ютерна верстка М. О. Васильєв
Коректор А. Г. Романюк*

61077, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна
Видавничий центр

Надруковано у науково-видавничій фірмі «Екограф»
61110, м. Харків, вул. Дерев'янка, 7, к. 86

Підписано до друку 17.12.2003 р. Формат 60×84¹/₁₆. Папір Сору
Рарег. Друк різнографічний. Гарнітура Times. Умов. друк.арк. 17,75.
Обл.-вид.арк. 16,51. Тираж 350 прим.

ISBN 966-7655-14-8