

Игнатъев ~~А.В.~~ А.В.
1979.



Академия наук СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи

ИГНАТЬЕВ Александр Васильевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО И
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАРБОНАТА РАКОВИН
МОРСКИХ МОЛЛЮСКОВ

04.00.02

Геохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

МОСКВА - 1979

Работа выполнена в Дальневосточном геологическом институте ДВНЦ
АН СССР и в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского АН СССР.

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
В.А.Гриненко (ГЕОХИ АН СССР)

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
профессор Д.П.Найдин (МГУ)

кандидат геолого-минералогических наук
А.А.Мигдисов (ГЕОХИ АН СССР)

Ведущее предприятие: Институт океанологии АН СССР.

Автореферат разослан " 18 " октября 1979 г.

Защита диссертации состоится " 21 " ноября 1979 г.

на заседании специализированного совета по геохимии

Д.002.59.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени

доктора наук при Ордена Ленина Институте геохимии и аналити-

ческой химии им. В.И.Вернадского АН СССР - Москва, В-334,

Воробьевское шоссе, 47а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ АН СССР

Ученый секретарь специализированного
совета кандидат геолого-минералогических
наук

Иванова

(Иванова Г.Ф.)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Карбонаты составляют около 30% суммарных морских осадков, решающую роль в формировании которых играют живые организмы и процессы их жизнедеятельности. Геохимические исследования биогенных карбонатов позволяют восстанавливать физико-географические условия палеосреды седиментационных бассейнов, историю становления Мирового океана, а это в свою очередь служит основой для рациональной разведки полезных ископаемых (Вольф и др., 1971; Страхов, 1976; Лисицина и др., 1977, 1978).

Начиная с 50-х годов ряд физико-химических параметров морской среды древних седиментационных бассейнов оценивают по изотопному составу кислорода, углерода и по соотношению химических элементов — примесей в карбонате раковин моллюсков (Боуэн, 1969; Фейбридж, 1968, 1971; Гейс, Найдин, 1973; *Milliman*, 1974 и др.).

Одновременно с решением геологических задач геохимические индикаторы в раковинах моллюсков могут быть использованы для получения информации о развитии морских организмов, что является принципиальным этапом разработки научных основ рациональной эксплуатации и воспроизводства важных промысловых видов.

Несмотря на большой фактический материал физико-химических исследований карбоната раковин в вопросах интерпретации экспериментальных данных остается много неясного и противоречивого. В связи с этим проведение детальных, комплексных геохимических исследований биогенных карбонатов, позволяющих повысить надежность данных о физико-химических параметрах среды древних морских бассейнов, является актуальной задачей.

Цель работы. Основная цель работы заключалась в изучении закономерностей распределения стабильных изотопов кислорода, углерода и химических элементов-примесей в карбонатном веществе раковин в зависимости от температурных условий среды обитания морских моллюсков.

Научная новизна.

I. Впервые в исследовании изотопного и химического состава карбоната раковин одновременно применялась совокупность физико-химических методов: прецизионной масс-спектрометрии, атомно-абсорбционного анализа, электронно-рентгеновского микроанализа, ИК -

спектроскопии и электронной микроскопии. Для достижения поставленной цели были усовершенствованы методические приемы отбора проб и проведения физико-химического анализа карбонатного вещества миллиграммовых количеств.

2. Доказано равновесное формирование изотопного состава кислорода карбоната кальция всех основных слоев раковин двустворчатых моллюсков.

3. На основании сравнительного анализа полученных данных о вариациях величин $\delta^{18}O$ в последовательных слоях роста раковин доказано, что оптимальные температуры роста двустворчатых моллюсков видоспецифичны и не зависят от пространственного и временного положения вида.

4. Вскрыта обобщающая закономерность изменений граничных и оптимальных температур формирования $CaCO_3$ раковин моллюсков связанных с зонально-климатической принадлежностью видов.

5. Установлены: видовой контроль концентрации Mg ; зависимость количеств магния и натрия от полиморфных разностей $CaCO_3$, микроструктурного строения слоев раковин и температуры формирования последовательных слоев роста створок.

Практическое значение работы: Практическая ценность работы заключается в том, что установленная зависимость изменения температур роста раковин от зонально-климатической распространенности видов позволит в дальнейшем более успешно и надежно проводить климатические, экологические, стратиграфические и другие геологические исследования древних морских седиментационных бассейнов.

Многофункциональный характер вариаций количества магния указывает на необоснованность используемых в настоящее время методических приемов расчета палеотемператур морской среды по Ca/Mg индексам.

На основе анализа величин $\delta^{18}O$ в карбонате створок моллюсков показана перспективность применения геохимических индикаторов для определения продолжительности жизни, особенностей роста моллюсков и строения их раковин, что важно для более успешного воспроизводства и оптимизации промышленной добычи ценных промысловых видов.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения (149 стр., 10 таблиц и 34 рис.), списка цитируемой литературы (174 названий) и приложения, содержащего 25 рисунков. В первой главе отражены современные представления о геохимии ста-

бильных изотопов и химических элементов-примесей в карбонате раковин морских моллюсков. На основе критического анализа предшествующих исследований вскрыты возможные причины неоднозначной и расплывчатой трактовки зависимости геохимических индикаторов от абиотических факторов среды, и намечены задачи дальнейших исследований их вариаций.

Во второй главе описаны объекты и методы изучения. В остальных трех главах приведены экспериментальные результаты, на основании которых выявлены закономерности распределения геохимических индикаторов - соотношений $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ и элементов-примесей в раковинах пелеципод. В конце каждой главы сделаны выводы. В заключении рабочие выводы сведены в основные защищаемые положения.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были доложены на Советско-японском симпозиуме по биологии морских моллюсков и иглокожих (Владивосток, 1974); Пятом Всесоюзном совещании по изучению моллюсков (Ленинград, 1975); Всесоюзной конференции по биологии шельфа (Владивосток, 1975); Всесоюзном симпозиуме по экспериментальной экологии морских беспозвоночных (Владивосток, 1976); I Всесоюзной конференции по морской биологии (Владивосток, 1977); Региональной конференции по проблемам рационального использования и охраны природных ресурсов Дальнего Востока (Владивосток, 1977); Всесоюзной научной конференции по использованию промысловых беспозвоночных на пищевые, кормовые и технические цели (Одесса, 1977); VII Всесоюзном симпозиуме по стабильным изотопам в геохимии (Москва, 1978). По теме диссертации опубликовано 14 работ.

Работа в основном выполнена в ДВГИ ДВНЦ АН СССР и завершена в ГЕОХИ АН СССР под руководством доктора геолого-минералогических наук В.А.Гриненко, которому автор выражает глубокую благодарность за внимание и помощь в выполнении настоящей работы. Автор искренне благодарен за ценные научные консультации к.б.н. В.Н. Золотареву, д.х.н. Р.В.Тейс, к.т.н. В.И.Устинову, к.г.н. С.А.Горбаренко. Признателен также за содействие и поддержку д.г.-н. Н. В.Г.Моисеенко, д.г.-и.н. Е.В.Краснову, н.Ф.Кашиной, И.М.Романенко, к.х.н. В.В.Малахову, Л.Н.Лебедевой, В.П. Стрижеву, А.Д.Барвинскому, к.г.-и.н. Г.А.Евсееву, С.В.Явнову, В.М.Огаркову и всем остальным, кто имел прямое или косвенное отношение к выполнению настоящей работы.

Глава I ИЗОТОПНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАКОВИН ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ

Основой метода определения палеотемператур служит зависимость коэффициента фракционирования изотопов от температурных условий протекания изотопно-равновесного формирования карбонатных скелетов морских пойкилотермных животных. С начала практического использования метода изотопно-кислородной палеотермометрии ощущается ограниченность наших знаний о влиянии на изотопный состав раковин особенностей их роста при изменении абиотических факторов окружающей среды и как основного параметра — температуры океанических и морских водных масс. Отсутствие информации о зависимости роста раковин от температур среды приводит к ошибочным выводам о климате геологического прошлого Земли, на что указывают многие исследователи (*Epstein, et al.*, 1951; *Lowenstam*, 1954; Найдин и др., 1966; Тейс, Найдин, 1973 и др.).

В предшествующих исследованиях вариации соотношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ сложилось представление о том, что разные виды моллюсков формируют карбонат кальция раковин при неодинаковых температурах среды обитания. Данный факт трактуется по-разному, например: неодинаковой глубиной обитания видов, обеспечением разных температур роста раковин за счет миграций, изменением отношения видов к температуре в онтогенезе и др.

Часто предполагается нарушение изотопно-равновесного осаждения кислорода карбоната кальция даже у двустворчатых моллюсков. (Тейс, Найдин, 1973; *Kanno, et al.*, 1972; *Taira*, 1976 и др.), что затрагивает фундамент изотопно-кислородного палеотемпературного метода. Данная ситуация усугубляется и тем, что закономерности распределения изотопного состава кислорода в последовательных слоях роста раковин изучены на крайне ограниченном современном материале.

Спорные выводы возникают при определении палеотемпературы и палеосолености морской среды по химическим элементам — примесям в раковинах двустворок. Установленные экспериментальным путем масштабы вариаций концентрации химических элементов-примесей в зависимости от абиотических факторов среды слабо выражены и не всегда объяснимы.

Возможно, перечисленные недостатки изучения геохимии раковин моллюсков связаны с недоучетом сложного строения створок и нечеткими методическими приемами их исследования. Ограниченность изученного материала не позволяет выявить какие либо закономерности формирования соотношения стабильных изотопов и элементов-примесей в раковинах пелеципод, обусловленные температурными условиями среды их обитания.

Поэтому для достижения поставленной цели исследования в настоящей работе было необходимо:

1. Усовершенствовать методику отбора миллиграммовых количеств CaCO_3 с учетом специфики строения раковин.
2. Выявить участки раковин, имеющие изотопный состав кислорода CaCO_3 , сформированный в равновесных условиях.
3. Выявить на представительном числе современных видов закономерности "записи" сезонных вариаций температур среды обитания.
4. Исходя из изотопной "записи" температур формирования CaCO_3 , с учетом строения раковин изучить закономерности распределения химических элементов-примесей (в основном Mg , как элемента наиболее часто привлекаемого в реконструкциях палеоклимата).
5. Рассмотреть методологические подходы к палеоклиматостратиграфическим построениям на основании изучения геохимических индикаторов в раковинах морских моллюсков.
6. Выявить возможное использование геохимических индикаторов в карбонате раковин ценных промысловых видов моллюсков дальневосточных морей для изучения закономерностей их роста.

Глава II МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны раковины двустворчатых моллюсков собранные в морях Дальнего Востока. Изучение изотопного и химического состава карбоната раковин перспективно прежде всего из-за их широкой географической и временной распространенности в донных отложениях. Кроме этого, моллюски характеризуются малой миграционной способностью и слабо приспосабливаются к изменениям физико-химических условий среды, т.е. представляют собой идеальный материал для подобных исследований (Тафт, 1971).

Для выявления общего характера поведения изотопов и элементов-примесей, обусловленного температурами морской среды сравнивались филогенетически близкие и далекие моллюски из сходных и отличающихся экологических обстановок.

Основное количество современных и ископаемых раковин, морских моллюсков получены для исследования от к.б.н. В.Н.Золотарева, С.В.Явнова, д.г.-м.н. Е.В.Краснова и к.г.-м.н. Г.А.Евсеева (сотрудников лаборатории палеоэкологии ИБМ ДВНЦ АН СССР).

Пробы карбонатного вещества отбирали с очищенной поверхности раковин с помощью бормашины на небольшую глубину с учетом линий роста. Ширина опробуемого участка достигала 0,5-1,0 мм.

Изотопный состав кислорода (\sim в 800 пробах) и углерода (\sim в 150 пробах) измерен прецизионным методом на модернизированных масс-спектрометрах МИ - 1309 и МИ - 1201 по общепринятой методике (Mackinney et al., 1950; Маслова, 1950; Устинов и Гриненко 1965). Для одновременной регистрации величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в газе CO_2 была разработана схема трехлучевого способа измерения, в которую входили трехщелевой приемник ионов² и блоки параллельной компенсации с регистрацией соотношения 46/44 и 45/44 м.е.

Измерения изотопного состава кислорода и углерода проводились относительно лабораторного стандарта, имеющего величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ равные +2,2‰ и +0,6‰ к PDB_1 соответственно. Изотопный состав кислорода стандарта откалиброван к.г.н. С.Д.Николаевым (МГУ) (автор выражает искреннюю благодарность С.Д.Николаеву). Величина $\delta^{13}\text{C}$ нашего стандарта измерялась относительно стандарта "и", любезно предоставленного нам д.г.-м.н. Э.М.Галимовым (ГЕОХИ).

Выбранные параметры элементов в системах приготовления CO_2 и напуска газа в масс-спектрометр из навесок CaCO_3 около 1 мг позволяют измерять изотопный состав углерода и кислорода с точностью $\pm 0,2\%$ на 95% доверительном уровне.

Концентрации Mg , Sr и Na в карбонате раковин измерялись на атомно-абсорбционном анализаторе АА-6108 фирмы "Шимадзу" (Япония). Подготовка проб карбоната кальция на атомно-абсорбционный

² Трехщелевой приемник разработан и изготовлен совместно с В.И. Устиновым, В.П.Стрижевским и А.Д.Барвинским. Конструкция приемника и схемы раскомпенсации позволяют проводить измерения соотношения изотопов в соединениях, имеющих относительную разность масс от 2% до 7%.

анализ проводилась по Славину (1971). Эмпирически установленная воспроизводимость результатов измерения количества Mg и Na из проб весом 3 мг достигала $\pm 5\%$ и $St \pm 10\%$.

Количественные измерения этих элементов, а также измерения концентраций K , Si и P проведены в разных слоях раковин мидий и макриды на электронно-зондовом микроанализаторе $JXA - 5a$ фирмы "Джеол" (Япония) в режиме непрерывного сканирования. Для наблюдения распределения элементов-примесей на границах минеральных и структурных фаз использовалась методика сканирования электронного зонда по площади.

Сравнительное изучение микроструктур в разных слоях раковин проводилось на электронном микроскопе $JEM - 100-B$ фирмы "Джеол" (Япония) в ИБМ ДВНЦ АН СССР. Наиболее характеристические снимки особенностей микроструктурного строения основных слоев раковин получены с двухступенчатых целлюлозно-угольных реплик со сколов. Для изготовления реплик использована методика, предложенная Гринцаенко и др. (1969). Фотографии шлифов, отражающие изменения соотношения мощностей основных слоев раковин, выполнены на оптической микроскопе.

Полиморфные разновидности карбоната кальция основных слоев в раковинах моллюсков идентифицированы по инфракрасным спектрам, снятым на $UR - 20$ и $JR - 75$ (Институт химии ДВНЦ АН СССР) по обычной методике.

Применение комплексного подхода к изучению вариаций стабильных изотопов и элементов-примесей позволило получить наиболее достоверную и объективную картину их распределений в $CaCO_3$ раковин моллюсков.

Глава III ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА В КАРБОНАТЕ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ

Для доказательства равновесного осаждения изотопов кислорода в карбонате раковин моллюсков нами выбраны два разных вида - *Patinopecten yessoensis* и *Spisula sachalinensis*, имеющих соответственно кальцитовую и арагонитовую раковины. В раковинах были выделены элементарные слои роста, отражающие суточную периодичность формирования $CaCO_3$,* по которым определены участки с известной темпера-

* Ацетатные реплики суточных и годовых слоев роста раковин выполнены С.В. Явновым.

турой формирования CaCO_3 . В этих участках измерены величины $\delta^{18}\text{O}$, вычислены температуры и сопоставлены с ее реальными значениями (рис. 1). Полученная зависимость аппроксимируется прямой линией с наклоном 45° , что отражает условия равновесного формирования изотопов кислорода наружного слоя карбоната кальция раковин морских моллюсков.

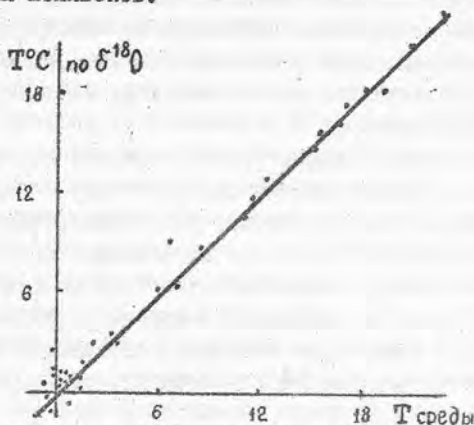


Рис. 1. Соотношение температуры формирования CaCO_3 и температуры рассчитанной по $\delta^{18}\text{O}$

Для подтверждения равновесного формирования изотопного состава внутренних частей раковин, нами с помощью слоев роста были выделены участки во внешнем и внутреннем слоях раковин, сформированные одновременно. Измерение величины $\delta^{18}\text{O}$ проб CaCO_3 этих участков, сложенных резными структурами (а у мидий полиморфными разностями CaCO_3) всегда совпадали в пределах экспериментальной ошибки. Таким образом был установлен принципиальный факт равновесного формирования изотопного состава кислорода раковин морскими двустворчатыми моллюсками и его независимость от строения раковины и полиморфных разностей CaCO_3 .

У всех исследованных видов моллюсков в последовательных слоях роста раковин наблюдались периодические колебания $\delta^{18}\text{O}$, которые связывались с сезонными изменениями температур среды. Общий диапазон изменения изотопного состава кислорода карбоната раковин моллюсков, обитающих в нормальных морских условиях равен $\sim 8\%$ и изменялся от $+4,9\%$ до $-3,3\%$. Сезонные вариации величин $\delta^{18}\text{O}$ из последовательных слоев роста раковин были сопоставлены

со скульптурными и структурными особенностями строения створок. Минимальные значения температур роста раковин моллюсков из семейства *Pectinidae* совпадали с уступами на поверхности створок приморского и японского гребешков. У гребешка Свифта наиболее "тяжелый" изотопный состав кислорода приходится на пробы, отобранные у начала уступа, а минимальные величины $\delta^{18}\text{O}$ были приурочены к основанию уступа. У моллюсков из семейства *Mytilidae* годовая периодичность более ярко выражается в изменении соотношения мощностей основных слоев раковин, которые сложены кальцитом и арагонитом, минимальные значения $\delta^{18}\text{O}$ во всех случаях совпадали с утолщенными участками внутреннего арагонитового слоя, а наиболее тяжелый изотопный состав и, соответственно минимальные температуры, приурочены к основаниям арагонитового внедрения в наружный кальцитовый слой. Сезонные изменения в строении раковин выявлены у остальных исследованных видов. Анализ этих изменений может служить основой нахождения наиболее надежных исходных данных для построения уравнений роста класса морских двустворчатых моллюсков.

Динамика кривых сезонных изменений температур роста и их диапазонов (вычисленных по величинам $\delta^{18}\text{O}$) могли значительно отличаться как между видами, так и в пределах одного вида. Однако, эти различия имеют принципиально разные основы. Внутривидовые несовпадения температур роста сводились лишь к разнице между максимальными летними значениями, обусловленными неодинаковыми температурами среды обитания видов (таблица I). В тех случаях, когда диапазон сезонных изменений температур среды обитания вида перекрывал температуры формирования CaCO_3 раковин, то их граничные значения совпадали в пределах вида. Между видами различия граничных значений $\delta^{18}\text{O}$ проявляются более резко. Так, у гребешка Свифта рассчитанные значения минимальной температуры осаждения CaCO_3 равны 4°C , а у гребешка японского она достигает 17°C , в обоих случаях это выше чем у приморского гребешка - 0°C . Летние значения температур формирования CaCO_3 были максимальные у гребешка японского - $30 \pm 33^\circ\text{C}$, у гребешка Свифта не превышали 25°C и у приморского гребешка достигали 20°C . Граничные значения сезонных вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$ отличаются у видов даже в случае, когда особи одного семейства были отобраны с локального участка морского дна (таблица II). Приведенные факты совпадения

Таблица I

Граничные значения сезонных вариаций величин $\delta^{18}O$ и температур осаждения $CaCO_3$ раковин морских моллюсков одного вида из разных мест обитания в Японском море

В и д	Граничные значения				Летние температуры воды
	$\delta^{18}O$		T °C		
	макс.	мин.	мин.	макс.	
1. <i>Patinopecten yessoensis</i> (а)*	4,9	-0,3	-1	18	18-20
2. — " — " — (а)	4,5	-0,1	0	17	"-
3. — " — " — (б)	-	+0,1	-	16	?
4. <i>Spisula sachalinensis</i> (в)	2,5	+0,1	7	16	15-16
5. — " — " — (г)	2,4	-1,2	7	22	26-28
6. <i>Spisula royi</i> (а)	3,3	+0,1	4	16	16-18
7. — " — " — (д)	3,3	-0,2	4	17	25-26
8. <i>Crenomytilus grayanus</i> (д)	3,9	-1,3	2	22	25-26
9. — " — " — (е)	3,9	+0,3	2	15	14-16

* Места обитания: а - остров Фуругельма, б - ископаемая, остров Хонсю, бухта Аомори, в - Южно-Курильское мелководье (Тихий океан), г - бухта Суходол, д - залив Восток, е - банка Зубр.

диапазонов вариаций $\delta^{18}\text{O}$ и их граничных значений между особями одного вида и расхождение между видами моллюсков внутри семейств отражают видоспецифичность температур формирования CaCO_3 раковин морских моллюсков.

При сравнении средних температур, вычисленных из диапазонов сезонных колебаний $\delta^{18}\text{O}$, с температурами найденными по целым раковинам, обнаружено их несовпадение, что объяснено нами специфической зависимостью скорости роста раковин от температуры. Наглядно данную зависимость можно показать, выразив послойное определение температур осаждения карбоната кальция, в виде кривых зависимости относительных приростов CaCO_3 раковин от температуры. У всех исследованных видов эта зависимость характеризуется определенным максимумом, который указывает на диапазон температур с максимальной скоростью формирования CaCO_3 створок, т.е. является оптимальной температурой роста раковин.

При сравнении кривых, построенных для конкретного вида, оказалось, что оптимальные температуры формирования CaCO_3 створок приходятся на один и тот же интервал несмотря на разные температурные условия обитания особей (Таблица 3). В то же время максимумы скорости формирования карбоната кальция у разных видов из одного семейства, обитавших практически в идентичных экологических обстановках приходятся на разные температурные диапазоны (рис. 2). Учитывая совпадение оптимумов в пределах одного вида и их расхождение между разными видами можно заключить, что оптимальные температуры роста являются видоспецифической характеристикой моллюсков и приводят к отклонению рассчитываемых по величине $\delta^{18}\text{O}$ средних температур воды от ее реальных значений. Так, в заливе Восток (Японское море) среднегодовая температура равна $7-8^\circ\text{C}$, а рассчитанная по $\delta^{18}\text{O}$ целых раковин *Mytilus coruscus* достигает $18-19^\circ\text{C}$, по створкам *Ctenomytilus grayanus* около 14°C и у *Modiolus modiolus* $9 + 10^\circ\text{C}$. Подобные различия многие авторы часто объясняли наличием "vital effect" (Тейс, Найдин, 1973; Duplessy, et al., 1970; Taira, 1976 и др.). В действительности, как следует из доказанного равновесного осаждения изотопов кислорода всех основных слоев раковин двустворчатых моллюсков, различия значений $\delta^{18}\text{O}$ целых раковин связаны с видоспецифической зависимостью скорости формирования карбоната кальция от температуры.

Таблица 2

Граничные значения величин $\delta^{18}O$ и температур осаждения $CaCO_3$ раковин разных видов моллюсков одного семейства

В и д		$\delta^{18}O$	$\delta^{18}O$	$T^{\circ}C$	$T^{\circ}C$
		макс.	мин.	макс.	мин.
<i>Modiolus modiolus</i>	ж	4,5	-0,8	20	0
<i>Crenomytilus grayanus</i>		3,9	-1,3	22	2
<i>Mytilus coruscus</i>		2,2	-2,3	27	8
<i>Spisula sachalinensis</i>	жж	2,4	-1,2	22	7
<i>Macra quadrangularis</i>		-0,2	-2,3	27	17

ж - залив Восток

жж - бухта Суходол

Таблица 5

Оптимальные температуры осаждения $CaCO_3$ раковин двустворчатых моллюсков из разных биотопов залива Петра Великого (Японское море)

В и д	$T^{\circ}C$	$T^{\circ}C$ оптимальные (роста раковин)
	среды макс.	
1. <i>Patinopecten yessoensis</i>	18-20	
" " " "	? (искон.)	12-16
2. <i>Spisula voyi</i>	26-27	
" " " "	18-20	8-12
3. <i>Spisula sachalinensis</i>	27-28	
" " " "	15-16	12-16
4. <i>Clinocardium ciliatum</i>	7	
" " " "	4	3-5
5. <i>Macoma calcareo</i>	7	
" " " "	4	2-4

Отношение организмов к температуре рассматривается на совершенно разных уровнях. В работах Жирмунского (1969, 1971 и др.) показано, что теплоустойчивость эпителиальных клеток двусторчатых моллюсков, акклимированных к температуре, видоспецифична. Видоспецифична и температура размножения морских моллюсков. Интенсивность метаболизма так же зависит от температуры. Однако эти характеристики у ископаемых объектов исследования установить экспериментально нельзя. Но такая задача реально разрешима с помощью стабильных изотопов кислорода. Например, сравнивая оптимальные температуры роста у приморского гребешка, находим их совпадение у современных экземпляров с ископаемым (рис. 2). Аналогичные результаты совпадения данной эколого-физиологической характеристики отмечаются и у каллисты короткосифонной. Учитывая близость оптимальных температур к ее средним значениям (таблица 4), можно провести приближенный анализ устойчивости температур роста моллюсков во времени по целым раковинам. Так, при анализе величин $\delta^{13}\text{O}$ в арагонитовых раковинах хорошей сохранности из голоценового разреза нами совершенно не отмечены вариации температур роста у *Lioscyma fluctuosa*. Все рассчитанные значения температур изменялись в пределах $0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Из этих же (параллельных) разрезов температуры формирования карбоната кальция у *Felaniella usta* приходились на интервал $6 - 10^\circ\text{C}$, а их значения коррелировали с температурой, оцененной Евсеевым (1978) по соответствующему фаунистическому комплексу.

Принимая во внимание результаты анализов Золотарева с соавторами (1971, 1974), представление о консервативности оптимальных температур роста существенно расширяется и распространяется даже на вымерших моллюсков - белемнитов.

В отличие от закономерных изменений изотопного состава кислорода в последовательных слоях роста раковин величина $\delta^{13}\text{C}$ не проявляет сезонных вариаций. Пределы колебаний изотопного состава углерода в раковинах конкретного вида существенно меньше величины вариаций $\delta^{18}\text{O}$. Весь диапазон колебаний величин $\delta^{13}\text{C}$ заключен в пределах от $+1,1\%$ до $-1,0\%$ для раковин из вод с нормальной соленостью. При понижении солености воды приблизительно до 32‰ величина $\delta^{13}\text{C}$ карбоната кальция раковин изменялась от $-1,5\%$ до $-2,8\%$. А у гребешка японского, обитавшего в среде с соленостью 30‰ значения $\delta^{13}\text{C}$ лежали в диапазоне от $-2,0\%$ до $-4,6\%$.

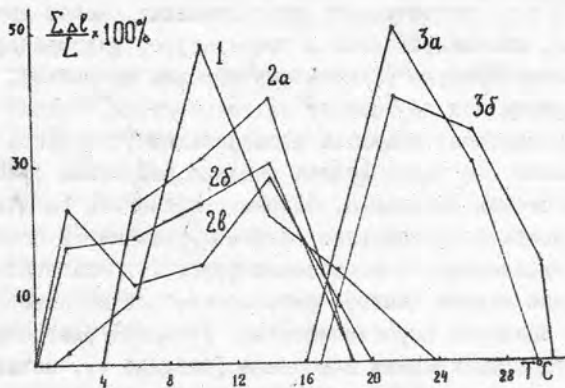


Рис. 2 Зависимость скорости формирования CaCO_3 раковин моллюсков семейства *Pectinidae* :
1 - *Chlamys swifti* ; 2 - *Patinopecten yessoensis* ,
а - ископаемая, б и в - современные; 3 - *Chlamys*
farreri nipponensis , а и б - современные.

Следовательно изотопный состав углерода раковин "облегчается" при опреснении прибрежных морских вод и может служить индикатором отклонения условий обитания моллюсков от нормальных морских, что согласуется с результатами предшествующих исследований (Esma, et al., 1976).

Глава IV ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РАКОВИН И ВАРИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИМЕСЕЙ

При исследовании содержания *Mg* и *Na* в последовательных слоях роста кальцитовых раковин моллюсков были выявлены сезонные изменения их количества. Концентрация примеси магния изменялась пропорционально изменению температуры, вычисленной по $\delta^{18}\text{O}$, а количество натрия имело обратную зависимость (рис. 3). В то же время величины колебаний и средние концентрации магния систематически отличаются между разными видами. Например, средние темпера-

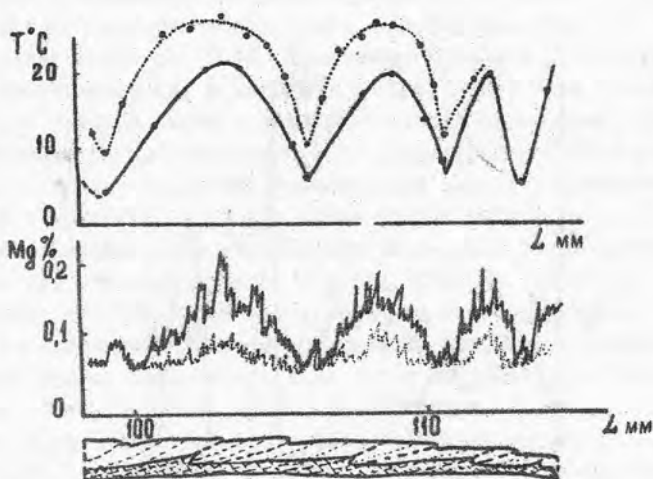


Рис. 5 "Изотопные" температуры формирования CaCO_3 призматических слоев раковин и содержание магния изображенные у *Mytilus coruscus* - точками и у *Crenomytilus grayanus* - сплошной линией.

тура роста раковин приморского гребешка и гребешка Свифта практически совпадают, а концентрация Mg различается на величину, приводящую к отклонению вычисленной температуры более чем в 3°C . Существенное расхождение обнаружено и в кальцитовом слое раковин мидий (рис.3). "Изотопные" температуры осаждения CaCO_3 у *Mytilus coruscus* были на $4-5^\circ\text{C}$ выше чем у *Crenomytilus grayanus*. А исходя из концентраций Mg , следует противоположный результат по сравнению с изотопными данными. Подобные факты неоднократно отмечались ранее (Dodd, 1967; Золотарев, 1976 и др.) и объясняются генетическим контролем количества примеси магния в карбонате кальция раковин.

Наиболее ярко разница количества Mg выражена между его содержанием в арагоните и кальците (рис. 4). Содержание Mg в арагонит-

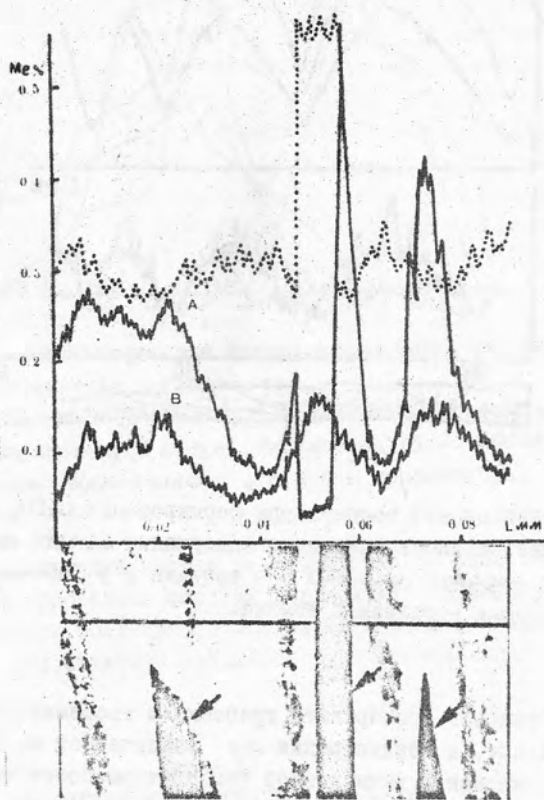


Рис. 4. Распределение Mg и Na в раковине *Crenomytilus grayanus*. Mg - сплошная линия, А - при пересечении арагонитового клина, В - вблизи наружной поверхности раковины; Na - линия точками. Стрелками указаны арагонитовые клинья.

товых клиньях раковины мидии Грайана не превышает $2-3 \cdot 10^{-2}\%$, а в призматическом кальците достигает $0,5-0,7\%$. В этих же исследованиях было обнаружено, что концентрация *Na* равная $\sim 0,6\%$ выше в арагонитовых раковинах, чем в кальцитовых, где его содержание редко достигает $0,3\%$. Наибольшая величина концентрации *Mg*, достигающая 1% , а иногда и больше, приурочена к кальцитовому слою раковин мидий в непосредственной близости к арагониту. При удалении от арагонитового слоя концентрация магния падала (рис. 4). Резкое повышение концентрации магния в кальците на границе с арагонитом раковин мидий трудно объяснимо нерегулярными колебаниями физико-химических параметров среды обитания моллюсков, как это предлагается в работе Моберли (*Moberly*, 1968). Отсутствие связи между резкими скачками магнезиальности и изменениями экологических условий объясняется тем, что в пределах слоя раковины сформированного за один и тот же промежуток времени, нами не обнаружено постоянства концентрации магния.

Существует также предположение, что часть магния может входить в раковины в результате процессов адсорбции на поверхности кристаллов карбоната кальция (*Dodd*, 1967). При исследовании микроструктуры карбоната кальция на границе арагонит-кальцит в раковинах мидий разных видов была установлена четкая переходная зона, которая характеризуется значительной неупорядоченностью строения кристаллов карбоната кальция. Именно эти участки карбоната раковин имеют максимальное количество примеси магния. Следовательно увеличение концентрации магния связано с особенностями микроструктурного строения карбоната раковин.

Таким образом масштабы вариации элементов примесей - *Mg* и *Na* в карбонате кальция раковин обусловлены целым рядом факторов, которые нивелируют зависимость сезонных вариаций количества этих элементов. Данное обстоятельство затрудняет использование магния, как количественного индикатора палеотемператур морских бассейнов.

Каких либо закономерных колебаний *K*, *P*, *Si* и ряда других элементов обнаружено не было, а их количества редко превышают сотые доли процента.

Глава V

ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ИНДИКАТОРОВ В РАКОВИНАХ МОЛЛЮСКОВ

Исследования закономерностей индивидуального роста морских моллюсков, несмотря на обширный теоретический и эмпирический материал, далеки от стадии завершения. Так, вероятно, неправильная оценка продолжительности жизни мидии Грайана - 10-25 лет и отсюда неверно рекомендованные количества отлова - 10% от общего числа особей популяции - привели к уменьшению запасов мидии в заливе Петра Великого почти в три раза (Бирюлина, 1972). По данным В.Н. Золотарева (1974) и по результатам настоящей работы продолжительность жизни этого ценного промыслового вида превышает 100 лет. Продолжительность жизни другого промыслового вида - *Spisula sachalinensis* по данным Бирюлиной (1972) равна 10 годам. А по геохимическим индикаторам и по периодическим внедрениям нижнего подслоя раковин в верхний, продолжительность жизни особей этого вида моллюска достигает 50 лет. Мы считаем, что методика определения возраста моллюсков по геохимическим индикаторам и по особенностям строения раковин применима ко многим другим двусторчатым и брюхоногим моллюскам. Результаты их применения могут служить основой для рациональной добычи ценных промысловых моллюсков.

Проведенный нами размерно-возрастной анализ раковин моллюсков из разных географических районов залива Петра Великого показал, что наибольшие приросты раковин при прочих равных условиях определяются соотношением температурных условий обитания с оптимальными температурами формирования CaCO_3 створок. Данное обстоятельство вероятно окажется полезным при выборе мест для более успешного искусственного выращивания ценных промысловых беспозвоночных.

В отношении пойкилотермных морских животных безусловно температура среды обитания является одним из определяющих экологических факторов для обеспечения нормального развития организма и вида в целом. В силу эволюционно закрепленных за животным отношений к температуре, становится очевидным стремление занять ту зону моря в которой жизненные процессы - обмен веществ, деятельность ферментов, развитие и в целом метаболизм, оптимальны (Проссер, Браун, 1967).

Совокупность этих и ряда других особенностей отношения моллюсков к температуре прежде всего определяют границы их географичес-

кого распределения, вызванного существованием широтного и вертикального температурного градиента и его сезонных колебаний (Зекевич, 1956; Хатчинс, 1957; Ekman, 1953; Hatching, 1947 и др.).

Накопленные данные о закономерностях географической распространенности морских пойкилотермных животных дают возможность провести сравнение установленных нами по $\delta^{18}O$ температур формирования карбоната кальция створок разных по происхождению моллюсков в пределах одной климатической зоны.

Для определения климатической характеристики видов мы выбрали схему Скарлато (1974), так как она построена на основе недавних биогеографических исследований моллюсков морей Дальнего Востока, являющихся объектами и геохимического изучения в настоящей работе.

Согласно нашим данным, моллюски, обитающие в низкобореальной под-области Японского моря, различаются по температурам роста. Верхний температурный предел роста 27-31°C характерен для субтропических по происхождению видов, встречающихся в настоящее время в низкобореальных водах. У собственно низкобореальных видов эта температура не выше 25°C, у широкобореальных она еще ниже - 20°C и наименьшая - у арктических моллюсков. Соответственно, нижние пределы температур роста наибольшие у субтропических и наименьшее у арктических видов.

Средние температуры формирования $CaCO_3$ у субтропических видов выше 16°C, у низкобореальных варьируют от 9°C до 14°C, у широко-распространенных бореальных около 10°C, у холодолюбивых ниже 5°C (таблица 4). Диапазоны колебаний средних температур роста моллюсков разных биогеографических групп перекрываются менее чем на 2°C. Средние температуры зависят от температурных условий обитания моллюсков и в различных частях ареала могут отличаться на 2-4°C, иногда и больше.

Таким образом, на основании сопоставления "изотопных" температур роста раковин двустворчатых моллюсков, биогеографического районирования морей Дальнего Востока и распределения видов можно заключить, что температуры формирования $CaCO_3$ створок пелелипод определяются их зонально-климатической принадлежностью (рис. 5).

Таблица 4

Оптимальные и средние температуры формирования CaCO_3 раковин двустворчатых морских моллюсков и их зонально-климатическая характеристика

В и д	Температура $^{\circ}\text{C}$		Тип ареала
	оптимальная	средняя	
1. <i>Mastra quadrangularis</i>	20-24	24	Субтропический
2. <i>Chlamys farreri nipponensis</i>	"-	24	
3. <i>Mytilus coruscus</i>	"-	20	
4. <i>Mastra chinensis</i>	16-20	19	
5. <i>Crenomytilus grayanus</i>	"-	15	Низкобореальный
6. <i>Spisula sachalinensis</i>	12-16	15	
7. <i>Callista brevisiphonata</i>	"-	12	
8. <i>Patinopecten yessoensis</i>	"-	10	
9. <i>Chlamys swifti</i>	8-12	10	
10. <i>Felaniella usta</i>	"-	8	
11. <i>Modiolus modiolus</i>	"-	11	Бореальный
12. <i>Spisula voyi</i>	"-	10	
13. <i>Clinocardium ciliatum</i>	2-4	4	Бореально-арктический
14. <i>Macoma middendorffi</i>	6-10	8	
15. <i>Callisella cassis</i>	6-10	8	
16. <i>Liocyma fluctuosa</i>	-	0	
17. <i>Mya truncata</i>	-	2	
18. <i>Macoma calcarata</i>	-	3	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Полученные данные о видоспецифичности и консервативности температур роста раковин морских двустворчатых моллюсков дают возможность по изотопно-кислородному составу экспериментально оценить допустимость и возможные границы применения метода актуализма при реконструкции температурных факторов морской среды геологического прошлого. В то же время мы имеем основания непосредственно судить о температурных условиях обитания вымерших моллюсков. На-

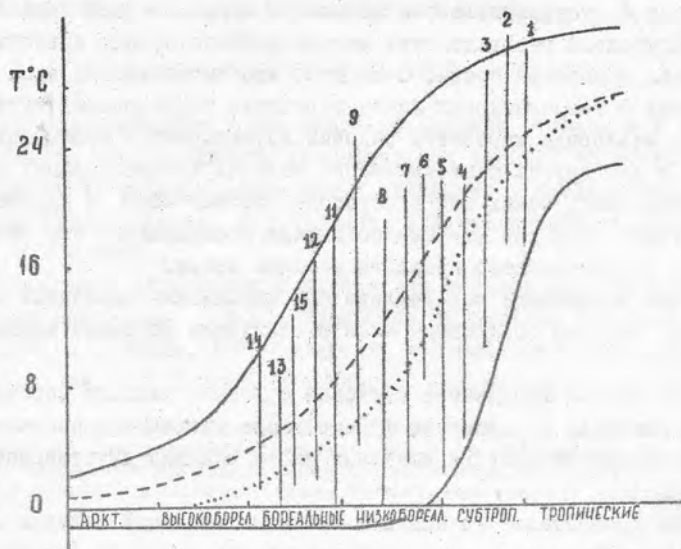


Рис. 5 Температуры формирования CaCO_3 раковин морских двустворчатых моллюсков в зависимости от зонально-климатической принадлежности. Сплошная линия - граничные и штриховая - оптимальные температуры роста раковин. Линия точками - среднегодовая температура воды. Вертикальные линии - диапазоны температур роста раковин моллюсков, виды пронумерованы по таблице 4.

пример, исследуя изотопный состав кислорода комплекса ископаемых раковин получим спектр температур. В зависимости от диапазонов и средних (или оптимальных) значений температур роста разных видов моллюсков танатоценоза можно привязать этот комплекс к определенному зонально-температурному поясу (см. рис. 5), или другими словами установить температуру среды древнего седиментационного бассейна. Естественно, более объективная информация в подобных исследованиях может быть получена при учете статистического рас-

пределаения видов ископаемой ассоциации и соответственно придачей большего статистического веса величинам $\delta^{18}O$, полученным по раковинам наиболее часто встречаемых представителей изучаемого тааоценоза.

Исходя из установившегося правила о климатической зональности географического распределения многих пойкилотермных животных, обитавших в морской среде, очевидно, что выработанные нами представления о температурных закономерностях формирования изотопного состава кислорода карбоната раковин двустворчатых моллюсков приемлемы и для других систематически далеких холоднокровных морских беспозвоночных, таких как гастроподы, фораминиферы и другие группы, которые являются ценными объектами исследования при реконструкциях геологического прошлого морской среды.

Данное заключение справедливо при выполнении сделанных выше выводов, которые объединены нами в следующие основные защищаемые положения:

1. На основе детального изучения строения раковин морских моллюсков доказано равновесное формирование изотопного состава кислорода карбоната кальция основных слоев раковин двустворчатых моллюсков.

2. Из сравнительного анализа сезонных вариаций величин $\delta^{18}O$ в карбонате раковин разных видов моллюсков доказана видоспецифичность оптимальных температур роста и их независимость от пространственного и временного положения видов.

3. Установленная зависимость концентрации Mg не только от температуры формирования раковин, но и от полиморфной разности $CaCO_3$, от особенностей микроструктурного строения створок и генетического контроля, указывает на несостоятельность применения существующих методических приемов расчета палеотемператур по Ca/Mg соотношению.

4. Исходя из сопоставления температур роста раковин двустворчатых моллюсков, вычисленных по изотопно-кислородным данным, с результатами биогеографического районирования морей Дальнего Востока и исследования распределения бентосных беспозвоночных установлено, что температуры формирования $CaCO_3$ створок определяются зонально-климатической принадлежностью моллюсков.

5. Доказанная видоспецифичность и консервативность температур формирования $CaCO_3$ раковин моллюсков и их закономерные изменения, связанные с климатической распространенностью видов, позволяют

успешно применять результаты изотопно-кислородных исследований в климатостратиграфических реконструкциях морских седиментационных бассейнов геологического прошлого Земли.

СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кальций-магниевые и изотопно-кислородные отношения в раковинах гребешков как индикаторы температурных условий их обитания. - В сб. "Биология морских моллюсков и иглокожих", Владивосток, 1974 (соавторы В.Н.Золотарев, Е.В.Краснов, Л.А.Позднякова, В.С.Алексеевцева, В.Е.Шейгус).

2. Применение физических и химических методов для изучения роста морских моллюсков. - В сб. "Моллюски их система эволюция и роль в природе", М., Наука, 1975 (соавторы В.Н.Золотарев, Е.В.Краснов, Л.А.Позднякова, А.В.Силина, В.Е.Шейгус, С.В.Язнов).

3. Calcium-magnesium and isotope-oxygen ratios in pecten shell as indicators of environmental temperature. - In "Materials of Soviet-Japanes Symposium Marine Biology", Vladivostok, 1974, (with V.N.Zolotarev, E.V.Krasnov, L.A.Pozdniakova, V.S.Alexeevtseva, V.E.Sheigus).

4. О температурных условиях обитания поздне-кайнозойских моллюсков. Доклады АН СССР, 1975 (соавторы Ю.Б.Гладенков, Е.В.Краснов, В.Е.Шейгус).

5. Изменение с глубиной изотопного состава кислорода и температур роста раковин двустворчатых моллюсков Японского моря. - В сб. "Биология шельфа", Владивосток, 1975 (соавтор С.А.Горбаренко).

6. Определение температур роста моллюсков Японского и Охотского морей изотопно-кислородным методом. - В сб. "Биология шельфа", Владивосток, 1975 (соавторы Е.В.Краснов, В.Е.Шейгус).

7. О связи магниальности раковин мидий с их минералогическим составом, температурами роста и возрастом. - В сб. "Экспериментальная экология морских беспозвоночных", Владивосток, 1976 (соавторы И.М.Романенко, Е.В.Краснов).

8. Исследования температурных условий роста гребешков по изотопному составу кислорода их раковин. - "Биология моря", № 5, 1976 (соавторы Е.В.Краснов, В.Е.Шейгус).

9. Вариации $\delta^{18}O$ в раковинах моллюсков и температуры их роста. Тезисы докладов, "VI Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии", Москва, 1976 (соавтор Е.В.Краснов).

10. Температуры роста морских моллюсков и их географическое расселение. Тезисы докладов, " I Всесоюзная конференция по морской биологии", Владивосток, 1977 (соавтор Г.А.Евсеев).

11. Изотопный состав кислорода раковин и некоторые закономерности роста морских моллюсков в связи с проблемой их воспроизводства в заливе Петра Великого. В сб. - " Проблемы рационального использования и охраны естественных ресурсов Дальнего Востока", Владивосток, 1977 (соавтор С.В.Явнов).

12. Строение раковин и температуры роста моллюсков семейства *Mastridae* из Японского моря. Тезисы докладов, " Всесоюзная научная конференция по использованию промысловых беспозвоночных на пищевые, кормовые и технические цели", Москва, 1977 (соавтор С.В.Явнов).

13. Сезонные изменения толщины основных слоев и температуры роста раковин морских моллюсков. - "Биология моря, № 5, 1977 (соавтор В.Н.Золотарев).

14. Формирование изотопного состава кислорода и углерода в раковинах моллюсков. Тезисы докладов, " УП всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии", Москва, 1978 (соавтор В.А. Гриненко).

ВД № 14415. Подписано в печать 12.09.79. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Физ. печ. л. I, 5. Усл. г. эч. л. I, 39. Уч. - изд. л. I, 02.
Тираж 150 экз. Заказ № 436. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринтере ДВПИ, Владивосток, Ленинская, 53