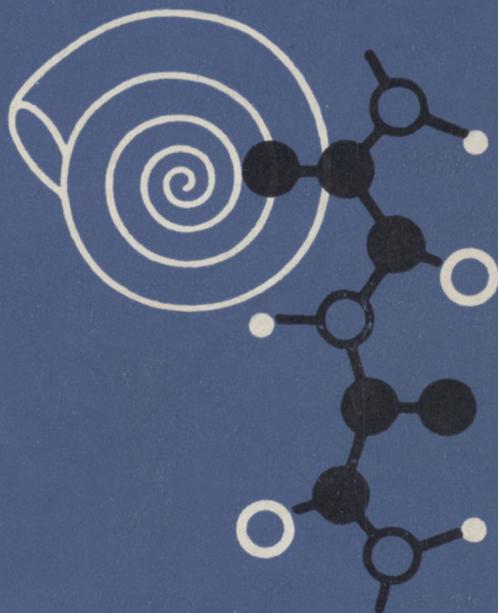


Ч. М. КОЛЕСНИКОВ

ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИЕ
И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ



**АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОЗЕРОВЕДЕНИЯ**

Ч. М. КОЛЕСНИКОВ

**ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИЕ
И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ**

(Теоретические и методологические аспекты)



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД
1974**

УДК 58 : (58.07 : 547.965.591.47)

Палеобиохимические и микроструктурные исследования в палеолимнологии. Колесников Ч. М. Изд-во „Наука“. Ленингр. отд., Л., 1974.

В монографии рассматриваются разные аспекты (филогенетический, палеоэкологический, тафономический и геохронологический) палеобиохимических и микроструктурных исследований в палеолимнологии, современные методы качественного и количественного ультрамикрoанализа основных биогенных компонентов палеонтологических остатков, методы исследования минералогии, микроструктур и физических особенностей экзоскелетов ископаемых остатков лимнических гидробионтов. На примерах палеобиохимического и микроструктурного изучения ископаемых лимнических моллюсков фанерозоя продемонстрированы возможности различных методов палеолимнологических реконструкций. На основе реконструкции физических, химических и биохимических особенностей лимнических бассейнов минувших эпох рассмотрены основные теоретические положения палеобиохимии и механизмов роста экзоскелетов беспозвоночных.

Библ. - 153 назв., илл. - 18, табл. - 2 + 9 палеонтол.

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
Г. Г. Мартинсон

К $\frac{20801=1072}{055(02)=74}$ 578=74

© Издательство „Наука“ 1974

Глава 1

ПАЛЕОЛИМНОЛОГИЯ И ЕЕ ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

К числу важнейших ландшафтных систем Земли относятся континентальные бассейны – сложные комплексы, состоящие из континентальных водоемов (пресных, солоноватых и соленых), гидрографической сети и водосборов. С этой точки зрения материка можно рассматривать как системы континентальных бассейнов, разграниченных водоразделами.

Все природные процессы, протекающие на материках, в той или иной степени связаны с континентальными водоемами. Последние являются главными аккумуляторами веществ и энергии на материках, где накапливается, в частности, основная масса биогенных веществ, продуцируемых биосферой. С осадочными образованиями континентальных водоемов фанерозоя связаны месторождения многих ценнейших полезных ископаемых – углей, горючих сланцев, нефти, бокситов, железных, марганцевых, медных, никелевых, свинцовых, цинковых и титановых осадочных руд, фосфоритов, каменной и калийных солей, рассыпные и гидротермальные месторождения благородных металлов, редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Изучение континентальных осадков помогает выяснению генезиса, закономерностей формирования и размещения этих полезных ископаемых.

Всесторонним изучением континентальных бассейнов и отдельных водоемов геологического прошлого и выяснением закономерностей развития их во времени и пространстве занимается палеолимнология. По объектам и задачам исследований эта сравнительно молодая дисциплина находится на стыке ряда наук геологического и географического направления и использует как теоретические, так и методологические их достижения. В свою очередь вопросы, разра-

батываемые палеолимнологией, и ее методы представляют интерес для других смежных наук о Земле.

Современным состоянием палеолимнология обязана исследованиям ряда крупнейших отечественных и зарубежных естествоиспытателей (геологов, лимнологов, географов, литологов, палеонтологов, гидробиологов, гидрохимиков и геохимиков), среди которых в первую очередь следует назвать Л. С. Берга, Г. Ю. Верещагина, Д. Хатчисона, Ф. Свейна, Н. М. Страхова, Д. В. Наливкина, Ю. А. Жемчужникова, В. М. Силицына, В. В. Меннера, С. В. Калесника, О. А. Алекина, Р. М. Гаррелса, Л. Л. Россолимо, Г. Г. Мартинсона, В. Н. Верещагина, А. В. Шнитникова, Н. И. Семеновича, Р. Ф. Геккера, М. Г. Валяшко, Н. А. Флоренсова, А. И. Дзюнс-Литовского, Э. Дегенса, Д. Валлентайна и др.

Все возрастающий интерес к осадочным образованиям континентальных водоемов определяется большим объемом содержащейся в них важной информации об эволюции основных природных процессов на континентах. Палеолимнологические исследования способствуют более полному познанию палеогеографии древних континентов и процессов осадконакопления на них, что в свою очередь помогает воссозданию общей картины эволюции лика Земли. Нельзя не отметить также, что основную информацию о фанерозойской эволюции жизни на материках (т.е. в озерах, болотах, реках и на суше) современная наука получает на основе изучения палеонтологических остатков, погребенных преимущественно в отложениях континентальных водоемов. Наконец, палеолимнология как раздел лимнологии направляет свои исследования на выявление специфики и закономерностей в развитии континентальных бассейнов прошлого, с тем чтобы лучше ориентироваться в существе процессов, протекающих в современных бассейнах, и попытаться научно разглядеть тенденции будущего.

Одной из самых важных задач палеолимнологии является создание генетической классификации континентальных бассейнов и водоемов и построение на ее основе палеолимнологических карт.

Классификация изучаемых природных объектов, устанавливающая взаимосвязь между ними и суммирующая все знания по данному вопросу, и представляет собой в сущности их рабочую системную модель. Построение таких системных моделей природных объектов с последующими их проверками и уточнениями на основе вновь получаемых данных и является одним из основных методов исследования в естественных науках. При этом неизбежно на пути к созданию единой генетической классификации в каждой науке создается множество моделей, построенных на основе разных принципов.

Палеолимнология позволяет изучать эволюцию континентальных водоемов Земли в течение длительного геологического времени и закономерности их размещения на материках для любого заданного отрезка времени, что является основным ее достоинством. В с

лу своих особенностей, обусловленных фактором времени, палеолимнология дает возможность иметь дело с гораздо большим разнообразием генетических типов континентальных бассейнов и водоемов, чем представляет в наше распоряжение современная эпоха, а следовательно, и более детально рассматривать любой спектр факторов, определяющих генетическое разнообразие континентальных водоемов. Иными словами, при создании единой генетической классификации современных озер мира не обойтись без палеолимнологических исследований.

Любая генетическая классификация лимнических бассейнов и континентальных водоемов должна учитывать целый ряд комплексов взаимосвязанных факторов, и в первую очередь геологических, географических, геоморфологических, биологических, геохимических, физических и астрономических. Относительная роль этих факторов в развитии континентальных водоемов неодинакова и, по-видимому, менялась в течение геологической истории. Выявление относительной значимости их на разных этапах эволюции континентальных бассейнов составляет одну из важнейших проблем палеолимнологии и должно быть положено в основу их генетической классификации. В настоящее время большинство исследователей сходится на том, что ведущая роль в формировании континентальных бассейнов и отдельных водоемов принадлежит тектонике и климату. В соответствии с этим в палеолимнологии удобно различать две основные категории континентальных бассейнов и водоемов — полихронные (тектонические по происхождению) и эфемерные (гетерогенного генезиса).

Палеолимнологические исследования фанерозоя направлены почти исключительно на изучение полихронных (аккумулятивных), т.е. длительно (в геологическом масштабе) существовавших благодаря тектонической деятельности континентальных бассейнов. Для них характерен мобильный базис эрозии, который в течение миллионов и даже десятков миллионов лет неуклонно понижался по мере заполнения впадин осадочными отложениями. Бассейны этой категории обычно имеют крупные глубокие водоемы, в которых сосредоточивается основная масса поверхностных вод материков и мощные толщи (сотни и тысячи метров) континентальных образований.

К категории эфемерных (денудационных) относятся континентальные водоемы самого разнообразного генезиса (гляциогенные, провальные, завальные, вулканические, эоловые, метеоритные и т.д.) с пассивным базисом эрозии, который постепенно повышается по мере заполнения впадины осадками. Такие водоемы обычно невелики по размерам, мелкие и относительно недолговечные (10^4 лет), с маломощными донными осадками (десятки сантиметров, метры). По существу они являются стадиями гравитационного тока вод и продуктов денудации с континентов в океан.

Полихронные континентальные бассейны и отдельные водоемы в палеолимнологии удобно подразделять на две большие группы в

зависимости от их относительного положения на материках – на лимнические (внутриконтинентальные) и параллические (приморские). В свою очередь среди лимнических бассейнов в соответствии с их гидрологическим режимом можно различать проточные и бессточные бассейны. Параллические бассейны, для которых характерно чередование континентальных и морских условий и соответствующих им отложений, служат эталонами для биостратиграфической привязки континентальных образований к единой международной шкале.

Все рассмотренные категории и группы континентальных бассейнов и водоемов могут быть отнесены в дальнейшем к тем или иным типам или видам в зависимости от того, к каким климатическим зонам и биогеографическим провинциям они принадлежали, и, наконец, в соответствии с их гидрохимическими, биологическими (биоценологическими), гидрологическими, динамическими, морфометрическими и другими особенностями. Относительная роль континентальных бассейнов и водоемов разных типов на материках менялась в течение геологической истории.

Континентальные водоемы всех типов играли и играют весьма важную роль в жизни суши, на которой сосредоточена основная масса живого вещества биосферы и где возникла и развивается современная цивилизация. История суши и жизни на ней – это в значительной мере история существования воды на континентах.

Денудационные континентальные водоемы участвуют в большом геологическом круговороте веществ и энергии, т.е. в круговороте между сушей и океаном, в то время как аккумулятивные континентальные водоемы – в континентальном круговороте веществ и энергии, т.е. в пределах континентов. В дальнейшем осадки областей аккумуляции в том и другом случае в конце концов попадают в области денудации суши либо в результате последующих воздыманий бывших областей аккумуляции, либо сложными путями после опускания и глубоких преобразований в глубинных зонах Земли. При этом огромные массы веществ, специфических для разных геологических эпох, надолго выбывают из круговорота.

Основными объектами исследований в палеолимнологии являются континентальные депрессионные зоны и впадины, заполненные осадочными образованиями различного геологического возраста. В особенностях пространственного размещения, специфике структур, текстур, литологического, минералогического, химического состава и физических свойств этих осадочных образований и заключенных в них ископаемых остатков живого вещества записана вся основная информация об их генезисе и эволюции.

Палеолимнологию в настоящее время интересуют почти все эцические, химические и биологические особенности континентальных водоемов минувших эпох и весь комплекс процессов, протекавших в них. Поэтому палеолимнологические исследования проводятся комплексно во многих направлениях, которые в конечном счете сводят

к воссозданию эволюции гидрохимических (соленость, pH, Eh), геохимических и седиментологических особенностей континентальных водоемов. Особое внимание палеолимнология уделяет изучению континентальных гидробионтов, их эволюции, экологии, биогеографии, роли в биотическом круговороте. Для решения стоящих перед ней задач палеолимнология использует комплекс методов: литолого-палеогеографических, палеонтологических, геохимических и геофизических, которые в процессе исследований постоянно совершенствуются. Наряду с основными методами, ставшими уже классическими, палеолимнология в последние годы в связи со все возрастающими к ней требованиями стремится разрабатывать и применять новые, все более точные и совершенные методы, используя последние достижения смежных наук. К числу таких методов принадлежат палеобиохимический и микроструктурный, рассмотренные в данной работе. Эти методы в сочетании с классическими позволяют уже в настоящее время подойти в ряде случаев к количественной оценке основных параметров среды континентальных водоемов минувших эпох. Кроме того, они могут быть также использованы для решения некоторых вопросов современной лимнологии, поскольку во многих случаях и она имеет дело не с процессами, протекающими в водоемах, а с их результатами, записанными в осадках и остатках организмов и т.д.

Палеолимнология, так же как и неолимнология, стремится изучать не только лимнические бассейны и отдельные водоемы как таковые, но, что более важно, на их примерах пытается устанавливать общие закономерности процессов, протекавших в них, оценивая роль различных факторов и выявляя тенденции в их развитии.

Таким образом, в палеолимнологии должен преобладать генетический подход, который в свою очередь должен определять сущности и задачи описательной части палеолимнологии. Именно такой подход и представляет наибольший интерес для лимнологии, поскольку дает возможность глубже понять существо процессов, их закономерности и тенденции в современных континентальных водоемах. Это в свою очередь открывает возможности прогнозирования процессов в будущем, интересующих лимнологов.

На протяжении всей геологической истории Земли под влиянием совокупности множества факторов в различных их комбинациях менялась (и меняется ныне) природа континентальных бассейнов и водоемов. Об этом свидетельствуют палеолимнологические реконструкции. Сравнение характера палеолимнологических изменений с современным состоянием континентальных бассейнов и водоемов открывает новую сторону использования палеолимнологических реконструкций, а именно для оценки запрограммированных и стихийных воздействий человека на природу. Например, можно подойти к количественной оценке незапрограммированного изменения геохимии биосферы, т.е. загрязнения среды (в том числе и континентальных вод) под воздействием цивилизации путем сравнительного изучения особен-

ностей химического состава точно датированных остатков организмов прошлого и тех же видов, и поныне живущих. И в конечном итоге можно количественно определить спектр новых элементов и соединений, а также величину прогрессивного накопления старых элементов и соединений в количествах, ранее им не свойственных, рассматривая это как следствие биогеохимического воздействия человека на биосферу. Можно оценить и вероятные последствия планируемых преобразований природы (таких как изменение направления стока рек, создание искусственных и осушение естественных водоемов) путем изучения аналогичных преобразований, осуществленных природой в прошлом.

Как и всякая другая естественная наука, палеолимнология очень многогранна, и в одной работе невозможно охватить все, даже очень важные ее аспекты. Учитывая стоящую перед ним тематическую задачу и принимая во внимание ограниченность объема самой книги, автор стремился в ней коснуться лишь некоторых основных проблем палеолимнологии и показать, каким образом можно подойти к их решению, используя палеобиохимический, микроструктурный и другие новейшие методы.

ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ

Проблемы, стоящие перед палеолимнологией, требуют для своего решения развития все более новых направлений в исследованиях и применения современных аналитических методов. К числу новейших относятся палеобиохимическое и палеогистологическое направления.

Палеобиохимия как наука сформировалась буквально на наших глазах, уже в послевоенное время, хотя отдельные исследования в этой области относятся к началу века. Основные особенности палеобиохимии определяются тем, что она возникла на стыке целого ряда наук (геологии, палеонтологии, геохимии, биогеохимии, минералогии, органической химии, эволюционной биохимии и молекулярной биологии) и поэтому вобрала в себя их идеи и методы.

В самом широком смысле палеобиохимия — это биохимия живого вещества биосферы Земли минувших геологических эпох. Конечной целью палеобиохимии в таком ее понимании является стремление изучить на молекулярном уровне происхождение и закономерности эволюции живого вещества, а также оценить влияние его на ведущие процессы, протекавшие в биосфере Земли в течение геологической истории. На пути к этой цели палеобиохимия пытается реконструировать во времени специфику состава, строения и функций живого вещества в связи с его таксономией, стремится воссоздать его экологические реакции и выявить закономерности онтогенетического развития. При решении этих задач палеобиохимические исследования в настоящее время идут, как правило, в трех основных направлениях: 1) сравнительное биохимическое и физиологическое изучение современных организмов, находящихся на разных уровнях эволюционной иерархии, с интерпретацией в свете палеонтологических

данных; 2) экспериментальное моделирование биохимических процессов, особенно для изучения возможных механизмов происхождения жизни и реакций живого вещества на изменения параметров среды и, наконец, 3) непосредственное сравнительное биохимическое изучение ископаемых остатков таксономически различных организмов, живших в минувшие геологические эпохи, с интерпретацией в свете достижений эволюционной биохимии.

Первые два направления, созданные несколько ранее, весьма успешно развиваются в значительной мере благодаря широко известным работам крупнейших отечественных (Л. А. Орбели, А. Н. Белозерского, А. И. Опарина, Е. М. Крепса, Х. С. Коштоянца, А. Г. Гинцинского) и зарубежных (Л. Полинга, Дж. Холдейна, М. Флоркэна, М. О. Дейнхофф) биохимиков и физиологов-эволюционистов и их многочисленных последователей. Возникшее сравнительно недавно третье направление прямого палеобиохимического исследования живого вещества минувших геологических эпох — путем изучения биохимических особенностей палеонтологических остатков — своим появлением обязано научно установленному факту сохранности в ископаемом состоянии при определенных условиях биомолекул организмов минувших эпох в количествах, доступных современным аналитическим методам.

Палеобиохимические исследования палеонтологических остатков и рассеянного органического вещества, выполненные в разных лабораториях мира (в том числе и в нашей), убедительно показали, что во всем разрезе осадочной оболочки Земли, включая и наиболее древние ее части (с абсолютным возрастом до $3,7 \cdot 10^9$ лет), сохраняются биогенные соединения — основные компоненты исходного живого вещества или продукты их сравнительно неглубокого преобразования (рис. 1). Последнее обстоятельство следует особо подчеркнуть, поскольку ископаемым органическим веществом занимаются и некоторые другие науки (нефтехимия, углехимия, углепетрография, органическая геохимия). В отличие от них палеобиохимию интересуют лишь наименее измененные ископаемые остатки живого вещества, позволяющие изучать его биохимию.

В палеонтологических остатках и осадочных образованиях разного геологического возраста (в том числе и в лимнических) уже обнаружены практически все основные биополимеры — протеины, полипептиды, полисахариды, нуклеиновые кислоты, липиды, пигменты, лигнины и витамины — или их мономерные составляющие: аминокислоты, аминосахара, сахара, пуриновые и пиримидиновые основания, жирные кислоты, порфирины, каротиноиды и фенолы.

Для того чтобы лучше представить себе современное состояние и возможности палеобиохимии, кратко остановимся на ее истории. В отечественной научной литературе термин „палеобиохимия“ одним из первых употребил советский геохимик Я. В. Самойлов (1929),

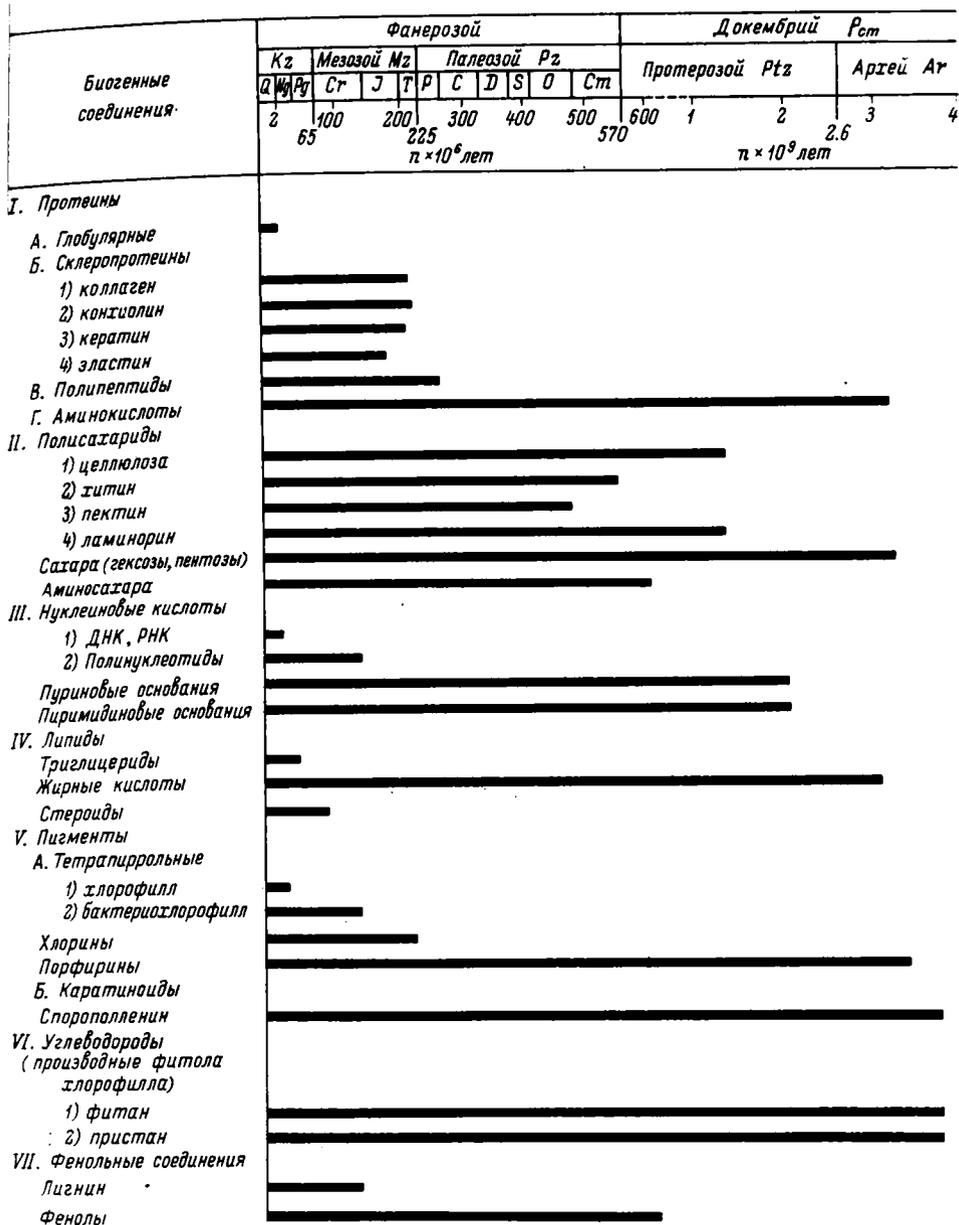


Рис. 1. Основные компоненты живого вещества, идентифицированные в палеонтологических остатках.

в своей книге „Биолиты“, назвавший одну из глав „Палеофизиология (палеобиохимия) и ее геологическое значение“. Однако этот термин был употреблен там скорее в значении „биогеохимия“ и „палеобиогеохимия“ – наук, созданных впоследствии В.И.Вернадским и А.П.Виноградовым. Первоначально этот термин заключал в себе научное предвидение и лишь со временем обрел свой истинный смысл.

Как самостоятельная научная дисциплина со своими задачами, объектами и методами исследований палеобиохимия оформилась лишь к 50-ым годам нашего столетия. Однако отдельные, подчас весьма важные и уникальные даже с современной точки зрения палеобиохимические исследования были выполнены гораздо раньше. К числу первых палеобиохимических исследований относятся работы, в которых сообщалось о выделении пептидов и аминокислот из тканей египетских мумий (Schmidt, 1908; Aberhalden, Brahm, 1908; Kernbach, 1924). Несколько позднее появились описания находок целлюлозы в третичных лигнитах (Gothan, 1922; Staudinger, Jurisch, 1939). К числу уникальных палеобиохимических открытий начального периода принадлежит обнаружение в замороженном мясе мамонта (10^5 лет) и тканях египетских мумий активных протеолитических энзимов (Steppuhen, Ljubowzowa, 1930). Не менее интересно сообщение (Jamada, 1934 г.) о присутствии активной липазы в тканях перуанской мумии. Этот фермент катализирует гидролитическое расщепление жиров путем разрушения сложноэфирной связи между глицерином и жирными кислотами. Изучение энзима, извлеченного из мумии, показало, что активные центры его по прошествии нескольких тысяч лет сохранились без денатурации. В этот же период был обнаружен хитин в крыльях эоценовых (около $25 \cdot 10^6$ лет) жуков (Abderhalden, 1933). Большую роль в развитии представлений о генезисе нефти сыграли палеобиохимические исследования Трейбса (Treibs, 1934, 1935), который описал порфирины из мезозойских сланцев, углей и нефтей, рассматривая их как дериваты хлорофилла. Наконец, нельзя не отметить работы по определению групп крови египетских мумий, выполненных в эти же годы (Boyd, Boyd, 1934, 1937).

Большое влияние на дальнейшее развитие палеобиохимии, особенно в нашей стране, оказали работы А.П.Виноградова и Е.А.Бойченко (1944) по сравнительному химическому изучению современных и ископаемых морских и пресноводных одноклеточных водорослей. В процессе этих исследований в оболочках палеозойских одноклеточных колониальных водорослей из кукурсита (*Gleocarpomorpha prisca*) и пресноводных водорослей из балхашита (*Botryococcus braunii*) были обнаружены пектины (полисахариды), свойственные также наиболее примитивным современным водорослям.

В послевоенные годы в разных странах было выполнено множество различных палеобиохимических исследований на отдельных

Т а б л и ц а 1

Полисахариды в организмах

Организмы	Функции	
	скелетные, опорные	резервные, энергетические
Высшие растения Мхи, папоротники, голосемянные, покрытосемянные	Целлюлоза, пектины, глюкоманнаны, га- лактаны, ксиланы	Крахмал (амлоза, амилопектин), фрукта- ны (инулин), камеди, слизи
Водоросли Зеленые, бурые, красные	Целлюлоза, пектины, хитин, альгиновые ки слоты, фукал, агар, каррагинин	Маннан, слизи, лами- норин, фруктаны, фло- ридский крахмал
Микроорганизмы Бактерии, грибы, плесени	Хитин, целлюлоза, маннаны, глюканы, гиалуроновая кисло- та, теихуронозная кислота, гликопро- теины	Крахмал, гликоген (ами- лоза, амилопектин), ман- нан, нигеран, лютеоза, декстраны, фосфоманнан, леваны, галактокароло- за, коломиновая кисло- та
Беспозвоночные Ракообразные, на- секомые, пауко- образные, брахио- поды, моллюски	Хитин, целлюлоза (туницин), гиалуро- нозная кислота	Гликоген (амилоза, амилопектин), галак- тач, гликопротеин
Позвоночные Рептилии, амфи- бии, рыбы, пти- цы, млекопитаю- щие	Хондроитинсульфаты, кератосулфаты	Гликоген (амилоза, амилопектин), гепарин, гиалуроновая кислота, муцины, гликопротеи- ны

палеонтологических объектах. Однако наиболее существенный вклад в палеобиохимию, приведший ее к современному уровню, был внесен классическими исследованиями Ф.Х. Эйбельсона (Abelson, 1963), который сообщил о нахождении аминокислот в гидролизантах скелетов многих организмов из разных таксономических групп, живших в разные геологические эпохи, и наметил ряд важных направлений в этой новой науке. С тех пор опубликовано огромное количество работ (Florkin, 1963, 1965; Манская, Дроздова, 1964; Fujiwara, 1962; Дегенс, 1967, 1971; Дроздова, 1968; Calvin, 1969, Swain et al., 1970; Brooks, Shaw, 1971, и многие др.), посвященных палеобиохимическим исследованиям самых различных геологических, палеонтологических и археологических объектов, в которых затрагиваются самые различные аспекты палеобиохимии. С 1958 г. палеобиохимическими исследованиями палеонтологических остатков и рассеянного органического вещества фанерозоя и докембрия занимается автор настоящей работы.

В настоящее время можно констатировать, что почти все основные биогенные составляющие современного живого вещества, включая биополимеры, существовали по крайней мере с архея ($> 3,7 \cdot 10^9$ лет). Более того, некоторые из них сохранились с этого времени в ископаемом виде и доступны в наши дни непосредственным исследованиям современными аналитическими средствами (табл. 1).

Все многообразие аспектов палеобиохимии и палеогистологии, которые так или иначе используются при решении основных палеолимнологических задач, можно свести к пяти основным направлениям: 1) геохимическому, 2) эволюционно-таксономическому, 3) палеоэкологическому, 4) тафономическому и 5) геохронологическому.

Геохимическое направление палеобиохимии сосредоточило свое внимание на изучении влияния живого вещества биосферы на развитие геохимических и биогеохимических процессов в течение геологической истории Земли.

С момента своего появления на Земле живое вещество оказывает существенное влияние на все основные природные процессы, протекающие в биосфере. В частности, оно определяет газовый состав атмосферы, химизм вод, их окислительно-восстановительный потенциал (P_h) и в значительной мере контролирует процессы денудации, гипергенной миграции элементов, аутигенное минералообразование, седиментогенез и диагенез осадков. Особый интерес для палеолимнологии представляют исследования влияния биохимических факторов на миграцию и концентрацию химических элементов в континентальных водоемах прошлого, а также изучение роли живого вещества в формировании палеобиогеохимических провинций.

Геохимическое направление в палеобиохимии успешно развивается в настоящее время главным образом благодаря работам А.П. Виноградова (1963) и исследователей его школы (Ковальский, 1969;

Манская, Дроздова, 1964, Бойченко, 1970, и др.) а также благодаря исследованиям ряда крупных зарубежных геохимиков (Swain, 1970; Дегенс, 1967).

Эволюционно-таксономическое направление в палеобиохимии и палеогистологии предусматривает непосредственные исследования биохимического и гистологического проявления эволюции и таксономической специфичности живого вещества Земли на палеонтологическом материале. Основными задачами эволюционно-таксономического направления являются: 1) выяснение происхождения живого вещества и начальных этапов его эволюции путем изучения химической эволюции, перехода от абиогенного органического синтеза к биогенному, на материале органических веществ из древнейших ($> 3.7 \cdot 10^9$ лет) наименее метаморфизованных осадочных пород Земли и метеоритов; 2) изучение эволюции биохимического состава, строения и физиологических функций живого вещества на палеонтологическом материале; 3) исследование биохимического и гистологического выражения таксономической специфичности организмов минувших эпох в филогенетическом аспекте.

Палеобиохимические аспекты происхождения жизни представляют собой совершенно особую область исследований, в настоящее время не имеющую прямого отношения к палеолимнологии, и поэтому здесь рассматриваться не будут.

Палеобиохимические исследования эволюции живого вещества, в том числе и континентальных гидробионтов, идут в следующих направлениях: 1) изучение эволюции биосинтеза живого вещества путем выяснения последовательности появления основных компонентов живого вещества в течение геологической истории, т.е. во всем разрезе осадочной оболочки Земли; 2) изучение эволюции физиологических функций живого вещества путем выяснения времени возникновения процессов брожения (анаэробной ферментации), хемосинтеза, анаэробного фотосинтеза, аэробного фотосинтеза и дыхания, а также последовательности появления мембранных систем, клеточного ядра, фибриллярных структур и актомиозиновой системы движения; 3) изучение эволюции состава и структур опорных и скелетных тканей и механизмов их минерализации (силицификации, карбонатизации, фосфатизации), выяснение времени и закономерностей появления полисахаридов (целлюлозы, хитина и т.д.), фибриллярных белков (коллагенов, кератинов, миозинов и др.).

Наконец, одним из наиболее важных для палеолимнологии разделов эволюционно-таксономического направления является изучение палеобиохимических и палеогистологических проявлений таксономической специфичности ископаемых остатков лимнических гидробионтов.

В настоящее время палеобиохимический и палеогистологический подход к выяснению филогенетических взаимоотношений между лимническими моллюсками разных таксонов, живших в минувшие эпохи, является одним из основных и наиболее надежным. Теорети-

ческой основой таксономического направления в палеобиохимии и палеогистологии является твердо установленный наукой факт существования у всех земных организмов настоящего и прошлого таксономической специфики не только во внешней их морфологии, но и в гистологии, микроструктурах различных тканей и в их химическом, минералогическом и биохимическом составе.

Благодаря работам А. П. Виноградова (1944, 1963) и исследователей его школы теперь уже считается доказанным, что элементарный химический состав земных организмов может служить их систематическим признаком и что существует закономерная связь между химическим составом организмов и химизмом среды их обитания. Каждому таксону бактерий, цианей, растений, грибов и животных свойствен свой сложившийся в процессе эволюции тип метаболизма и химический состав. Таксономическая специфичность элементарного химического состава организмов есть по сути дела отражение таксономической специфичности их биохимического состава, поскольку все биогенные элементы, в том числе и металлы, находятся в живом веществе не в свободном состоянии, а входят в состав жизненно важных биомолекул или образуют с ними комплексы (пигменты, ферменты, витамины и т.д.). Поэтому в элементарном химическом составе ископаемых остатков организмов минувших эпох можно увидеть отражение эволюции физиологических функций. В частности, относительное содержание металлов (Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, V) в разных таксонах, учитывая их роль в окислительно-восстановительных и других процессах, может быть связано с приспособлением организмов к жизни в условиях все более окисленной среды (Бойченко и др., 1972) по мере биогенного накопления кислорода в биосфере в течение геологического времени.

Еще гораздо более отчетливо таксономическая специфичность проявляется в биохимическом и в палеобиохимическом составе организмов настоящего и прошлого. Теперь уже широко известно, что различные таксоны всех четырех царств органического мира отличаются разным составом большинства биомолекул, участвующих в построении их тела и осуществляющих основные его функции. Так, различные виды организмов отличаются друг от друга по составу протеинов свободных и белковых аминокислот (Синг, 1959; Dayhoff, 1969), по нуклеотидному составу ДНК и РНК (Белозерский, Спирин, 1956; Белозерский, 1968; Белозерский, Медников, 1972), составу липидов (Bergmann, 1949; Верещагин, 1972), составу и строению лигнинов (Никитин, 1962; Шуберт, 1968; Манская, Кодина, 1972), составу углеводов (Кочетков и др., 1967) и т.д.

Всеобщее признание существования таксономической специфичности биохимического состава земных организмов символизирует семитомный коллективный труд „Сравнительная биохимия“ под редакцией М. Флоркэна и Х. С. Масона (Florkin, Mason, 1960-1964), в

котором суммированы все основные данные по этому вопросу, накопленные наукой ко времени его написания.

Как известно, в основе эволюции живого вещества лежит эволюция белков и нуклеиновых кислот. Главным механизмом эволюционного процесса является закрепление естественным отбором генных мутаций. Эти закрепленные мутации так или иначе проявляются на всех уровнях от молекулярного, клеточного, гистологического до макроморфологического. При этом следует помнить, что гистологические и многие биохимические признаки организмов в большинстве случаев являются все же выражением фенотипа (лишь косвенно связанного с генотипом), и поэтому они призваны не заменить полностью морфологическую систематику, а лишь уточнить и дополнить ее, хотя в некоторых случаях и довольно существенно. Благоприятным исключением является видоспецифичность состава гомологичных микромолекул нуклеиновых кислот и некоторых белков. Нуклеотидный состав ДНК, аминокислотный состав ряда белков непосредственно отражают результаты генных мутаций и aberrаций, „отсеянных“ естественным отбором, и поэтому могут быть использованы при построении филогенетической систематики. Количественная оценка различий нуклеотидного состава ДНК и различий последовательности и соотношений аминокислот в белках может служить основой для установления филогенетических расстояний (степени эволюционного родства) между различными организмами настоящего и прошлого.

При палеобиохимических исследованиях таксономической специфичности необходимо иметь в виду, что видоспецифичность биохимического состава и гистологии существует на фоне поразительного единства состава и строения живого вещества Земли. Это единство выражается в большом сходстве состава и строения всех основных макромолекул (протеинов, нуклеиновых кислот, полисахаридов, липидов, пигментов и даже клеточных мембран) у всех организмов, как современных, так и живших в минувшие эпохи. Мономерные же составляющие этих биополимеров во всей живой материи идентичны. Кроме того, единство живого вещества Земли выражается в удивительном сходстве основных процессов, протекающих у всех живых организмов (например, запись генетической информации в ДНК, генетический код, синтез протеинов, изменчивость посредством мутаций, аккумуляция энергии путем окисления и гликолиза в виде макроэргических фосфатов, перенос водорода в клетках при помощи НАД — никотинамидадениндинуклеотида). Поэтому эволюционно-таксономический подход предполагает изучение не общих свойств, качеств биохимического состава организмов, а как раз их специфики, связанной со систематической принадлежностью.

Таксономическая специфичность биохимического состава современных организмов и ископаемых остатков организмов прошлого наиболее отчетливо проявляется в видоспецифичности основных био-

полимеров, которая выражается, в частности, в характерных соотношениях и последовательности составляющих их мономеров. Наиболее перспективными при палеобиохимических и палеогистологических исследованиях таксономической специфичности континентальных гидробионтов являются изучение биохимического состава и гистологии гомологичных тканей, и в частности изучение соотношения разных аминокислот в протеиновых матрицах минерализованных тканей и изучение соотношения пуриновых и пиримидиновых оснований в ДНК ископаемых остатков мягких тканей.

Изучение таксономической специфики биохимического состава и гистологии ископаемых остатков экзоскелетов лимнических моллюсков уже в настоящее время позволяет четко различать морфологически сходные разновозрастные виды, уточнять их систематику и выявлять филогенетические взаимоотношения между разными представителями этой группы (Колесников, 1970, 1972а, 1972б). Кроме того, современный уровень палеобиохимических и палеогистологических исследований позволяет по фрагментам ископаемых раковин определенной степени сохранности надежно устанавливать их видовую принадлежность, что может быть успешно использовано и для лимнологии.

Палеоэкологическое направление палеобиохимических и палеогистологических исследований в палеолимнологии нацелено главным образом на реконструкцию физических, химических и биохимических параметров лимнических экосистем прошлого и на воссоздание особенностей их биоценозов. В соответствии с объектами исследований и их задачами в палеолимнологии удобно различать палеоавтоэкологический и палеобиоценологический подходы. Палеобиоценологический подход предусматривает изучение биохимической специфики рассеянного органического вещества континентальных отложений, характеризующей отдельные лимнические экосистемы в целом, в то время как при палеоавтоэкологическом подходе изучаются биохимические особенности ископаемых остатков отдельных таксономических определенных лимнических гидробионтов с целью выявления их реакций на изменения основных параметров среды обитания.

Континентальные водоемы прошлого и настоящего в соответствии с современным уровнем „химической биоценологии“ (Хайлов, 1970; Тамбиев, Телитченко, 1971; Токин, 1971) рассматриваются как сложные экосистемы, в которых через водную среду осуществляются биохимические взаимодействия, и в частности биохимический метаболизм (обмен) между гидробионтами, их населяющими. Помимо биогенных элементов и кислорода, в континентальных водах содержится обширный спектр биохимических компонентов, что является результатом и необходимым условием существования в них жизни. Различные лимнические гидробионты (бактерии, цианеи, багрянки, водоросли, водные растения, беспозвоночные и позвоноч-

ные) выделяют в воду, в которой они живут, продукты своей жизнедеятельности (метаболиты), осуществляя, таким образом, биохимическую взаимосвязь между членами биоценоза и определяя тем самым биохимические особенности среды обитания. Например, для нормального развития альгофлоры и животных, связанных с нею трофически (пищевыми цепями), необходим витамин В₁₂ (кобаламин), который они не синтезируют, а получают готовым через воду от бактерий, избыточно его синтезирующих. В то же время бактерии используют пептиды, аминокислоты, полисахариды, синтезируемые водорослями и животными.

Каждый гидробионт – член лимнического биоценоза – выделяет в водную среду определенные метаболиты и получает в свою очередь из этой среды компоненты, необходимые для себя. Таким образом, через водную среду осуществляется обмен метаболитами внутри биоценозов, т.е. „биоценологический метаболизм“. Под метаболитами в данном случае подразумевается весь комплекс продуктов и регуляторов жизнедеятельности гидробионтов, в том числе метаболиты энергетические (фотосинтеза, дыхания, движения), трофические (избыточного биосинтеза, потенциальной пищи), экскреционные (пищеварения), сенсорные (информационные, феромоны, телергоны), репродукционные (размножения) и метаболиты, регулирующие рост и развитие организмов, а также эктокринные вещества различных других назначений (защиты, нападения и т.д.). При этом многие метаболиты обладают таксономической специфичностью своего биохимического состава, и по спектрам метаболитов теоретически может быть воссоздан лимнический биоценоз.

В лимнических экосистемах постоянно осуществляются биохимические круговороты разных уровней вплоть до самого крупного – обмена O₂ и CO₂ между растительными и животными лимническими гидробионтами. Помимо метаболитов, в водной среде и в осадках континентальных водоемов содержатся остатки отмерших организмов (как гидробионтов, так и обитателей суши) и различные продукты их разложения (некрот). Комплекс метаболитов и некрота каждой лимнической экосистемы определяет биохимические особенности континентальных водоемов и может служить их важнейшей генетической характеристикой. Каждый континентальный водоем в течение определенного периода своего существования характеризовался конкретным биохимическим спектром, отражающим специфику его биоценоза, а при рассмотрении во времени – и его эволюцию. На основе изучения палеобиохимических особенностей лимнических отложений возможна генетическая классификация континентальных водоемов прошлого. Палеобиохимические исследования лимнических отложений минувших эпох уже осуществляются (Шабарова, 1950; Vallentyne, 1954, 1960a; 1964; Calvin, 1969; Swain, 1970). К настоящему времени в осадках континентальных водоемов фанерозоя идентифицированы почти все основные биополимеры (или их

составляющие), входившие в состав живого вещества лимнических биоценозов. Несомненно, палеобиохимические исследования лимнических палеобиоценозов открывают новые пути в изучении эволюции (биохимической) сложных экосистем континентальных бассейнов.

Палеоаутоэкологический подход палеобиохимических и палеогистологических исследований в палеолимнологии направлен в основном на воссоздание физических (климатических, гидрологических), химических (соленость, газовый режим, pH, Eh) и биохимических особенностей континентальных водоемов путем изучения влияния биохимических и гистологических реакций отдельных лимнических гидробионтов на изменения основных параметров среды их обитания.

На изменение условий среды обитания лимнические гидробионты реагировали многообразно, и эти реакции зафиксированы в особенностях химического, минералогического и биохимического составов их экзоскелетов, а также в их микроструктурах, гистологии и даже во внешней морфологии. Отсюда и методы реконструкций экологических условий континентальных водоемов прошлого, основанные на изучении этих реакций. Все многообразие палеоэкологических методов в палеолимнологии можно свести в шесть основных групп: 1) геохимическую, 2) изотопную, 3) минералогическую, 4) палеобиохимическую, 5) палеогистологическую (микроструктурную) и 6) метрическую.

Группа геохимических методов изучает зависимости между элементарным химическим составом минеральной и органической части ископаемых остатков экзоскелетов лимнических гидробионтов и палеотемпературами и палеосоленостью среды их обитания. В частности, для получения представления о палеотемпературах и палеосолености изучаются содержание Ca, Mg, Sr, B, Br, Cl, J и C, N, P, S в минеральных и органических частях экзоскелетов, соответственно и их соотношения (Mg/Ca ; Sr/Ca ; Cl/Br ; Cl/J ; C/N ; C/S ; C/I) а также поглощенный комплекс катионов и анионов. Изотопная группа палеоэкологических методов изучает соотношения изотопов кислорода O^{16}/O^{18} в карбонатах экзоскелетов гидробионтов для определения палеотемператур воды, в которой они росли. Минералогические методы (при палеоэкологических исследованиях) привлекают данные по аутигенным минералам осадков и минералогическому составу экзоскелетов лимнических гидробионтов для суждения о палеоклимате и химизме континентальных водоемов. Так, для получения представления о палеоклимате изучаются соотношения $MgCO_3/CaCO_3$ и модификаций карбоната кальция ($CaCO_3$) – кальцит/арагонит, исследуются аутигенные минералы как индикаторы среды, а для определения температуры и химизма среды – жидкие включения в минералах.

Палеобиохимические методы палеоэкологических исследований в палеолимнологии направлены на изучение взаимосвязей между особенностями молекулярного состава органических матриц экзоске

летов таксономически определенных лимнических гидробионтов, с одной стороны, и химизмом и температурой среды обитания – с другой. В частности, для реконструкции палеосолености изучаются соотношения различных аминокислот, аминсахаров в органических матрицах определенных слоев экзоскелетов, а для воссоздания палеоклимата исследуются соотношения органических и минеральных компонентов экзоскелетов. Например, соотношения $CaCO_3$ /конхиолин (или $CaCO_3/N$) дают возможность судить о палеотемпературах, pH среды, гумидности или аридности климата.

Палеогистологические (микроструктурные) методы палеоэкологических исследований в палеолимнологии в настоящее время сосредоточены на изучении особенностей микроструктур (гистологии) экзоскелетов лимнических гидробионтов, проявляющихся под влиянием палеоклимата и палеогидрологии. Например, для суждения о палеоклимате используются соотношения различных слоев раковин (перистракума, эктостракума, мезостракума и эндостракума).

Большой объем палеоэкологической информации получают в настоящее время при использовании микроструктур нарастающих экзоскелетов лимнических гидробионтов (в особенности раковин моллюсков). Количественное изучение микроструктур роста раковин лимнических моллюсков позволяет судить о колебаниях экологических условий, о продолжительности влажных, сухих, теплых, холодных сезонов (времен года), о времени репродукционного периода, о продолжительности жизни моллюска и сезоне его гибели, о величине, глубине и динамике континентального водоема.

Геохронологическое направление палеобиохимических и палеогистологических исследований в палеолимнологии пытается различными способами определять относительный и абсолютный геологический возраст отложений континентальных водоемов прошлого, а также устанавливать продолжительность жизни отдельных индивидуумов лимнических гидробионтов. В настоящее время геохронологические задачи в палеолимнологии решаются тремя основными методами: 1) микроструктурным, 2) палеобиохимическим и 3) радиологическим.

Радиологические методы определения абсолютного возраста в палеолимнологии в настоящее время считаются наиболее точными и совершенными. Наряду с классическими способами определения абсолютного возраста – урано- и ториево-свинцовым, рубидий-стронциевым, калий-аргоновым (K^{40}/Ar^{40}) и углеродным (C^{12}/C^{14}) методами по сингенетичным аутигенным минералам и остаткам экзоскелетов лимнических гидробионтов – в последнее время начали успешно использоваться новые радиологические методы. Среди них особого упоминания заслуживает метод радиогенной термолюминесценции и особенно метод треков спонтанного деления U^{238} в кристаллах (сингенетичных аутигенных минералов и экзоскелетов лимнических гидробионтов). Палеобиохимический метод определения

абсолютного и относительного возраста основан на количественном изучении характера и степени деструкции органических компонентов экзоскелетов гидробионтов и использовании уравнений кинетики. Наконец, микроструктурный метод абсолютной геохронологии основан на количественном изучении микроструктур прироста экзоскелетов гидробионтов. В тех случаях, когда удается установить на основании этих исследований продолжительность синодического лунного месяца или количество суточных циклов в году в период жизни изучаемого индивидуума, появляется теоретическая возможность рассчитать его абсолютный возраст по установленной корреляции между продолжительностью суток, лунного месяца, года и абсолютным возрастом, так как эти величины вследствие устойчивого замедления вращения Земли под влиянием лунного притяжения были строго определенными для каждого заданного геологического периода.

Тафономическое направление палеобиохимических исследований в палеолимнологии сосредоточило свое основное внимание на выяснении зависимости условий, степени и характера сохранности биогенных компонентов и микроструктур экзоскелетов лимнических гидробионтов от комплекса климатических и геолого-геохимических факторов с целью количественной оценки условий диагенетических и метаморфических преобразований, которым подвергались лимнические отложения в течение геологической истории. Так, например, изучается зависимость степени и особенностей сохранности органических компонентов от температуры, условий аэрации (действия O_2), ферментативного воздействия микроорганизмов, геологических условий, минералогии и литологии вмещающих осадков и продолжительности воздействия этих факторов. Результаты этих исследований используются для научно обоснованного поиска остатков лимнических гидробионтов и наземных позвоночных оптимальной для палеобиохимических и микроструктурных исследований сохранности. Предварительное определение физическими и химическими методами степени и характера сохранности ископаемых остатков организмов облегчает их дальнейшее палеобиохимическое изучение и позволяет получить сравнительный материал одинаковой степени сохранности.

Здесь следует особо подчеркнуть, что для палеобиохимических исследований филогении и экологии организмов прошлого требуется материал уникальной сохранности, а следовательно, и научные методы, позволяющие его целенаправленно искать. Кроме того, чтобы при этих исследованиях исключить или, во всяком случае, свести до минимума вторичные явления, связанные с диагенезом и метаморфизмом, необходимо иметь сопоставимый материал одинаковых уровней сохранности.

Не менее важно для палеолимнологии изучение термической истории лимнических осадков континентальных водоемов минувших эпох

на основе исследования кинетики деструкции различных биогенных компонентов экзоскелетов лимнических гидробионтов. Используя количественные данные степени и сохранности биогенных компонентов, можно оценить величину термального воздействия (температуру) и его продолжительность.

Теоретической основой этого метода является экспериментально проверенная возможность (Abelson, 1955, 1963; Vallentyne, 1964) описать результаты реакций термического распада многих органических веществ, сохраняющихся в ископаемом виде, при помощи уравнения скорости реакции

$$C = C_0 \cdot e^{-Kt}$$

и уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

В качестве объектов для рассмотренных выше палеобиохимических исследований в палеолимнологии могут быть использованы ископаемые остатки цианей, багрянок, панцири диатомовых и гирогониты харовых водорослей, стебли, листья и плоды высших водных растений, остатки экзоскелетов и опорных тканей лимнических беспозвоночных (пелеципод, гастропод, конхострак, остракод), членистоногих (насекомых и ракообразных), остатки эндоскелетов и покровных тканей позвоночных (рыб, рептилий, амфибий, птиц, млекопитающих). В палеобиохимической лаборатории Института озероведения АН СССР (а ранее ИГД АН СССР) автором настоящей работы проводились исследования особенностей биохимического состава, минералогии, гистологии и микроструктур различных палеонтологических объектов от кайнозойских до докембрийских включительно. В частности, изучались ископаемые остатки докембрийских и фанерозойских синезеленых и других водорослей, раковины, жемчуг и остатки мягких тканей фанерозойских моллюсков, раковины мезозойских филлопод, остракод, экзоскелеты мезозойских насекомых, яйца и кости меловых динозавров, чешуя и кости фанерозойских рыб, яйца птиц, рога, кости, шерсть и кожа кайнозойских млекопитающих. В результате можно с полной ответственностью констатировать, что в настоящее время наиболее благоприятным объектом для палеобиохимических и палеогистологических исследований с целью палеолимнологических реконструкций являются ископаемые остатки лимнических моллюсков, и в особенности *Bivalvia*.

К числу достоинств этой группы лимнических гидробионтов необходимо в первую очередь отнести их хорошую сохранность в ископаемом состоянии и широкое распространение в течение большей части фанерозоя в континентальных водоемах всех генетичес-

ких типов и во всех климатических зонах суши. Широта экологического спектра и относительно высокие темпы эволюции при наличии твердой устойчивой раковины оптимальных размеров обеспечили лимническим моллюскам наряду с ведущим биостратиграфическим значением также и важнейшую роль в палеогеографии и палеоэкологии фанерозойских и континентальных бассейнов. Из фанерозойских лимнических беспозвоночных гидробионтов моллюски являются в настоящее время наиболее изученными. В распоряжении автора при проведении палеобиохимических и палеогистологических исследований для палеолимнологических целей была богатейшая в мире коллекция мезозойских лимнических моллюсков Евразии и довольно хорошая коллекция по кайнозойским и современным пресноводным моллюскам Евразии и Америки, принадлежащие сектору палеолимнологии Института озероведения АН СССР. Поэтому возможности палеобиохимических и палеогистологических исследований для палеолимнологии нам удобнее всего продемонстрировать на примерах изучения ископаемых остатков лимнических моллюсков, хотя для этих же целей можно успешно использовать остатки и других лимнических гидробионтов.

ИСКОПАЕМЫЕ ОСТАТКИ ПАЛЕОБИОПОЛИМЕРОВ

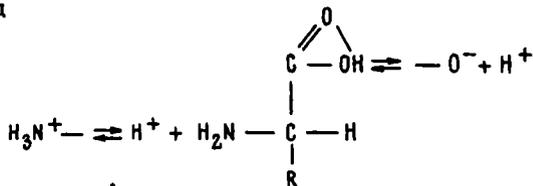
Главным объектом палеобиохимических исследований являются ископаемые остатки биополимеров организмов минувших эпох. Поскольку с несомненной достоверностью установлена преемственная эволюционная связь между биополимерами современного живого вещества и палеобиополимерами, классификация их должна быть построена на одной основе. В настоящее время в силу несоизмеримо лучшей изученности современных биополимеров классификация последних используется и при изучении ископаемых их аналогов.

Начало биосинтеза всех основных биополимеров, свойственных современному живому веществу (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, триглицеридов, пигментов и лигнинов), восходит к глубокому докембрию ($> 3.7 \cdot 10^9$ лет). С самого начала фанерозоя ($< 0.6 \cdot 10^9$ лет), на примере которого в настоящее время теоретически решаются проблемы палеослимнологии, не только существовали все основные биополимеры, но и большинство из них сохранилось в ископаемом состоянии, доступном в той или иной мере изучению современными микроаналитическими методами.

Одной из наиболее распространенной и функционально наиболее важной биогенной составляющей живых организмов являются белки. Из всех компонентов живого вещества белки обладают наиболее разнообразной структурой и характеризуются наиболее выраженной видоспецифичностью, сравнимой лишь с видоспецифичностью нуклеиновых кислот. Они представляют собой высокомолекулярные гетерополимеры, состоящие из мономерных структурных единиц – аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Природные аминокислоты в большинстве своем являются производными жирных кислот, у которых атом водорода, связанный с

α -углеродным атомом, замещен аминогруппой ($-\text{NH}_2$). Вследствие одновременного присутствия в молекулах аминокислот карбоксила ($-\text{COOH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$), способных соответственно диссоциировать и протонироваться, сами молекулы являются амфотерными электролитами, образующими в водных растворах биполярные ионы - дзиттер-ионы (амфионы). С этими особенностями связаны важнейшие свойства аминокислот, определившие их биохимическую роль. Различаются аминокислоты между собой боковыми группами - радикалами (R), которые являются специфичными для каждой аминокислоты. В соответствии с этим общая формула α -аминокислот имеет вид



В зависимости главным образом от особенностей радикала можно различать несколько групп аминокислот (рис. 2): алифатические, ароматические (бензолсодержащие), гетероциклические (индол- и пирролсодержащие), нейтральные, кислые (с карбоксилем в радикале), щелочные (с $-\text{NH}_2$ в радикале), серусодержащие (с тио-группой $-\text{SH}$), галогенсодержащие (J , Br), оксикислоты (с гидроксильной группой $-\text{OH}$), иминокислоты (с иминогруппой $-\text{NH}$ вместо $-\text{NH}_2$). Кроме того, принимая во внимание форму нахождения их в живом веществе, следует различать протеиновые и непротеиновые аминокислоты.

В белках современных организмов встречено всего около 22 универсальных протеиновых α -аминокислот (рис. 2), большинство из которых обнаружено и в палеопротеинах живого вещества фанерозоя. Помимо универсальных протеиновых α -аминокислот, в белках некоторых современных организмов установлен ряд редких аминокислот, к числу которых относятся, например, фосфосерин, 3,5-дибромтирозин, 3,5-диодтирозин (иодгормоновая кислота) и тироксин. Наконец, в современном живом веществе синтезируется более 110 непротеиновых аминокислот, которые присутствуют в организмах в свободном состоянии, обычно в качестве промежуточных метаболитов, или связаны с небелковыми молекулами (Гринштейн, Виниц, 1965). В качестве примера можно назвать некоторые небелковые аминокислоты, встреченные и в ископаемом состоянии: орнитин, γ -аминомасляная кислота, β -аланин, β -тиовалин, норвалин, лантанионин и цитруллин.

Наиболее широко распространены непротеиновые аминокислоты в микроорганизмах и растениях, где они нередко обладают видоспецифичностью. По своей стереохимической конфигурации молекулы

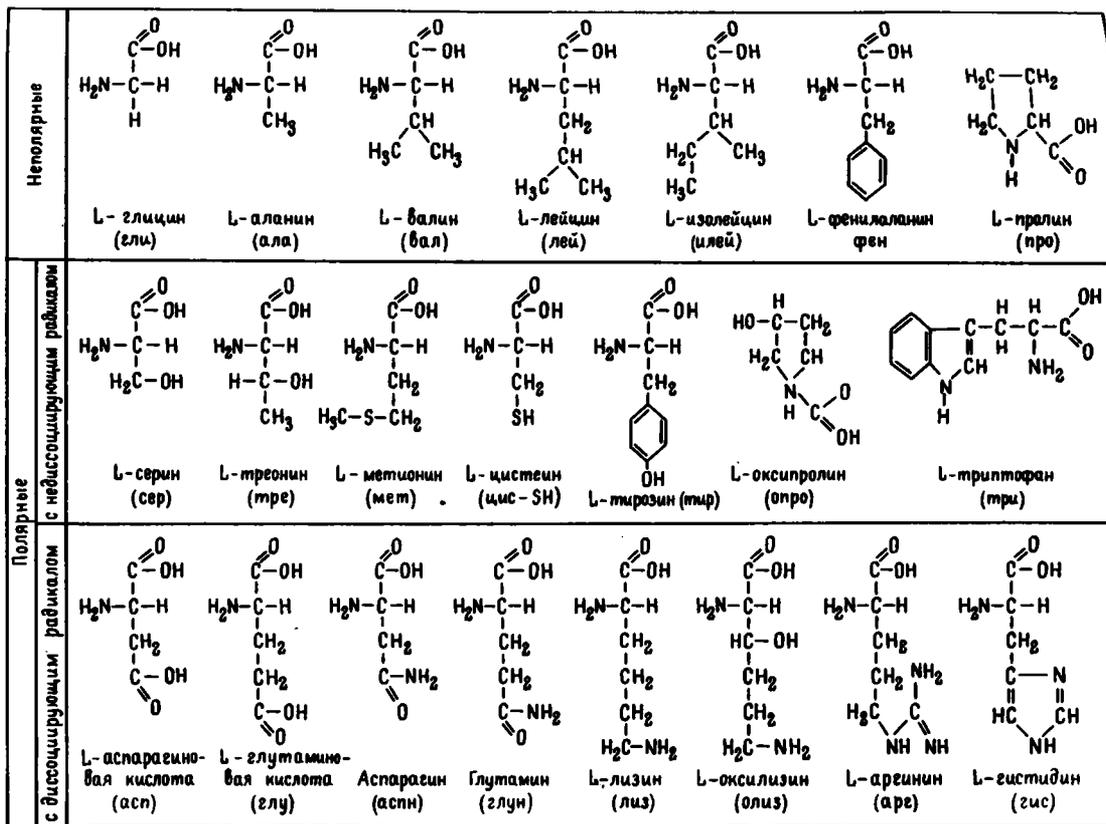
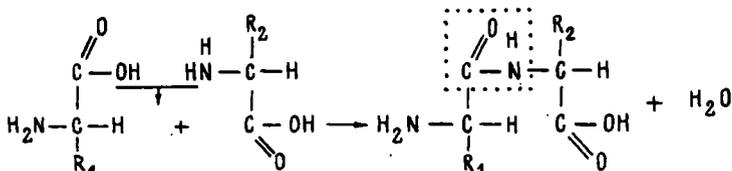


Рис. 2. Аминокислоты, входящие в состав протеинов.

α -аминокислот могут принадлежать к одному из двух оптических изомеров, относясь соответственно к L или D ряду. В современных белках растительного и животного происхождения встречаются исключительно лишь α -аминокислоты L ряда (L- α -аминокислоты), D-формы аминокислот (D-аминокислоты) известны лишь из пептидов некоторых современных бактерий, грибов и дрожжей.

В протеинах аминокислоты соединены друг с другом так называемыми ковалентными пептидными связями ($-\text{CO}-\text{NH}-$), которые образуются при взаимодействии карбоксила одной аминокислоты с аминогруппой другой с соответствующим выделением молекул воды. Для гипотетического дипептида, состоящего из двух разных (R_1 и R_2) аминокислот, можно написать уравнение



Число аминокислот, связанных пептидными связями в полипептидных цепях белков, исчисляется обычно многими десятками и сотнями. Из 22 универсальных L- α -аминокислот (даже при минимально возможных размерах молекул протеинов) может быть теоретически построено астрономическое число различных белковых изомеров. И хотя в связи с определенными ограничениями не все эти возможности реализуются живым веществом, все же это объясняет наблюдаемое в природе необыкновенное разнообразие протеинов.

В гигантских молекулах биополимеров, каковыми являются белки, различают несколько уровней структурной организации. Наиболее важная — первичная структура, которая в значительной мере обуславливает и все последующие структуры, проявляется в наборе и последовательности чередования аминокислот в полипептидных цепях белков. Наряду с этим выделяют вторичную, третичную и четвертичную структуры протеинов, отражающие пространственную конфигурацию (конформацию) полипептидных цепей и белковых молекул в целом. Конформация белковых молекул обуславливается различными взаимодействиями (водородными и дисульфидными связями, Ван-дер-Ваальсовыми и электростатическими силами, ионными взаимодействиями) между их активными участками (главным образом между радикалами аминокислот). Все многообразие свойств протеинов определяется их первичной структурой (порядком чередования аминокислот) и конформацией (пространственным их расположением).

Обширный класс белковых веществ подразделяется на две больших группы — протеины (простые белки) и протейды (сложные белки). Протейды в отличие от протеинов, помимо полипептидных цепей, включают в себя еще и небелковые компоненты, представлен-

ные нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеиды), полисахаридами (мукопротеиды), липидами (липопротеиды), пигментами (хромопротеиды), фосфорной кислотой (фосфопротеиды) или металлом (металлопротеиды). Из протеидов в ископаемом состоянии наиболее часто сохраняются остатки мукопротеидов и хромопротеидов (хлорофилл, порфирины). По форме макромолекул и их свойствам все протеины в свою очередь условно подразделяются на глобулярные (шаровидные) и фибриллярные (волоконистые) протеины.

Большинство известных протеинов живого вещества, включая все ферменты, гормоны и т.д., играющих активную роль во всех жизненных процессах, являются глобулярными. Как правило, глобулярные протеины хорошо растворимы в воде и отличаются высокой реакционной способностью, вследствие чего в ископаемом состоянии они сохраняются довольно редко. Напротив, фибриллярные протеины, несущие в живых организмах преимущественно опорные (структурные) функции, отличаются чрезвычайной прочностью и инертностью. В большинстве случаев это твердые, относительно термостабильные вещества, нерастворимые в воде, слабых кислотах, щелочах и устойчивые к действию обычных протеолитических ферментов, которые нередко хорошо сохраняются в ископаемом состоянии. Необычайная стабильность фибриллярных белков объясняется высокой степенью упорядоченности структур их спиралевидных молекул, упакованных в кристаллоподобные пачки.

Вследствие специфики свойств и функций протеины опорных соединительных и скелетных тканей выделяются в особую группу — протеиноидов, или склеропротеинов, со своими методами исследования. В светлых тканях животных организмов склеропротеины нередко сочетаются с другими биополимерами (например, с полисахаридами в хитиновых экзоскелетах насекомых) или с твердыми минеральными компонентами (карбонатами и фосфатами кальция, двуокисью кремния) в экзоскелетах беспозвоночных и в костях позвоночных.

В соответствии с особенностями аминокислотного состава, химических и физических свойств и спецификой дифракционной картины склеропротеины можно условно подразделить (Кендрью, 1959) на две группы — группу коллагена и группу кератина. Для группы коллагена характерно (Райх, 1969) присутствие оксипролина, высокое содержание оксипролина, пролина, глицина и отсутствие цистина. Протеины этой группы растворимы в горячей воде после действия кислотами и щелочами, подвержены действию коллагеназы микроорганизмов, но инертны к другим протеазам, имеют специфическую электронномикроскопическую картину и характерную рентгенограмму. К группе коллагена относятся протеины костей, зубов, сухожилий, кожи, соединительной ткани, и в частности коллаген, ректикулин, эластин, эластоидин, ихтиокол, ихтилепидин, витрозин. Сохранность

протеинов группы коллагена в ископаемом состоянии, как показали исследования последних лет, не является большой редкостью.

Среди многочисленных работ, посвященных изучению коллагена различных палеонтологических остатков, следует отметить сообщение (Sinex, Faris, 1959), в котором говорится о выделении желатина из рогов ископаемого ($12 \cdot 10^3$ лет) оленя. Желатин этот имел такой же, как и в современных костях, молекулярный вес (41 000) и содержал такое же количество оксипролина. Большой интерес представляет также выделение коллагена (Isaaks et al., 1963) из костей и дентина зубов верхнетриасового динозавра ($\sim 200 \cdot 10^6$ лет).

Для протеинов группы кератина характерно высокое содержание цистина, глутаминовой кислоты, серина, глицина и пролина, а также специфическая дифракционная картина. Они нерастворимы в воде, кислотах, щелочах и не расщепляются протеолитическими ферментами. Лишь одновременное разрушение $-S-S-$ и водородных связей в молекулах кератинов может сделать их растворимыми. К этой группе относятся протеины: шерсти, волос, ногтей, рогов, копыт, игл панцирей позвоночных (кератин), скорлупы яиц (овокератин), перьев птиц, чешуи рыб, шелка насекомых (фиброин), мышц (миозин), протеины экзоскелетов кораллов (горгоин, корнеин), губок (спонгин), моллюсков (конхиолин, биссокератин), жгутиков бактерий и т.д. Из всех склеропротеинов наиболее устойчивыми к всевозможным воздействиям среды являются протеины группы кератина, что обеспечило им сохранность при определенных условиях в ископаемом состоянии по крайней мере с начала фанерозоя ($\sim 500 \cdot 10^6$ лет).

Фибриллярные белки, как и все другие, видоспецифичны, т.е. коллаген, кератин, конхиолин и другие каждого вида организмов имеют свою специфику состава и строения (Йиргенсос, 1965).

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные полимеры, состоящие из моносахаридов, связанных друг с другом гликозидными связями в линейные или разветвленные цепи. Это наиболее широко распространенный и количественно преобладающий в живом веществе класс биополимеров, остатки которых нередко сохраняются в ископаемом состоянии в течение многих десятков миллионов лет. Представители этого обширного класса биополимеров выполняют в живых организмах главным образом две основные функции — резервно-энергетическую (крахмал у растений и гликоген у животных) и опорную (целлюлоза у растений и хитин у животных). В современном живом веществе синтезируется огромное количество различных полисахаридов. Некоторые из них более свойственны растениям, другие преобладают в водорослях, третьи играют важную роль в бактериях, грибах и, наконец, четвертые преимущественно характерны для животных (табл. 1).

Основными мономерными единицами полисахаридов являются молекулы моносахаридов с общей формулой $C_n H_{2n} O_n$, для которых характерно одновременное присутствие гидроксильных и карбонатных

групп. Моносахара (монозы) с альдегидной ($-CHO$) группой называют альдозами, содержащие кетонную ($-CO$) группу – кетозами. Монозы могут содержать от 2 до 10 атомов углерода в молекуле, однако в живом веществе преобладают гексозы ($C - 6$) и пентозы ($C - 5$). Наиболее широко распространены в природе из альдогексоз D -глюкоза, D -галактоза, D -манноза и L -рамноза, из альдопентоз – D -рибоза, 2-дезоксид- D -рибоза, D -ксилоза, L -арабиноза, а из кетогексоз – D -фруктоза. Важнейшим свойством моноз является их способность существовать как в линейной форме, так и образовывать циклические структуры, имеющие сходство с фураном или с пираном. В соответствии с этим циклические формы гексоз называют пиранозами, а пентоз – фуранозами.

Связываясь друг с другом гликозидными связями, молекулы моноз могут образовывать линейные или разветвленные цепи различной длины, в соответствии с чем различают дисахариды, трисахариды, олигосахариды (4–10 монозных звеньев) или полисахариды (от 10 до нескольких сот звеньев). Все полисахариды по строению их молекул делят на две большие группы: гомополисахариды, построенные из одинаковых монозных остатков, и гетерополисахариды, сложенные остатками различных моноз (рис. 3).

Целлюлоза представляет собой линейно построенный гетерополисахарид, состоящий из D -гликопиранах, соединенных $\beta(1 \rightarrow 4)$ гликозидными связями. Частичный кислотный и ферментативный гидролиз целлюлозы дает целлобиозу и ее олигомергомологи (целлотриозу, целлогексозу и т.д.). Степень полимеризации целлюлозы колеблется в пределах 3000–10000, что соответствует молекулярным весам $5 \cdot 10^4 - 10^6$ (Кочетков и др., 1967).

Некоторые из широко распространенных в живом веществе полисахаридов (целлюлоза, ламинорин, пектины), а также свободные олигосахариды (мальтоза, сахароза, рафиноза) и большинство обычных моносахаридов (глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза, арабиноза, ксилоза и рибоза) сохраняются в ископаемом виде с докембрия и повсеместно встречаются в фанерозойских лимнических осадках. Так, целлюлоза и ламинорин – полисахарид оболочек современных бурых водорослей – были обнаружены (Swain et al., 1970; Brooks, Shaw, 1971) в остатках раннедокембрийских бурых водорослей.

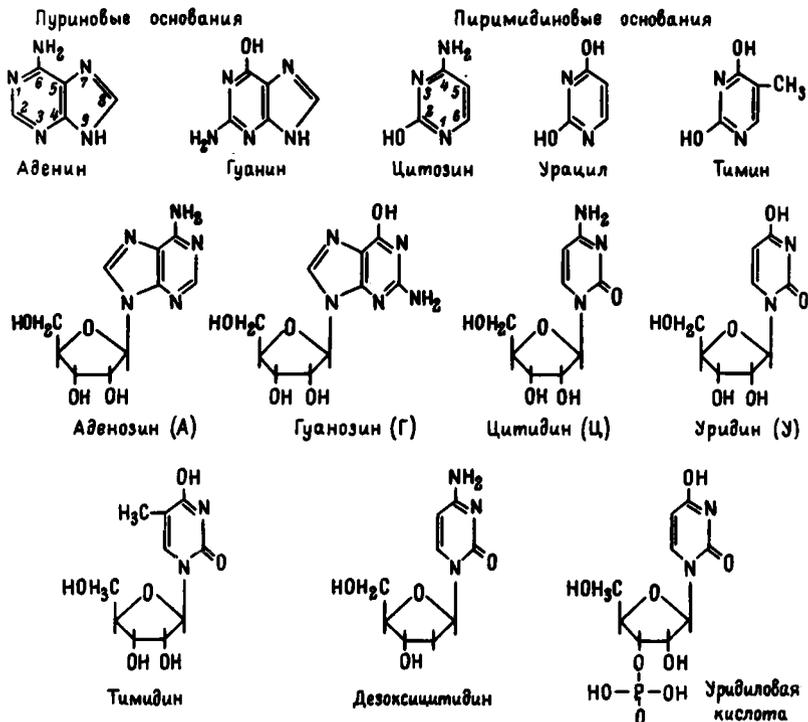
Хитин – второй после целлюлозы весьма широко распространенный в живом веществе структурный полисахарид. Этот важнейший полисахарид опорных тканей членистоногих (ракообразных, насекомых и паукообразных) встречается, кроме того, в раковинах брахиопод, остракод, моллюсков, а также в стенках клеток грибов и некоторых микроорганизмов. Хитин относится к так называемым мукополисахаридам – группе полисахаридов, в состав которых входят аминокислоты или их производные. По структуре хитин близок к цел-

люлозе и представляет собой линейный полимер, состоящий из остатков 2-ацетамидо-2-дезоксид-Д-глюкозы в пиранозной форме, соединенных между собой β -(1→4)гликозидными связями. Таким образом, хитин можно рассматривать как производное целлюлозы, у которого гидроксилы замещены амидными группами. Гидролиз хитина в зависимости от условий, в которых он протекает, приводит к образованию либо глюкозамина, либо N-ацетилглюкозамина. Хитин довольно прочный биополимер: он нерастворим в воде, разбавленных кислотах, щелочах и органических растворителях, но сравнительно легко расщепляется хитиназой – ферментом, вырабатываемым многими микроорганизмами (Дроздова, 1963). Как правило, хитин, за исключением некоторых грибов, не встречается совместно с целлюлозой.

У большинства живых организмов хитин входит в состав сложных биохимических систем, включающих карбонаты, фосфаты, белки, липиды, пигменты и другие органические вещества. Помимо хитина, в живом веществе синтезируется и много других мукополисахаридов, состоящих из гликозамина, галактозамина (хондрозамина) и уроновых кислот. Ископаемые остатки хитина и других мукополисахаридов найдены во многих палеонтологических объектах, и в частности (помимо насекомых) в экзоскелетах граптолитов, трилобитов, брахиопод, моллюсков палеозоя (Виноградов, 1944; Манская, Дроздова, 1964; Carlisle, 1964) в оболочках карбовых грибов (Stach, 1956), в раковинах кайнозойских остракод (Sohn, 1958).

Важнейшим компонентом живого вещества являются нуклеиновые кислоты, играющие исключительную роль в процессах биосинтеза белков и в наследственных явлениях. Они содержатся в клеточных ядрах и гранулах цитоплазматических микросом всех живых организмов и достаточно устойчивы, чтобы при определенных условиях сохраняться в ископаемом виде (Minton, Rosenberg, 1964). Нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные биополимеры, состоящие из азотистых оснований пуриновой и пиримидиновой структуры, углевода (Д-рибозы или 2-дезоксид-Д-рибозы) и фосфорной кислоты (H_3PO_4). В состав нуклеиновых кислот входят пять универсальных азотистых оснований, из которых два (аденин и гуанин) являются производными пурина и три (цитозин, тимин, урацил) – пиримидина (рис. 4). Три азотистых основания – аденин, гуанин и цитозин – встречаются как в ДНК, так и в РНК, тимин найден в основном в ДНК, а урацил известен только из РНК.

Поскольку выяснена роль нуклеиновых кислот в наследственных процессах, то нет сомнения в том, что состав их видоспецифичен. При этом наряду с основным выражением видоспецифичности в последовательности чередования нуклеотидов в нуклеиновых кислотах установлена (Белозерский, Спирин, 1956; Белозерский, 1969) таксономическая специфичность нуклеотидного состава, проявляющаяся в соотношениях азотистых оснований. Организмы, относящие-



Участок цепи полинуклеотида ДНК

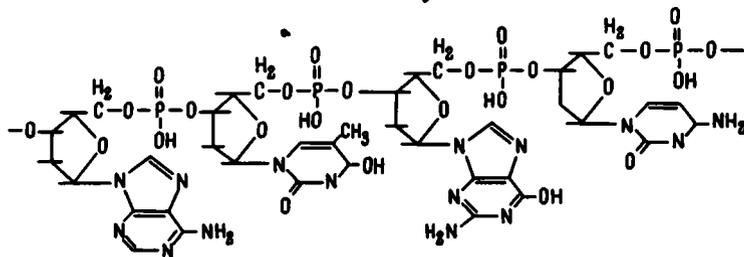


Рис. 4. Универсальные азотистые основания, нуклеозиды, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты.

ся к разным таксонам, могут быть охарактеризованы, в среднем процентным содержанием ГЦ в ДНК (Петров, 1968).

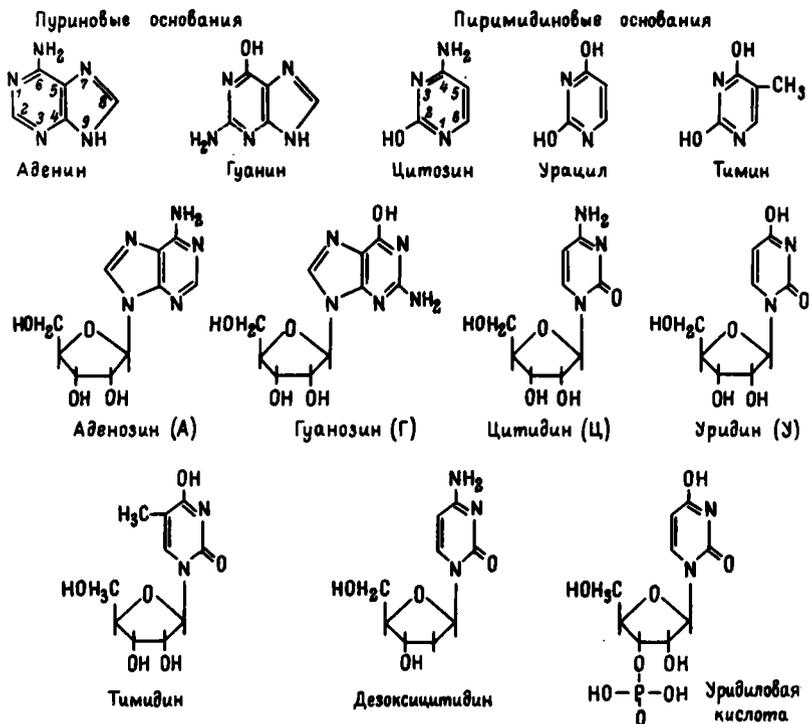
Помимо универсальных азотистых оснований, в нуклеиновых кислотах, особенно низших организмов, встречаются в количестве так называемые минорные, дополнительные основания, которых известно в настоящее время более 20 (Ромаков, 1968). Работами А. Н. Белозерского (1969) и исследователей его школы (Ванюшин, 1972) установлено существование определенных качественных и количественных различий в содержании метилированных минорных оснований (5-метилцитозина и 6-метиламинопурина) в ДНК организмов различных систематических групп.

В ископаемом состоянии в фанерозойских палеонтологических остатках и осадочных образованиях, включая и лимнические, нуклеиновые кислоты сохраняются преимущественно в виде связанных азотистых оснований (А, Г, У, Т, реже Ц) и нуклеозидов (Rosenberg, 1964; Prashnowsky, 1963; Колесников, 1973). Гораздо реже сохраняются нуклеотиды и полинуклеотиды. Поэтому в настоящее время для таксономических (филогенетических) целей в палеобиохимии может быть использовано почти исключительно лишь соотношение пуриновых и пиримидиновых оснований.

К числу важнейших компонентов живого вещества относятся липиды, которые к тому же довольно хорошо сохраняются в ископаемом состоянии в различных палеонтологических остатках. К этой обширной и в значительной мере искусственной группе, объединяющей химически различные вещества, нерастворимые в воде, а растворимые лишь в органических растворителях, относятся жиры, масла, воски, стероиды, изопреноиды и др. Среди липидов количественно преобладают жиры, которые в процессе жизнедеятельности организмов животных и растений выполняют главным образом две основные функции: опорную (в качестве структурных компонентов клеток) и резервно-энергетическую (в качестве запасных жиров, защищающих организмы в неблагоприятных условиях и способных при окислении освобождать большой запас энергии). Наибольший интерес для палеобиохимии представляют структурные (протоплазматические) жиры, которые в отличие от резервных обычно содержатся в постоянных количествах и имеют более определенный состав, не меняющийся при изменении экологических условий.

Природные жиры представляют собой сложную смесь, состоящую почти исключительно из смешанных триглицеридов жирных кислот. Триглицериды (триэфиры глицерина и жирных кислот) называются по входящим в их состав жирным кислотам. При этом различаются простые триглицериды, у которых все три радикала (R_1 , R_2 , R_3) принадлежат одной кислоте, и смешанные, у которых они разные.

В липидах живого вещества к настоящему времени установлено более 200 различных жирных кислот, из которых, однако, лишь не-



Участок цепи полинуклеотида ДНК

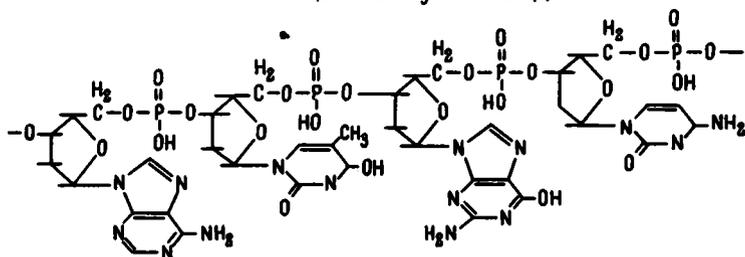


Рис. 4. Универсальные азотистые основания, нуклеозиды, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты.

ся к разным таксонам, могут быть охарактеризованы, например, средним процентным содержанием ГЦ в ДНК (Петров, 1972).

Помимо универсальных азотистых оснований, в нуклеиновых кислотах, особенно низших организмов, встречаются в небольшом количестве так называемые минорные, дополнительные основания, которых известно в настоящее время более 20 (Ромаков, 1968). Работами А. Н. Белозерского (1969) и исследователей его школы (Ванюшин, 1972) установлено существование определенных качественных и количественных различий в содержании метилированных минорных оснований (5-метилцитозина и 6-метиламинопурина) в ДНК организмов различных систематических групп.

В ископаемом состоянии в фанерозойских палеонтологических остатках и осадочных образованиях, включая и лимнические, нуклеиновые кислоты сохраняются преимущественно в виде связанных азотистых оснований (А, Г, У, Т, реже Ц) и нуклеозидов (Rosenberg, 1964; Prashnowsky, 1963; Колесников, 1973б). Гораздо реже сохраняются нуклеотиды и полинуклеотиды. Поэтому в настоящее время для таксономических (филогенетических) целей в палеобиохимии может быть использовано почти исключительно лишь соотношение пуриновых и пиримидиновых оснований.

К числу важнейших компонентов живого вещества относятся липиды, которые к тому же довольно хорошо сохраняются в ископаемом состоянии в различных палеонтологических остатках. К этой обширной и в значительной мере искусственной группе, объединяющей химически различные вещества, нерастворимые в воде, а растворимые лишь в органических растворителях, относятся жиры, масла, воски, стероиды, изопреноиды и др. Среди липидов количественно преобладают жиры, которые в процессе жизнедеятельности организмов животных и растений выполняют главным образом две основные функции: опорную (в качестве структурных компонентов клеток) и резервно-энергетическую (в качестве запасных жиров, защищающих организмы в неблагоприятных условиях и способных при окислении освобождать большой запас энергии). Наибольший интерес для палеобиохимии представляют структурные (протоплазматические) жиры, которые в отличие от резервных обычно содержатся в постоянных количествах и имеют более определенный состав, не меняющийся при изменении экологических условий.

Природные жиры представляют собой сложную смесь, состоящую почти исключительно из смешанных триглицеридов жирных кислот. Триглицериды (триэфиры глицерина и жирных кислот) называются по входящим в их состав жирным кислотам. При этом различаются простые триглицериды, у которых все три радикала (R_1 , R_2 , R_3) принадлежат одной кислоте, и смешанные, у которых они разные.

В липидах живого вещества к настоящему времени установлено более 200 различных жирных кислот, из которых, однако, лишь не-

многие неразветвленные кислоты, как правило ($C_4 - C_{26}$), с четким числом атомов углерода (в основном C_{16} - и C_{18} -), распространены в значительных количествах. В большинстве природных жиров содержится всего 4-7 преобладающих (универсальных) и несколько минорных (< 5% от суммы) жирных кислот (Верещагин, 1972). При этом более 80% всех жиров у растений и животных составляют четыре кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая, присутствующие почти в каждой живой клетке.

Жирнокислотный состав жиров растений и животных видоспецифичен. Природа жирных кислот, входящих в состав жиров, определяет многие их свойства, и в частности температуру их плавления, которая зависит от количества двойных связей в кислотных остатках. Жирные кислоты, в особенности насыщенные, являются наиболее устойчивыми в ископаемом состоянии компонентами живого вещества. В палеонтологических остатках и в осадочных образованиях в пределах всего фанерозоя установлено присутствие многих из главных насыщенных жирных кислот, и в том числе пальмитиновой, стеариновой, миристиновой и лауриновой (Abelson et al., 1963; Cooper, 1962; Breger, 1966; Prashnowsky, 1970).

К числу важнейших групп органических соединений, остатки которых установлены во всем разрезе фанерозоя (Treibs, 1934; Vallentyne, 1960; Thomas, Blumer, 1963), относятся тетрапиррольные пигменты, принимающие активное участие в фотосинтетических и дыхательных процессах живого вещества. Для всех этих пигментов характерно наличие четырех остатков пиррола, связанных между собой метиновыми группами ($-CH=$). При этом в большинстве случаев четыре пиррольных кольца образуют замкнутую структуру порфиринового ядра (хлорофиллы, гемины). Реже встречаются пигменты с разомкнутой тетрапиррольной структурой (фикобилины). Основные отличия между разными пигментами связаны с различиями в боковых группах и центральном атоме металла (рис. 5). Высокая устойчивость тетрапиррольных соединений ко всевозможным внешним физическим и химическим воздействиям определила хорошую их сохранность в течение длительного геологического времени.

В ископаемом состоянии в лимнических осадочных образованиях кайнозоя иногда сохраняются почти не измененные хлорофиллы *a*, *b*, *c*, бактериохлорофиллы, фесфитины и геминовые соединения. В более древних отложениях фанерозоя (мезозойских и палеозойских) удается обнаружить преимущественно различные дериваты хлорофиллов, бактериохлорофиллов и геминов, которые различаются по присутствию пятого изоциклического кольца (в порфириновом комплексе), свойственного хлорофиллам, и по сопутствующим изопреноидам - фитану и пристану - производным фитольной группы хлорофиллы. При этом в более древних отложениях обычно преобладают вторичные металлокомплексы (ванадиловые, никелевые, железные) этиопор

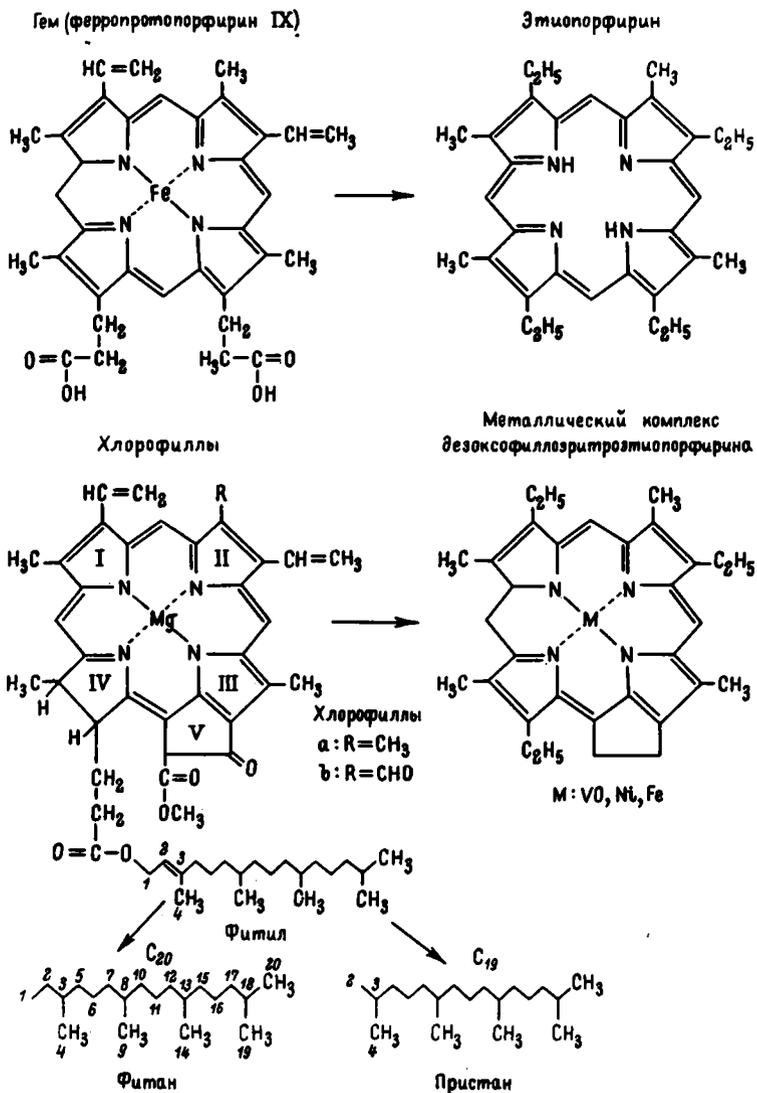
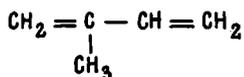


Рис. 5. Строение гема, хлорофилла и ископаемых порфиринов (вероятных их производных).

фиринов-Ш (дезоксофиллоэритроэтиопорфирин, дезоксофиллоэритрин, зоэтиопорфирин), хотя нередко, но в меньшем количестве, присутствуют и свободные (безметаллические) порфирины, хлорины, феофитин, феофорбид (Hodgson et al., 1969; Sanger, Gorham, 1970; Ходжсон и др., 1970).

Наряду с тетрапирольными пигментами в живом веществе широко распространены пигменты желтого и оранжевого цветов, относящиеся к группе каротиноидов. В живых организмах эта группа биополимеров наряду с участием в фотосинтетических процессах у бактерий, водорослей и высших растений связана со зрительными процессами у животных, у которых она является также исходной для образования витаминов группы А (Гудвин, 1962). Кроме того, каротиноиды несут и опорные (структурные) функции, участвуя, например, в построении наружной оболочки (экзины) спор и пыльцы. Каротиноиды имеют полиизопреновую структуру, в основе которой лежит элементарное пятиуглеродное (C_5H_8) изопреновое звено



Высокая физическая и химическая устойчивость полиизопренов обеспечила сохранность некоторых каротиноидов в ископаемом состоянии, в том числе и в лимнических отложениях (Vallentyne, 1954). При этом некоторые структурные каротиноиды относятся к числу наиболее устойчивых биополимеров живого вещества. Так, спорополленины, являющиеся биополимерами каротиноидов (β -каротина) и их эфиров, участвуя в построении экзина, спор и пыльцы, своей необыкновенной устойчивостью обеспечили почти полную морфологическую сохранность их в ископаемом состоянии в течение сотен миллионов лет (Brooks, Shaw, 1968). Эта поразительная устойчивость оболочек спор и пыльцы и определяет неизменный успех палинологического анализа — одного из основных методов биостратиграфии разнофациальных осадочных лимнических образований. В последнее время спорополленины, сходные с современными, были обнаружены даже в наиболее древних осадочных образованиях Земли из кремней серии Ондервайт ЮАР с возрастом порядка $3.4-3.7 \cdot 10^9$ лет (Brook Shaw, 1972).

МЕТОДЫ ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Своими успехами палеобиохимия в значительной мере обязана применению комплекса новейших микро- и ультрамикрoаналитических методов для исследования ископаемых остатков биополимеров и их мономерных составляющих. Методы эти непрерывно совершенствуются, и аналитическая точность их повышается. И если на заре палеобиохимических исследований аналитическая точность $\pm 10-20\%$ для изучения биогенного состава осадочных пород считалась (Дегенс, Ройтер, 1967) вполне удовлетворительной, то сейчас для изучения таксономической специфичности и палеоэкологических особенностей палеонтологических объектов нередко требуется точность не менее $\pm 1-\pm 2\%$. В настоящее время при биохимических исследованиях палеонтологических остатков используется комплекс методов, включающий в себя различные виды количественной хроматографии (тонкослойную, газовую, бумажную, ионнообменную), высоковольтный электрофорез, гельфильтрацию, электродиализ, УФ- и ИК-спектрофотометрию, рефрактометрию, спектрополяризацию, автордиографию, контактную микрорентгенографию, термо-весовой, рентгено-структурный и люминесцентный анализы, а также различные методы микроскопии (фазово-контрастную, поляризационную, люминесцентную и инфракрасную).

Несомненно, весьма перспективными методами в палеобиохимии являются, кроме того, хроматографическая масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, УФ и рентгеновская микроскопия и некоторые другие.

Палеобиохимическим исследованиям палеонтологических объектов предшествует их минералого-биогеохимическое и микроструктурное изучение, в процессе которых определяются элементарный химический и минералогический составы, физические свойства (микро-

твердость, удельный вес, спектры отражения), особенности микро-структур, оценивается характер сохранности (явления перекристаллизации, замещения, наличие тканей, биогенных компонентов) и определяется пригодность объекта для того или иного вида биохимических анализов. Собственно палеобиохимические исследования начинаются с гистохимического анализа препаратов из палеонтологических объектов. Основная цель палеогистохимического анализа заключается в установлении присутствия и выявления пространственной локализации (топохимии) основных биогенных компонентов в ископаемых остатках тканей организмов минувших эпох.

При количественных палеогистохимических исследованиях используются достижения современного гисто-цитохимического анализа (Lison, 1960; Пирс, 1962; Лилли, 1969), а также опыт микроструктурного и биогеохимического изучения палеонтологических остатков. Количественные методы палеогистохимии основаны преимущественно на измерении величин поглощения определенных электромагнитных колебаний (спектров поглощения) в палеогистохимических препаратах при помощи микроспектрофотометров. При этом используется как естественное поглощение, связанное непосредственно со свойствами самого объекта, так и поглощение, возникающее в результате специфических цветных реакций, в которых определенным образом участвует и объект.

Наиболее чувствительным методом современной палеогистохимии является флуоресцентный анализ, основанный на измерении при помощи микроспектрофлуориметра спектральной интенсивности флуоресценции естественных или флюорохромированных палеонтологических препаратов.

Палеогистохимический анализ, позволяющий идентифицировать *in situ* некоторые классы биогенных соединений и изучать их пространственное распределение (в препаратах), облегчает дальнейшие этапы палеобиохимических исследований, которые в конце концов сводятся к количественному разделению и идентификации многокомпонентной системы различных биомолекул, присутствующих в палеонтологических остатках. Предварительно проводится комплекс процедур для очистки объекта от возможного вторичного биогенного загрязнения, включающий отмывку в системах растворителей и диализ. Кроме того, принимается система мер, исключающая возможность последующего загрязнения и изменения. В частности, все дальнейшие операции проводятся в отдельном боксе в атмосфере инертного газа при контролируемой температуре.

Весьма трудоемкой и очень тонкой задачей является отбор проб определенных участков тканей из палеонтологических объектов в необходимых для анализа количествах. В нашей лаборатории эти операции проводят обычно при помощи микроманипулятора под микроскопом с использованием также метода флотации.

Таблица 2

Специфические тесты на основные биополимеры
(и их мономерные составляющие), используемые в палеобиохимии

Определяемые вещества		Специфические тесты		Микрофото- метрия в максимумах поглощения, ммк
биополимеры	реагирую- щие мономер- ы, группы	реакции, реактивы	эффект окраши- вания, флюорес- ценция	
Белки, поли- пептиды	Пептидные связи, (-CO-NH-) _n (при n > 2)	Биуретовая реакция (с сульфатом меди в щелочной среде): 1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O + NaKC_4H_4O_6 + KJ +$ $+ H_2O + NaOH;$ 2) $CuSO_4 \cdot 5H_2O + Na_2CO_3 +$ цитрат нат- $рия + H_2O + NaOH$	Фиолетовое, красно-фиоле- товое	540-850
			-	330
Пептиды	-CO-NH-	N-галогенирование + толидин: а) $HCl + KMnO_4$ (или Cl_2 из баллона) + б) O-толидин + $CH_3COOH + KJ$	Синее	600-700(595)
Белки, поли- пептиды	Свободные (-NH ₂) аминокис- лоты	1) Прочный зеленый (рН - 1, 2); 2) наф- толовый желтый	Сине-зеленое	500-700(630), 450-480

Таблица 2 (продолжение)

Определяемые вещества		Специфические тесты		Микрофотометрия в максимумах поглощения, ммк
биополимеры	реагирующие мономеры, группы	реакции, реактивы	эффект окрашивания, флюоресценция	
Белки, пептиды	Тирозин, фенилаланин	Ксантопротеиновая реакция: 1) HNO_3 ; 2) $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	Ярко-желтое, оранжевое	450-480, 480-490
	Тирозин	Реакция Миллона: 1) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$; 2) $\text{HgSO}_4 + \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_3\text{CCOOH}$	Розово-красное	200-360 (280,355); 490-550 (500)
	Тирозин	Реакция Морель-Сислея (диазотирование с азосочетанием) а) [1н. $\text{NaNO}_2 +$ 1н. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (в темноте)] + б) [8-амино-1-нафтол-сульфо-кислота в эталоне + $\text{KOH} +$ мочеви-на (в темноте)]	Красно-пурпурное, розовое	490-560
	Все аминокислоты	Нингидриновая реакция с предварительным гидролизом в HCl : 1) 0.1% нингидрин в цитратном буфере (рН 5) 2) нингидрин + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ коллидин реакция Грей-Хартли с данзилхлоридом Ш (DNSCl)	Фиолетовое, желтое (пр, опро) Полихроматическое Интенсивно желтая флюоресценция в Уф	560-575; 450-480 450-700

	Оксиаминокислоты, оксипролин, серин, теонин	1%-й метапериодат натрия (водный раствор) + реактив Несслера	Красное, фиолетовое	540-650
	[(-SS-)+ + (-SH)] цистин, цистеин, метионин	Окисление надмуравьиной кислотой (4.7% HCO_3H) + азур А + эозин В или тионин, метиленовый, синий	Фиолетовое, синее	540-590
	-SH-(цистеин), -SS-(цистин), производные цианамиды (аргинин)	а) Нитропруссид натрия + HCl + метанол + NH_4OH + б) + NaCN + H_2O + метанол а) тиогликолят натрия + NaOH + б) 2.2'-диокси-6.6'-динафтилсульфид в этаноле	Красное (-SH), оранжевое → голубое (арг) Красное (-SS-)	490-500; 450-490 490-500 480-600
Белки, полипептиды	Аргинин	Реакция Сакагуши: 1%-й 2,4-дихлор- α -нафтол в бутаноле + + 1%-й NaOCl + $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + H_2O	Красное	490-500
	Орнитин, лизин, пролин + оксипролин + серкозин, глицин, остальные аминокислоты	а) ванилин в H -пропаноле ($+t^\circ=110^\circ\text{C}$) +	Желто-зеленая флюоресценция в УФ: яркая - орн, слабая - лиз	-

Таблица 2 (продолжение)

Определяемые вещества		Специфические тесты		Микрофотометрия в максимумах поглощения, ммк
биополимеры	реагирующие мономеры, группы	реакции, реактивы	эффект окрашивания, флюоресценция	
		+ б) КОН в этаноле ($+t^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}$)	Розовое (орн), красное (про + опро + сар), синезеленое (гли), светло-коричневое (остальные)	480-580
	Цитруллин	1,4-диметиламинобензальдегид + HCl + NaCl + H ₂ O	Желтое	450-480
Полисахариды	1,2-гликольные группы, альдегид	ШИК-реакция: а) окисление HIO ₄ + б) реактив Шиффа на альдегиды (фуксинсернистая кислота + H ₂ O + HCl)	Интенсивно красное, лиловое	480-500
Целлюлоза	-	1) ZnCl ₂ : KJ : J : H ₂ O = 25 : 6 : 2 : 8	Фиолетовое	560-575
		2) J : KJ : H ₂ O : H ₂ SO ₄ = 1:2:3:2	Интенсивно синее	575-580
		3) H ₂ CrO ₄ , KMnO ₄ + H ₂ O	Красное, пурпурное	480-580

Крахмал		($\text{J} : \text{KJ} : \text{H}_2\text{O} = 1:2:3000$):(глицерин) = 1 : 8	Темно-си- нее	575-590
Инулин		0,5%-й орсин в 90%-м этаноле + HCl	Оранжево- красное	490-560
Пектиновые вещества		а) HCl : этанол (1 : 3) + NH_4OH + + б) рутениевый красный [$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$: : $3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 5000)] (в тем- ноте)	Темно-крас- ное	490-560
Хитин	N-ацетилгек- созамины (аминоса- хара)	а) гидролиз HCl + б) щелочной паради- тиламинобенальдегид pH 9.8 + ацетил- ацетон а) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ + б) $\text{KJ} : \text{J} : \text{H}_2\text{O} = 2 :$: 1 : 200 + 30% ZnCl_2 + 70% H_2O $\text{CaJ}_2 : \text{J} : \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 125 :$ 12 : 4 : 1	Фиолетовое, коричне- вое Красно-фио- летовое	450-575 490-575
Полисахари- ды	Сахара	Дифениламин-4-сульфиновокислый барий в метаноле + $t^\circ = 100^\circ\text{C}$	Флюоресцен- ция в УФ (~254ммк)	-
Полисахари- ды (гомо)	Олигосахари- ды, содер- жащие ке- тозы, ке- тозы	1) антрон + CH_3COOH + этанол + H_3PO_4 + + $t^\circ = 110^\circ\text{C}$	Желтое	450-480
		2) мочевины + HCl + этанол + $t^\circ = 80^\circ\text{C}$	Синее	575-590

Таблица 2 (продолжение)

Определяемые вещества		Специфические тесты		Микрофотометрия в максимумах поглощения, ммк	
биополимеры	реагирующие мономеры, группы	реактивы, реакции	эффект окрашивания, флюоресценция		
Полисахариды (гетеро)	Моносахара, дисахара, уриновые кислоты	1) Реакция Пастушки: нафторезорцин (1.3-диоксинафталин) + этанол + H_2O + Cl_3CCOOH (или H_2SO_4 , H_3PO_4)	Полихроматическое, специфичное для индивидуальных сахаров	400-750	
		2) Реакция Штала-Кальтенбаха: анисовый альдегид + этанол + H_2SO_4 + CH_3COOH + $t^{\circ} = 100^{\circ}C$			
	Дезоксисахара	1) а) $NaJO_4 + H_2O$ + б) нитропруссид натрия + H_2O + пиперазин в этаноле	Голубое	570-590	
		2) а) $NaJO_4 + H_2O$ + б) <i>п</i> -нитроанилин в этаноле + HCl	Желтая флюоресценция в УФ	-	
Нуклеиновые кислоты	Пуриновые и пиримидиновые основания: аденин гуанин цитозин урацил тимин	Естественное поглощение в УФ:		240-280	
		в 0.1 н. HCl	-		262
		-"-	-		249
		-"-	-		276
		в H_2O	-		260
		в 0.1 н. HCl	-		265

Пурины	а) ацетат ртути + этанол + CH_3COOH + + б) дифенилкарбазон в 96% этаноле + + $t^\circ = 120^\circ\text{C}$ а) $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ + б) бромфеноловый си- ний + ацетон	Темное		
ДНК	Реакция Диппе: а) дифениламин + H_2SO_4 + CH_3COOH + + $t^\circ = 100^\circ\text{C}$	Синее	585	
РНК	Реакция Эйлера-Хана: а) $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ + б) 25%флор- глюцин + $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	Сине-зеле- ное	680	
Дезоксирибо- за, альде- гидные группы	Реакция Фельгена: реактив Шиффа (фуксинсернистая кис- лота + $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$)	Красное	550-575	
Фосфатные группы	Галлоцианин + хромовые квасцы, + + H_2O (рН = 1.64)	Фиолетовое	487 575	
Липиды	Все липиды	0.2% 2',7 - дихлорфлюоресцеин + этанол	Светло-зе- леная флюо- ресценция в УФ (270 мкм)	-
		0.05% родамин В + 96% этанол	Темно-фиоле- товая флюо- ресценция в УФ (270 мкм)	-

48 Таблица 2 (продолжение)

Определяемые вещества		Специфические тесты		Микрофотометрия в максимумах поглощения, ммк
биополимеры	реагирующие мономеры, группы	реакции, реактивы	эффект окрашивания, флюоресценция	
Липиды	Все липиды	Реакция Берга: а) кофеин + H_2O + б) 3,4-бензпирин + H_2O	Голубая флюоресценция в УФ	-
		Судан Ш + шерлах красный	Красно-оранжевое	480-500
Триглицериды жирных кислот	Нейтральные липиды	Нильский голубой + H_2SO_4 + H_2O	Розовое, красное	490-550
	Жирные кислоты	Нильский голубой + H_2SO_4 + H_2O	Синее	570-585
		Реакция Фишлера: предварительная обработка HCl + щавелевая кислота + а) уксуснокислая медь + H_2O + б) гематоксилин + этанол + $ZnCO_3$	Темно-синее	570-585
		а) уксуснокислая медь + H_2O + б) рубеоновая кислота	Зеленое	400-450
Триглицериды жирных кислот	Реакция Адамса: предварительная обработка ЭДТА + а) панкреатическая липаза + б) $CaCl_2$ + H_2O + $Pb(NO_3)_2$ + $(NH_4)_2S$ + гема-	Темное	-	

Пигменты тетрапирольные	Тетрапирольные соединения	Спектры поглощения в органических растворителях	-	350-800(400)
	Хлорофилл А	Спектры поглощения в серном эфире	Синевато-зеленый, темно-красная флюоресценция	660, 613, 577, 531, 498, 429, 409
	Хлорофилл В		Ярко-зеленый, красная флюоресценция	642, 593, 545, 453, 427
	Бактериохлорофилл		-	750
	Этиопорфирин Ш		-	625, 577, 538, 502
	Ванадиловый порфирин		-	553, 575
	Дезоксофиллоэритроэтиопорфирин		-	400, 498, 538, 558, 566, 594, 610, 621
Лигнины		Реакция Моле: а) $0.5\% \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} +$ б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Красное	490-500
		Основной фуксин + $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$	Пурпурное	500-560

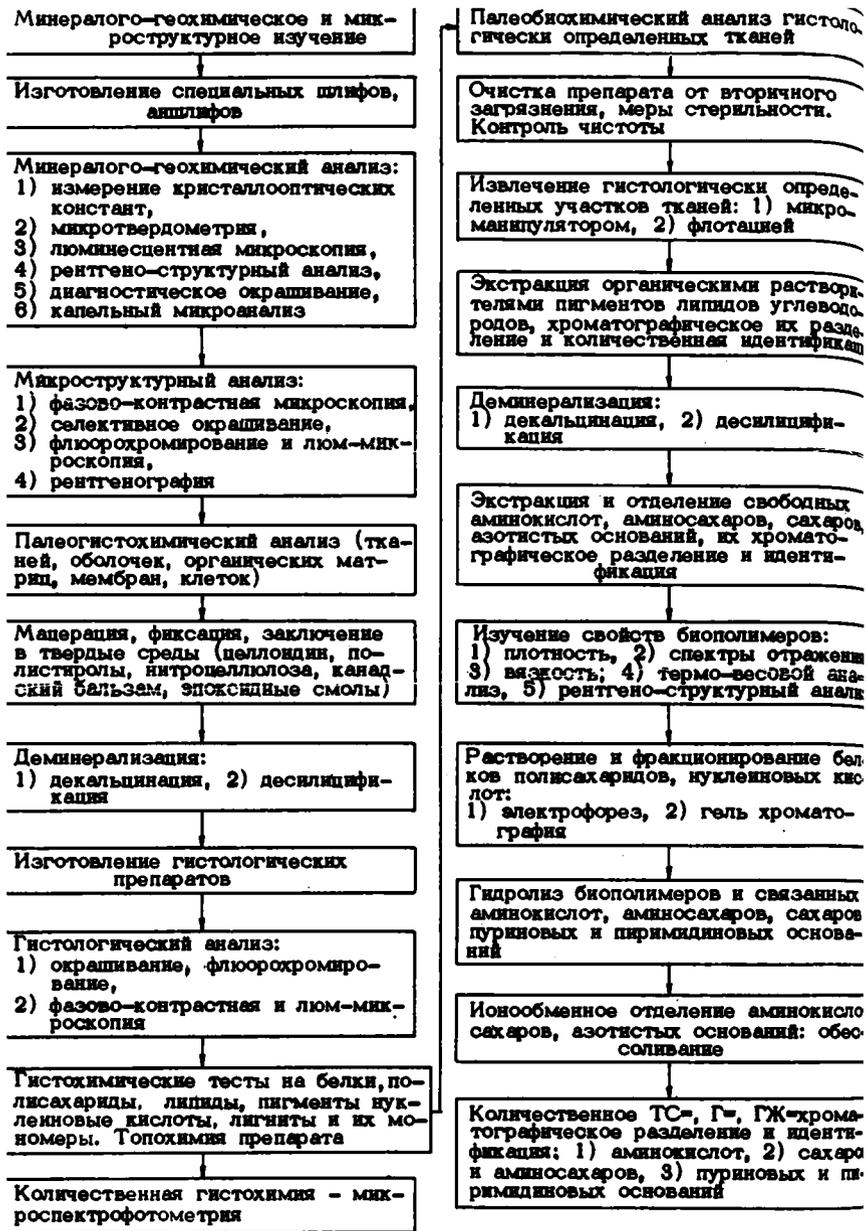


Рис. 6. Схема полного микроструктурного и биохимического изучения палеонтологических объектов.

По спектрам отражения проб или определенных участков палеонтологических препаратов, а также на основе количественной оценки других физических признаков, отбираются формы близкой сохранности, чтобы снизить влияние тафономического фактора при таксономических и экологических интерпретациях результатов анализа. На последующих этапах палеобиохимического анализа извлекаются ископаемые остатки пигментов, липидов, белков, углеводов и нуклеиновых кислот, проводится их электрофоретическое и гельфильтрационное разделение с идентификацией с помощью системы специфических тестов (табл. 2). После этого биополимеры и „связанные“ соединения гидролизуются в ампулах до мономерных составляющих, которые затем при помощи хроматографических методов разделяются и идентифицируются соответствующими тестами и количественно определяются на основе микроспектрофотометрии и микроспектрофлюориметрии. Схема основных этапов полного микроструктурного и палеобиохимического изучения палеонтологических объектов приведена на рис. 6. В зависимости от палеобиохимических целей и особенностей материала в каждом конкретном случае разрабатывается своя стратегия анализа. В тех случаях, когда необходим полный палеобиохимический анализ одного палеонтологического объекта, возможны также различные аналитические схемы, которые постоянно совершенствуются. Один из вариантов такой схемы полного палеобиохимического анализа одного палеонтологического образца, принятый в нашей лаборатории, изображен на рис. 7. В большинстве случаев в палеонтологических объектах, изучаемых палеобиохимией, биогенные соединения сохраняются в чрезвычайно низких концентрациях, измеряемых микрограммами (10^{-6} г) и нанограммами (10^{-9} г). Поэтому для их изучения используются ультрамикрoаналитические методы исследования. К числу наиболее тонких и универсальных методов, используемых палеобиохимией, относятся различные виды хроматографии — одного из самых совершенных микроаналитических методов нашего времени. Наиболее эффективным и универсальным, а в некоторых случаях единственно применимым методом комплексного изучения биогенных соединений палеонтологических остатков, является метод количественной тонкослойной хроматографии (КТСХ).

Метод тонкослойной хроматографии, предложенный в 1938 г. нашими соотечественниками Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер и разработанный Е. Шталем и другими (Шталь, 1965, 1962; Randegath, 1966; Ахрем, Кузнецова, 1964), в настоящее время является общепризнанным высокочувствительным микроаналитическим методом разделения и количественной идентификации микроколичеств веществ в многокомпонентных смесях с высокой точностью. Исследователями разных лабораторий мира разработано множество вариантов тонкослойной хроматографии для количественного разделения

разных классов соединений из природных и искусственных объектов для всевозможных целей.

Для палеобиохимических исследований палеонтологических объектов в нашей лаборатории были разработаны количественные микро- и ультрамикрoаналитические варианты тонкослойной хроматографии, которые позволяют с точностью 1-2% разделять и идентифицировать микро- и нанogramмовые количества (до $n \cdot 10^{-11}$ моля): аминокислот, сахаров, азотистых оснований, нуклеозидов, липидов и пигментов. Кроме того, для фракционирования ископаемых высокомолекулярных соединений - биополимеров - используется тонкослойный вариант гель-фильтрации на сефадексах. В частности, для фракционирования палеосклеропротенинов после их растворения (например, в LiBr, мочеvine, тиогликолевой кислоте) применяется тонкослойная гель-хроматография в наклонных камерах в сочетании с электрофорезом.

Хроматография в тонком слое является адсорбционной твердожидкостной хроматографией, представляющей собой сложный сорбционно-миграционный процесс во время которого раствор с разделяемыми веществами (подвижная фаза) протекает через тонкий слой сорбента (неподвижная фаза) в заданном направлении. При этом разделяемые компоненты подвижной фазы селективно удерживаются неподвижной фазой в соответствии с их свойствами. Во время протекания подвижной фазы через слой сорбента идет непрерывный равновесный процесс сорбции и десорбции. А поскольку разные вещества, растворенные в подвижной жидкой фазе, неодинаково удерживаются стационарной твердой фазой, то происходит их разделение в виде пятен или зон, пространственное положение которых специфично в идентичных условиях. Однако равновесие между сорбцией и десорбцией достигается не мгновенно, и поэтому происходит некоторая диффузия пятен, последние обычно более четки сверху и несколько размыты снизу, иногда с образованием „хвостов“. Существует и много других неблагоприятных для количественной тонкослойной хроматографии моментов, которые, однако, можно свести к минимуму с помощью динамической теории тонкослойной хроматографии, развитой в работах Э. Шталя и исследователей его школы (Бреннер, Нидервизер и др., 1965), Э. Шелларда (Шеллард, 1971) и в особенности в работах лаборатории (ИВС АН СССР) Б. Г. Беленького (Беленький, Нестеров, Ганкина, 1968; Беленький, 1972).

Методики количественной тонкослойной хроматографии для палеобиохимического анализа, разработанные в нашей лаборатории, основаны на соблюдении строго контролируемой стандартизации основных условий, определяющих в соответствии с теорией оптимальные результаты хроматографического процесса (Колесников, 1972). В качестве адсорбентов для приготовления тонкого слоя (100-200 мкм) используются силикагель, окись алюминия, окись магния, целлюлоза

и септадексы (для ТС-гель-хроматографии). Кроме того, в последнее время для ТС-хроматографии стали применяться равномернопористые (1-3 мк) полиамидные пленки (многокритного использования), изготавливаемые в лаборатории из капрона по методу Т.В.Венга (Wang, 1966).

Наилучшее разделение с наименьшей диффузией пятен достигается при использовании определенных узких фракций очищенного сорбента контролируемого качества (размер пор) и гранулометрического состава. В основном применяются фракции 15,12,7,5,3,2 и 1 мк. главным образом отечественных марок готовых сорбентов, хотя иногда сорбенты готовятся специальными стандартными методами в лаборатории (например, силикагель - из жидкого стекла Na_2SiO_3). В особых случаях используются специфически сформованные в присутствии эталонного набора разделяемых веществ силикагели с целью придания им повышенной избирательной адсорбционной способности по методу В.В.Патрикеева (Патрикеев, Шолин, 1964).

Фракционирование адсорбентов после их размельчения на вибрационном истирателе и в механических агатовых ступках проводится методом последовательной седиментации в системе сосудов (с H_2O или этанолом) на основе закона Стокса, описывающего скорость падения мелких частиц в неподвижной жидкой среде:

$$v = \frac{r^2 \cdot 2 (\bar{d}_1 - \bar{d}_2) \cdot g}{9 \eta},$$

где v - скорость падения частицы в см/сек.; r - радиус частицы в см; \bar{d}_1 - плотность частицы $г \cdot см^{-3}$; \bar{d}_2 - плотность жидкости в $г \cdot см^{-3}$; η - коэффициент вязкости жидкости, (динамическая вязкость) пауз; g - ускорение силы тяжести в $см/сек.^2$.

Толщина слоя сухого адсорбента (100-140 мк в аналитическом варианте и 150-200 мк для микропрепаративного разделения) на стеклянных пластинках (75x75 и 175x175 мм) и его качество (однородность, плотность) контролируются под микроскопом.

В некоторых случаях в ультрамикрoаналитических вариантах ТС-хроматографии используются специальные стеклянные пластинки 50x50 мм с тонкими алмазными бороздками вдоль фронта каждой точки старта. Пробы и метчики наносятся при помощи калиброванных капиллярных емкостей 1-2 мкл путем принудительного впрыскивания. Принимаются меры, исключающие возможность повреждения слоя сорбента при нанесении пробы. Наиболее удовлетворительные результаты для большинства изучаемых палеобиохимией веществ получаются при нанесении в одну точку старта 0,1-0,6 мкг смеси веществ. Обычно применяется многократное принудительное впрыскивание по 0,2-0,4 мкл пробы в каждый прием (при концентрации 0,6-0,8 мкг/мкл разделяемых веществ в растворителе). Для коли-

чественной идентификации разделяемых соединений на каждую пластинку наряду с анализируемыми пробами наносят оптимальное количество стандартных растворов соответствующих веществ определенной концентрации (метчиков). Наиболее удовлетворительные результаты получаются при такой концентрации исследуемого раствора, когда определенное вещество, находящееся в наиболее низкой концентрации, дает еще различимый эффект (пятно), а вещество наиболее высокой концентрации превосходит его по содержанию немногим более чем на порядок.

Пластинки с нанесенными пробами после высушивания в стандартных контролируемых условиях помещают для разделения в специальные хроматографические камеры. Результат хроматографического разделения, и в том числе значение R_f разделяемых веществ, в значительной мере определяется конструкцией и относительными размерами хроматографических камер. В нашей лаборатории используются хроматографические камеры собственной конструкции, основные параметры которых рассчитаны исходя из оптимальных условий хроматографического процесса, вытекающих из теории и практики ТС-хроматографии.

В основном используются три типа герметически закрывающихся камер с регулируемым объемом — для восходящего вертикального, восходящего наклонного и горизонтального разделения. Конструкция горизонтальной камеры предусматривает также вариант проточного горизонтального разделения, для чего финишный конец пластинки со слоем адсорбента может обнажаться на 10–15 мм и нагреваться до заданной температуры или обдуваться теплым воздухом. В этом случае камера работает по принципу БН-камеры, элюент, доходя до конца пластинки, испаряется с нее. Таким образом, происходит непрерывное поступление свежего элюента, а следовательно, фактический пробег его может во много раз превышать длину пластинки, что значительно улучшает степень разделения веществ с близкими R_f . Все камеры могут быть использованы как для одномерного, так и для двумерного хроматографического разделения. В случае необходимости более четкого разделения компонентов с близкими значениями R_f применяется проточное, повторное и ступенчатое хроматографирование в одной или разных системах растворителей. Перед каждым последующим повторным хроматографированием пластинку сушат и добавляют свежий элюент.

Предварительный расчет величины R_{fn} для n -го числа пропусков элюента производится по уравнению (Шталь, 1965):

$$R_{fn} = 1 - (1 - R_f)^n$$

Для вычисления максимального числа повторных пропусков n_{n2} с целью наилучшего разделения двух пятен с исходными значениями

R_{f1} и R_{f2} при однократном пропускании элюента используется уравнение (Bobbitt, 1963)

$$n_m = -1 / \ln \left(1 - \frac{R_{f1} - R_{f2}}{2} \right).$$

В случае, когда при использовании одной системы растворителей часть веществ не разделяется, применяется ступенчатое хроматографирование или повторное хроматографирование в разных элюентах. Обычно сначала проводят хроматографирование в системе, где делится максимальное число веществ данной смеси, а затем используются элюенты, в которых неразделившиеся вещества имеют достаточно различные значения R_f .

Для разделения аминокислот, сахаров, азотистых оснований, липидов и пигментов методами ТС-хроматографии применялись как стандартные разделительные системы, так и специально разработанные хроматографические системы. При этом использовались методы элюотропных рядов Э.Штала и сводки по растворителям в органической химии (Райхардт, 1973). Высушенные хроматограммы для проявления опрыскиваются в специальной камере соответствующим реактивом при помощи пульверизатора, соединенного с баллоном со сжатым газом (аргоном), дающим сильное равномерное распыление раствора в виде устойчивого тумана - аэрозоля. Основные параметры хроматограмм (R_f , размеры и относительное положение пятен) измеряются с большой точностью на компараторе ИЗА-2. Прежде всего определяется величина

$$R_f = \frac{R_{sp}}{R_{sf}},$$

где R_{sp} - расстояние от старта до центра пятна, R_{sf} - расстояние от старта до фронта (финиша). В ряде случаев необходимо идентифицировать анализируемые вещества с помощью специфических цветных реакций методом микроспектрофотометрии или флуорометрии непосредственно на хроматограммах. В большинстве случаев положение пятен веществ на ТС-хроматограммах более надежно определить по отношению к какому-либо из четких, надежно идентифицированных пятен анализируемой смеси, используя для этой цели значение $R_{st} = \frac{R_f}{R_{fs}}$, где R_{fs} - величина R_f для эталонного пятна (s).

Количественное определение разделившихся веществ производится *in situ*, т.е. путем изучения их в пятнах непосредственно на хроматограммах с помощью микроденситометрии, флуорометрии или микроспектрофотометрии. В случае денситометрии наряду с хроматограммами использовались и их фотокопии. Предварительная коли-

качественная оценка хроматограмм с точностью до 4–9% производится по измеренным на компораторе размерам пятен анализируемых веществ и стандарта.

В пределах концентраций (1–80 мкг), с которыми обычно имеет дело ТС-хроматография, действительна линейная зависимость (Purdy, Truter, 1962) между логарифмом количества вещества в пятне ($\lg k$) и корнем квадратным из площади пятна (\sqrt{S}):

$$(\mathcal{S})^{0.5} = n \lg k + \rho,$$

где n и ρ – постоянные величины, определяемые экспериментально калибровкой по стандартным растворам. Поскольку в общем случае хроматографические пятна имеют эллипсоидальную форму, то площадь их может быть вычислена по формуле

$$S = \pi \cdot x \cdot y,$$

где x и y – полуоси эллипса. Для каждой серии анализов строится калибровочный график зависимости $(\mathcal{S})^{0.5}$ от $\lg k$ для стандартных растворов заданной концентрации, из которого в дальнейшем по измеренной площади анализируемого пятна можно найти количество вещества в нем.

Количественное определение вещества в пятнах непосредственно на хроматограммах с помощью микроденситометра-флюориметра или микроспектрофотометра является одним из наиболее чувствительных (10^{-9} – 10^{-11} моля) и точных (1–3%) современных аналитических методов. Денситометрический метод количественного анализа хроматограмм основан на сравнении оптической плотности (интенсивности окраски) хроматографических пятен анализируемых веществ (J) и слоя чистого адсорбента (J_0). С этой целью хроматограмму сканируют на микроденситометре узким (точечным) лучом света и регистрируют фотоумножителем долю отраженного или проходящего светового потока. Поскольку окрашенные вещества поглощают свет преимущественно дополнительных цветов, то необходимо контролировать длины волн падающего света, используя монохроматический свет или соответствующие светофильтры. При денситометрическом методе изучаемые вещества должны быть переведены в видимую форму, что достигается либо действием специфических реагентов, либо мокрым сжиганием, например H_2SO_4 . Еще более совершенным методом качественного и количественного анализа хроматограмм *in situ* является микроспектрофотометрический метод, дающий возможность, помимо измерения оптической плотности в максимумах поглощения изучаемых веществ, снимать их спектры поглощения или флуоресценции. Вычисление количества вещества в хроматографических пятнах по денситометрическим и спектрофото-

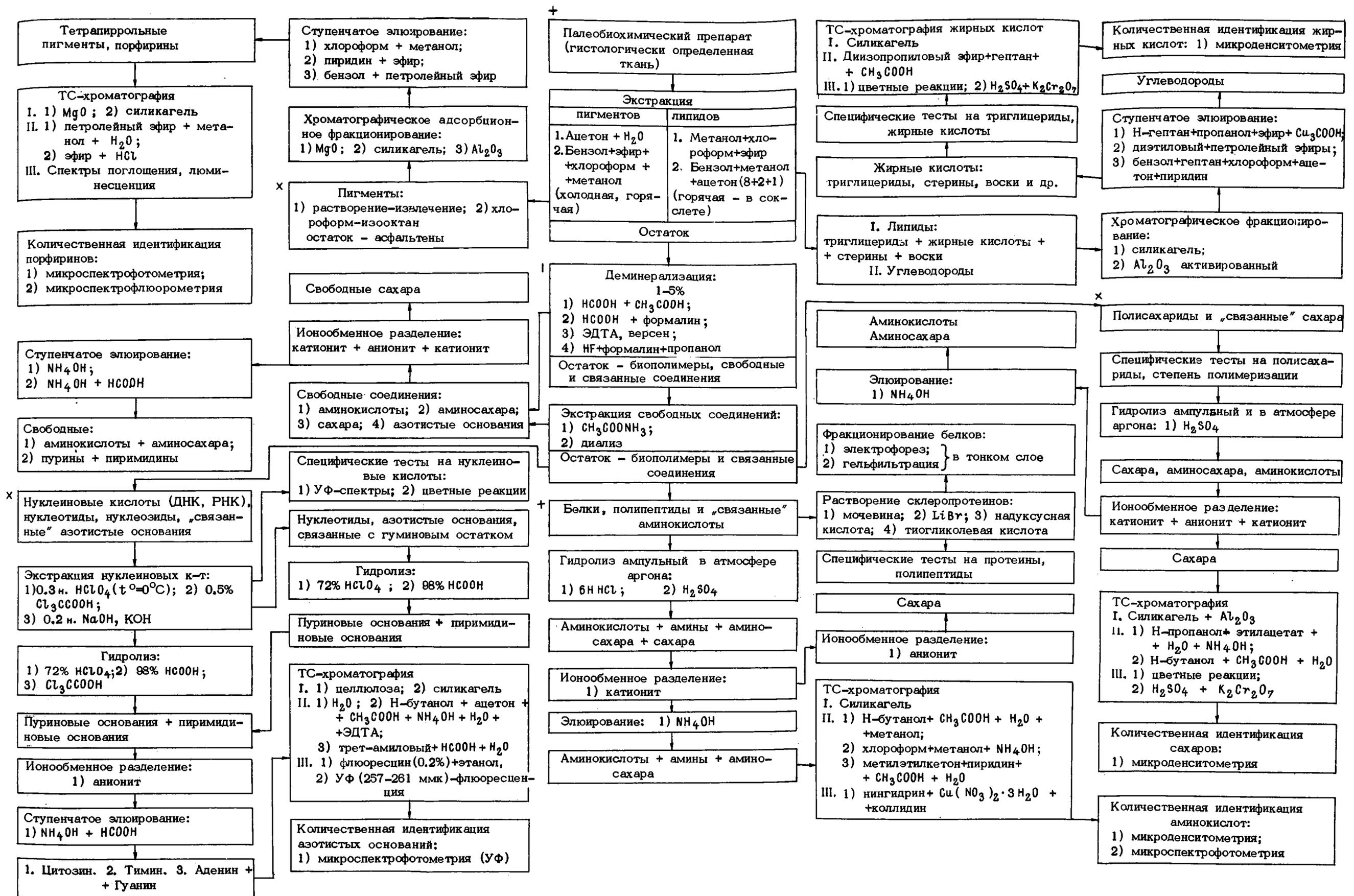


Рис. 7. Схема палеобиохимического анализа.

метрическим измерениям основывается на установленной закономерной связи между оптической плотностью пятна и количеством вещества в нем.

Наиболее универсальным и точным, особенно в случае пятен неправильной формы, является способ многократного параллельного сканирования хроматографических пятен точечным световым лучом в направлении движения элюента. При этом шаг сканирования не должен намного превышать 0,05 длины пятна. При таком способе сканирования наиболее точно устанавливается максимум оптической плотности, что особенно важно при расчетах концентрации, основанных на использовании этого параметра. При этом даже некоторое перекрытие пятен не мешает определению максимальной оптической плотности. Наиболее точные, но и наиболее трудоемкие расчеты концентрации вещества в пятне (k) могут производиться по формуле

$$k = A \sum_i S_i ,$$

где A — коэффициент, связанный с молекулярной экстинкцией вещества, рассеивающими свойствами тонкого слоя и шагом сканирования; S — площадь денситометрического пика при однократном сканировании. Этот способ используется нами в основном лишь для количественной оценки двумерных хроматограмм с пятнами неправильной формы. В случае одномерных хроматограмм с изометрическими (круглыми или эллиптическими) пятнами удобен, точен и достаточно надежен метод определения количества вещества в пятне, основанный на определении концентрации вещества в центре пятна двукординатным сканированием точечным световым зондом (Беленький, Нестеров, Ганкина, 1968).

Исходя из того, что распределение концентрации вещества в хроматографическом пятне эллиптической формы может быть описано двумерным уравнением Гаусса при условии соблюдения закона Ламберта-Бера (линейной связи между экстинкцией и концентрацией), устанавливается следующая зависимость, определяющая количество вещества в пятне (k):

$$k = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^h C(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz = 2\pi \cdot C_m \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y,$$

где C — суммарная концентрация вещества в адсорбционном слое; x, y, z — прямоугольные координаты, в которых рассматривается распределение вещества; C_m — концентрация в центре пятна; σ_x и σ_y — стандартные отклонения распределения по осям x и y , параметры, характеризующие степень размытия пятен в основных направлениях.

Практически в денситометрических методах вместо C_m измеряют экстинкцию (оптическую плотность) в максимуме пятна ($D_m = \lg \frac{J_0}{J}$), а из калибровочных опытов с заданным количеством вещества определяют молярную экстинкцию (молярный коэффициент погашения ε). В этом случае формула принимает вид:

$$k = \frac{2 \pi \cdot D_m \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}{\varepsilon}$$

Пользуясь приемом сравнения со стандартом (для которого концентрация задана, а хроматографирование проводилось в тех же условиях), можно определить количество (k) вещества в анализируемом пятне:

$$k = \frac{D_m \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y \cdot \varepsilon_s}{D_{m_s} \cdot \sigma_{x(s)} \cdot \sigma_{y(s)} \varepsilon}$$

где индексом s обозначены соответствующие параметры стандартного хроматографического пятна.

Зачастую для палеобиохимических целей достаточно установить относительное содержание компонентов в анализируемой пробе без определения их абсолютного содержания. В этом случае мы прибегаем к искусственному приему, основанному на измерении соотношений экстинкций в максимумах пятен пробы на одной хроматограмме. Результаты выражаются в процентах каждого компонента к сумме всех разделившихся компонентов анализируемой смеси. Для каждого хроматографического пятна данной пробы измеряется оптическая плотность в максимуме (D_m), определяется их сумма ($\sum_{i=1}^n D_{m_i}$) и вычисляется относительное процентное содержание веществ в анализируемых пробах ($D_m \%$) по формуле

$$D_m^1 \% = \frac{100 \% D_m^1}{\sum_{i=1}^n D_{m_i}}$$

Воспроизводимость наиболее точных вариантов рассмотренного метода количественной ТС-хроматографии можно характеризовать коэффициентом вариации (стандартным отклонением отдельных результатов в процентах от среднего) порядка 1-2% при максимальных индивидуальных отклонениях $\pm 2-4\%$. Используя средние результаты n - числа параллельных определений, можно ошибку снизить в $\frac{1}{\sqrt{n}}$ раз.

Метод количественной ТС-хроматографии наряду с другими хроматографическими методами широко используется для палеобиохимических исследований ископаемых остатков фанерозойских лимнических гидробионтов, а также для изучения других палеонтологических остатков, включая и наиболее древние из них с абсолютным возрастом до $2 \cdot 10^9$ лет (рис. 8). В частности, методами количественной тонкослойной хроматографии изучался состав аминокислот, аминосахаров, углеводов, азотистых оснований, жирных кислот и пигментов, гидролизатов и экстрактов ископаемых остатков фанерозойских лимнических моллюсков, филлопод, насекомых, яиц меловых динозавров, фанерозойских и докембрийских цианей и багряных водорослей.



Рис. 8. Тонкослойная хроматограмма аминокислот гидролиза палеопротеинов (ткани мантии и матрицы слоев раковин меловых тригонионидид).

Объем этой книги и ее основные задачи исключают возможность более подробного изложения методов палеобиохимического анализа. В последующих главах при рассмотрении различных аспектов палеобиохимических исследований в палеолимнологии будут по возможности освещены принципы различных методов, используемых для решения конкретных палеолимнологических задач.

Глава 5

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЭКСОСКЕЛЕТОВ МОЛЛЮСКОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМОВ - ОСНОВНЫХ ОБЪЕКТОВ ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИХ И МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ

1. Эволюция минерального состава и механизмов роста скелетов организмов

Опорные и покровные системы относятся к числу важнейших систем живых организмов, которые обеспечили им стабильность и специфичность их морфологии, защиту от вредных физических и химических воздействий, а также возможность движения. В течение обозримой при помощи современных методов истории развития земных организмов их опорные и покровные системы проделали гигантский путь от простых аморфных защитных минеральных чехлов бактерий до расчлененных эндоскелетов и покровов позвоночных с живой минерализованной костной тканью – органом, участвующим в обмене вещества.

Скелеты большинства организмов настоящего и прошлого построены из плохо растворимых в воде окислов или солей неорганических кислот в сочетании с органической матрицей и кутикулой (наружной мембраной). Среди окислов, участвующих в построении скелетов, ведущая роль принадлежит кремнезему ($SiO_2 \cdot n H_2O$), а из солей преобладают карбонаты и фосфаты кальция [$CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$], хотя встречаются и другие соли [$MgCO_3$; $CaMg(CO_3)_2$; $SrCO_3$; $BaSO_4$; $SrSO_4$; CaF_2]. В построении матриц и кутикул скелетов принимают участие преимущественно полисахариды, кислые мукополисахариды, хитины и склеропротейны.

По мере расширения и совершенствования функций опорных систем в процессе эволюции закономерно менялись структуры, минералогический и биохимический составы скелетных тканей. Эти эволюционные изменения прежде всего проявились в постепенном уменьшении роли кремнезема и полисахаридов в построении скелетов наряду с неуклонным возрастанием роли сначала карбонатов, а затем и фосфатов кальция совместно со склеропротейнами. В ходе эволюции увеличивалась доля органических веществ матрицы в скелетных тканях и усложнялась ее микроструктура, что вело к повышению прочности и устойчивости скелета против всевозможных агрессивных агентов среды.

Среди организмов со скелетом из кремнезема преобладают представители наиболее древних и примитивных групп (одноклеточных водорослей, простейших, губок). Уже защитный панцирь диатомовых имеет довольно сложное строение, в котором наряду с кремнеземом ($SiO_2 \cdot n \cdot H_2O$) участвуют органические компоненты и имеется наружная кутикула (мембрана) из пектина. Эволюция организмов со скелетом из кремнезема завершилась в основном на уровне кремневых губок. Однако кремнезем продолжает принимать то или иное участие в построении большинства организмов, включая и хордовых. Известны случаи, когда у отдельных представителей более высокоорганизованных групп встречается скелет из кремнезема. Так, раковина кальмара *Ommastrephas* sp. на 83% состоит из SiO_2 , а у моллюсков рода *Oncidium* имеются спикулы из кремнезема.

Организмы, скелеты которых построены преимущественно из карбоната кальция ($CaCO_3$), появились, по-видимому, одновременно с кремневыми, но в своем эволюционном развитии они продвинулись гораздо дальше последних. Известковые скелеты встречаются у шпаней, одноклеточных водорослей, простейших, губок, кишечнополостных, мшанок, брахиопод, моллюсков, членистоногих и иглокожих. Карбонат кальция в сочетании со склеропротейновой матрицей оказался настолько совершенным материалом для построения скелетов, что в ряде случаев стал необходимым и позвоночным для построения отолитов рыб, скорлупы яиц рептилий и птиц и как составная часть комплексных, преимущественно фосфатных, солей кальция костей. Наряду с кремневыми и карбонатными скелетами среди низших групп организмов встречаются отдельные представители, скелеты которых построены и из других нерастворимых солей. В частности, среди простейших встречаются представители с сульфатными скелетами. Например, скелеты некоторых радиаларий построены из целестина ($SrSO_4$), а в составе скелетов некоторых корненожек существенная роль принадлежит сульфату бария ($BaSO_4$).

Фосфаты кальция [$Ca_3(PO_4)_2$] в составе скелетов начинают появляться уже у кишечнополостных (у кораллов), а среди брахиопод, помимо групп с известковыми раковинами, встречаются груп-

пы с фосфатными раковинами (*Lingula anatina*). При этом у брахиопод фосфаты кальция раковины сочетаются преимущественно с коллагеноподобными протейнами, а у членистоногих фосфаты кальция расчлененного экзоскелета сочетаются, главным образом с хитином.

Все хордовые имеют уже расчлененный эндоскелет (хондральные кости, хрящ, зубы) и покровы (кожные кости – чешуя, панцирь и т.д.), состоящие из сложных комплексных солей, главным образом гидроксиапатита – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ – в сочетании преимущественно с коллагеном.

У одноклеточных и колониальных форм в построении минерального скелета участвуют все клетки. У более высокоорганизованных животных эти функции выполняют уже специализированные клетки: у губок – склеробласты, у моллюсков – эпителиальные клетки мантии, у членистоногих – клетки гиподермы, и, наконец, у позвоночных – остеобласты. В процессе эволюции менялся и характер роста скелетов. Так, у моллюсков и некоторых других беспозвоночных в течение всей жизни идет краевой прирост раковины, хотя темпы его и меняются. В случае же травм регенерация поврежденной раковины у них происходит с участием подвижных клеток – амебоцитов. У членистоногих рост расчлененного экзоскелета происходит с периодическими линьками, во время которых твердый скелет под действием ферментов гиподермы размягчается (частично растворяясь), а затем сбрасывается и нарастает новый, соответствующий увеличившимся размерам животного. Наиболее сложный механизм роста – у позвоночных, у которых различаются хондральные кости расчлененного эндоскелета и кожные кости покровов. Хондральные кости первоначально закладываются в виде хряща с последующим постепенным замещением костной тканью, в отличие от кожных костей, формирующихся изначально из костной ткани путем непрерывного краевого прироста (например, чешуя рыб). Рост хондральных костей происходит путем гармонического сочетания двух противоположных процессов – построения костной ткани остеобластами и резорбции (рассасывания) их остеокластами. Не исключено, что и у моллюсков в процессе роста раковин происходит частичная их резорбция, для того чтобы обеспечить более точное соответствие раковины новому объему взрослого тела моллюска. По мере роста погребенные в костной ткани остеобласты, превращаясь в остеоциты, продолжают жить, поддерживая ее структуру. Эндоскелеты и покровы рыб, рептилий и амфибий растут в течение всей их жизни, в то время как у млекопитающих и птиц эндоскелет перестает расти после окостенения эпифизальных пластин хондральных костей.

Учитывая рассмотренные особенности роста скелетов различных групп организмов, можно по ископаемым остаткам их скелетов

определить возраст животного и колебания экологических условий в период его жизни. В континентальных водах настоящего и прошлого встречены представители почти всех типов организмов животного и растительного царств (за исключением плеченогих, иглокожих, полухордовых и некоторых других исключительно морских организмов).

Специфика роста раковин моллюсков – непрерывный ежедневный краевой прирост в течение всей жизни. Оптимальная величина и повсеместная встречаемость делает эту группу уникальным объектом для палеоэкологических и геохронологических исследований. Особенности микроструктур, минералогии, биохимии и механизмов роста раковин пресноводных моллюсков, которые нами широко используются при палеолимнологических исследованиях, требуют более подробного и специального рассмотрения, чему и посвящены последующие разделы этой главы.

2. Микростроение экзоскелетов лимнических моллюсков

Внешняя морфология экзоскелетов моллюсков отличается исключительно большим разнообразием, связанным с таксономической принадлежностью и особенностями среды обитания. При этом лимнические двустворчатые моллюски не так уж значительно уступают в этом отношении морским формам (рис. 9). Существует определенная коррелятивная связь между анатомией мягкого тела моллюска и морфологией его экзоскелета. При этом наибольший объем информации заключен в особенностях морфологии внутренней поверхности раковины, к которой тело моллюска примыкает непосредственно (рис. 10, 11):

Вопреки распространенному мнению среди современных и ископаемых пресноводных двустворчатых моллюсков наряду с гладкими встречаются формы с довольно сложно и разнообразно скульптурированными раковинами, которые нетрудно спутать с морскими. При этом можно различать следующие основные типы скульптур раковины: концентрический, радиальный, ячеистый, диварикатный, пликативный и бугорчатый.

Среди пресноводных бивальвий с гладкой раковиной встречаются формы, для которых характерно наличие макушечной скульптуры, представленной складками, морщинками, бугорками, вздутиями, различным образом расположенными. Нужно подчеркнуть, что для пресноводных *Bivalvia* ребристость вообще не характерна и, вероятно, является реликтом, унаследованным от морских ребристых предков. С течением времени в пресных водах происходит постепенная редукция ребер. Различные степени редукции мы и наблюда-

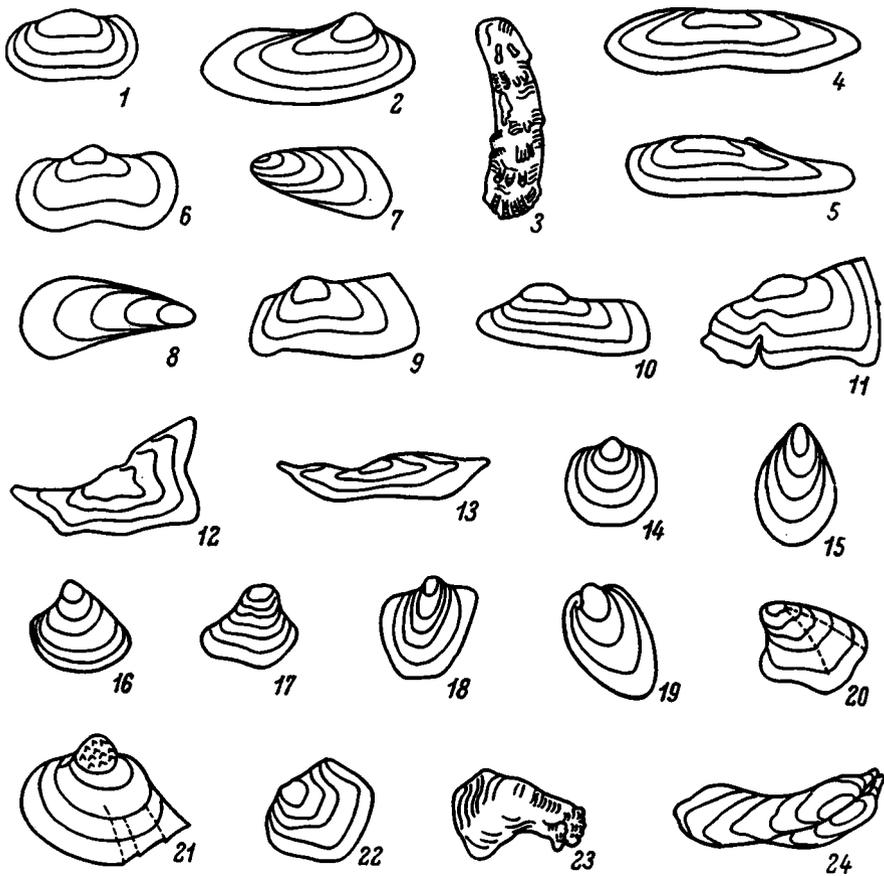


Рис. 9. Очертания раковин некоторых пресноводных двустворчатых моллюсков.

1 - Arguniella; 2 - Nodularia; 3 - Etheria; 4, 5 - Lanceolaria; 6 - Margaritanopsis; 7 - Najadites; 8 - Dreissena; 9, 10 - Trapezoidens; 11 - Bartlettia; 12 - Hyriopsis; 13 - Arconaia; 14 - Sphaerium; 15 - Unio bielzi Czek.; 16 - Limnocyrena; 17 - Corbula; 18 - Unio oroptheticus Wh.; 19 - Physunio; 20 - Mrassiella; 21 - Unio proavitus W.; 22 - Unio holensianus W.; 23 - Physunio; 24 - Bartlettia.

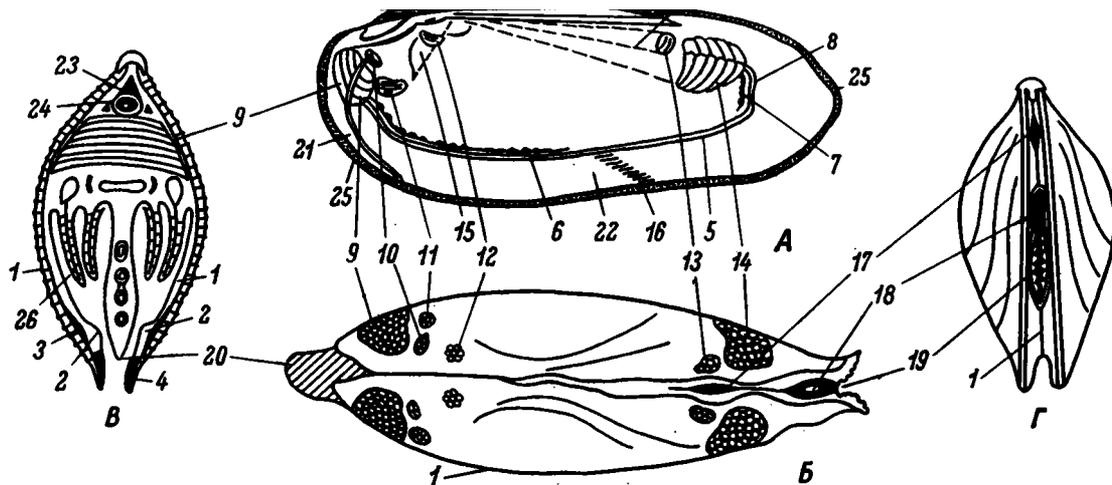


Рис. 10. Внутренняя поверхность раковины и наружная поверхность мягкого тела пресноводного моллюска Unionidae.

А - внутренняя поверхность правой створки раковины; Б - моллюск без раковины (вид сверху); В - комбинированный поперечный разрез моллюска с раковиной; Г - вид моллюска с раковины сзади. 1 - мантия; 2 - мантийный калус; 3 - мантийная мышца; 4 - внутренний ретрактора сифонов; 5 - мантийная линия; 6 - отпечатки мантийных мускулов, 7 - отпечаток ретрактора сифонов; 8 - мантийный синус; 9 - передний аддуктор и его отпечаток; 10 - передний ретрактор ноги и его отпечаток; 11 - передний протрактор ноги и его отпечаток; 12 - верхушечный мускул (перикардия) и его отпечаток; 13 - задний ретрактор ноги и его отпечаток, 14 - задний аддуктор и его отпечаток; 15 - мускульные трассы; 16 - задний край гурморального калуса (совпадает с линией погружения); 17 - спинное мантийное отверстие; 18 - выводящий (анальный) сифон; 19 - вводящий сифон; 20 - нога; 21 - педальная борозда; 22 - маргинальный калус; 23 - спинной мантийный канал; 24 - прямая кишка; 25 - зона роста остракума; 26 - жабры.

даем у пресноводных двустворок. Например, у некоторых меловых тригоноидид редукция радиальных и диварикатных ребер достигла степени краевой зазубренности (гофрировки).

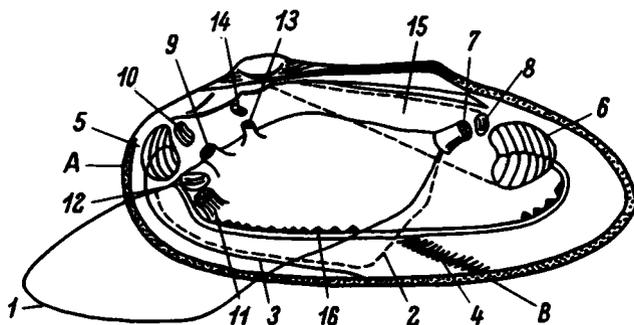


Рис. 11. Внутренняя поверхность раковины и pedalная мускулатура пресноводной двустворки.

АВ — линия погружения моллюска в грунт (горизонтальная): 1 — нога (выдвинутая); 2 — граница ноги в убранном положении; 3 — pedalная борозда; 4 — задний край гумерального калуса; 5 — отпечаток переднего аддуктора; 6 — отпечаток заднего аддуктора; 7 — задний pedalный ретрактор; 8 — отпечаток заднего pedalного ретрактора; 9 — передний pedalный ретрактор; 10 — отпечаток переднего pedalного ретрактора; 11 — передний pedalный протрактор; 12 — отпечаток переднего pedalного протрактора; 13 — передний pedalный элеватор (малые ретракторы); 14 — отпечаток переднего pedalного элеватора; 15 — мускульная трасса задних мускульных отпечатков; 16 — мантийная линия.

Исходным типом развития всех известных скульптур двустворок, вероятно, является концентрический тип, который в свою очередь развился из концентрических полос роста. Макушечная скульптура пресноводных двустворок является не новообразованием, а результатом редукции полной диварикатно-ребристой скульптуры морских предков. Это явление, выражающееся в проявлении скульптуры лишь на ранних стадиях развития раковины, можно рассматривать как онтогенетическую деградацию скульптуры. Развитие всех

типов диварикатных скульптур пресноводных двустворок, в том числе и макушечных диварикатных скульптур, можно представить как результат частичной деградации исходной диварикатной решетчатой скульптуры (рис. 12).

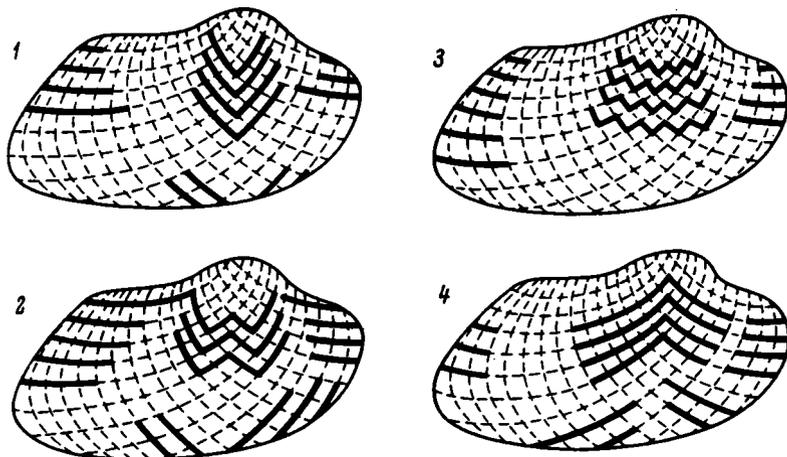


Рис. 12. Схема предполагаемого развития диварикатных скульптур у некоторых пресноводных *Bivalvia*.

1 - V-образная скульптура, 2 - W-образная скульптура, 3 - W-образно-зубчатая скульптура, 4 - λ-образная скульптура.

Известны случаи, когда у разных видов лимнических моллюсков близкие по внешней морфологии скульптуры построены из различных структурных элементов. Поэтому, помимо изучения внешней морфологии скульптуры, необходимо обращать внимание и на ее структуру.

В зависимости от способов образования и связанных с ними структурных особенностей можно вслед за Оберлингом (Oberling, 1964) различать следующие основные виды ребристости: 1) неналоженную ребристость (результат складчатых деформаций краев мантии); 2) наложенную ребристость, при которой ребра наложены на поверхность раковины (образуется при медленном краевом приросте раковины); 3) сложную ребристость, представляющую собой сочетание двух предыдущих скульптур.

Экспериментально гистохимическими методами доказано, что экзоскелеты всех известных *Bivalvia*, в том числе и пресноводных, являются продуктом секреции эпителиальных клеток различных частей мантии материнских моллюсков (Beedham, 1958). В за-

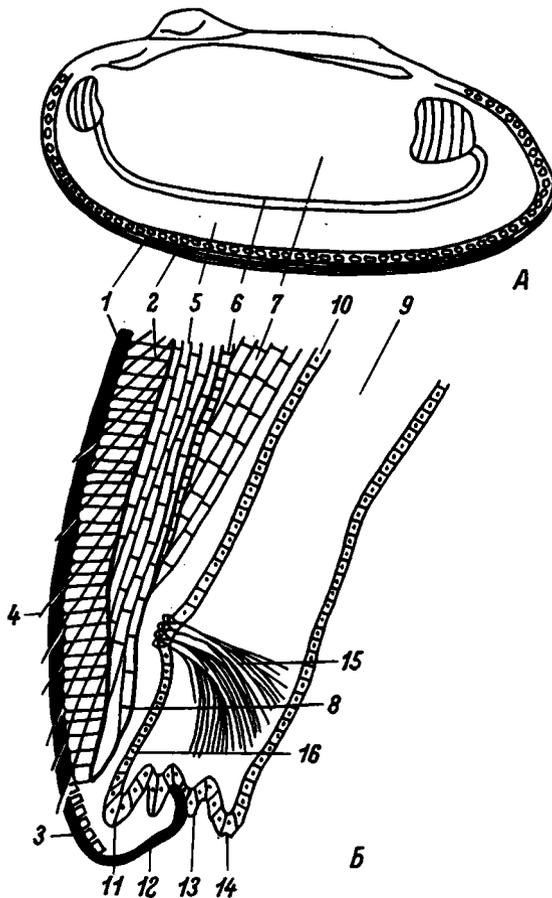


Рис. 13. Схема строения раковины пресноводного двустворчатого моллюска (униониды).

А - внутренняя поверхность правой створки; Б - радиальное сечение через край раковины и мантии; 1 - периостракум; 2 - эктоостракум (призматический); 3 - зона роста эктоостракума; 4 - линии роста раковины; 5 - мезостракум; 6 - паллиальный миостракум; 7 - эндоостракум; 8 - маргинальный калус; 9 - мантия; 10 - наружный однослойный эпителий мантии; 11 - наружная (внешняя) складка нижнего края мантии, выделяющая эктоостракум; 12 - бороздка с краевым валиком между внешней и средней складками нижнего края мантии, выделяющая периостракум; 13 - средняя складка нижнего края мантии; 14 - внутренняя складка мантии; 15 - мантийные мускулы, след прикрепления которых к раковине выражен мантийной линией; 16 - эпителий наружной поверхности мантийного калуса.

стракум; 13 - средняя складка нижнего края мантии; 14 - внутренняя складка мантии; 15 - мантийные мускулы, след прикрепления которых к раковине выражен мантийной линией; 16 - эпителий наружной поверхности мантийного калуса.

в зависимости от того, какие участки мантии принимали основное участие в формировании экзоскелета, в пределах его можно различать следующие основные части: раковину, миостракум и лигаментум (рис. 13). Введение широко известного термина „экзоскелет“ для обозначения всего наружного твердого скелета моллюсков нам представляется наиболее удобным, поскольку это дает возможность использовать привычный термин „раковина“ в более узком и точном значении. А это исключает необходимость вводить новые термины.

как например „паллиостракум“, (Oberling, 1964) для обозначения собственно раковины.

Раковина двустворчатых представляет собой основную часть экзоскелета, служащую для защиты мягкого тела моллюска. Она состоит из двух створок, каждая из которых растет приблизительно по логарифмической спирали. В формировании раковины принимают участие эпителиальные клетки всей наружной поверхности мантии, включая складки мантийного края.

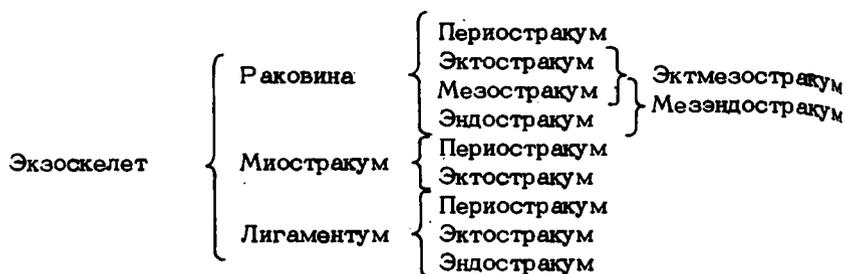
Миостракумом называют часть экзоскелета, служащую для укрепления раковины в местах присоединения к ней мышц. Секретируется он эпителиальными клетками мантии, расположенными между мышечными волокнами в местах контакта их с раковинной. Наконец, пигмент, являясь частью экзоскелета, представляет собой механизм соединения створок раковины на дорзальном крае, и одновременно раскрывания их в постоянном направлении. Продуцируется он клетками эпителия мантии в районе истмуса (мантийной перемычки).

Каждая из рассмотренных частей экзоскелета бивальвий состоит из нескольких слоев. В зависимости от относительного положения, обусловленного местонахождением секретирующих участков мантии, различают (Oberling, 1964) следующие основные слои экзоскелетов моллюсков: периостракум, эктоостракум, мезостракум и эндоостракум. В раковине обычно развиты все четыре этих слоя (рис. 13).

Периостракум раковины представляет собой тонкий наружный эпидермальный конхиолиновый безызвестковый слой, с которого начинается рост раковины. Вещество его секретируется эпителиальными клетками периостракумной борозды, расположенной между внешней и средней складками нижнего края мантии (рис. 13). Эктоостракум раковины – первый обызвествленный слой, слагающий наружную часть раковины, включая ее края. Мезостракум – средний известковый слой, слагающий внутреннюю часть раковины и облегающийся на внутренней ее поверхности, ниже мантийной линии, образуя маргинальный калус. Наконец, эндоостракум является самым нижним известковым слоем раковины, выходящим на внутренней поверхности ее выше мантийной линии. Мезостракум и эндоостракум раковины разделяются между собой тонким сложным известковым слоем – паллиальным миоостракумом, выходящим на внутренней поверхности раковины в виде мантийной линии. Таким образом, основные слои раковины выходят последовательно в виде концентрических полос на ее внутренней поверхности (рис. 13).

Отклонение от рассмотренной схемы строения раковины, как правило, вызывается объединением двух или даже трех известковых слоев. Трехслойность (считая периостракум) раковины обычно результат объединения двух верхних или двух нижних известковых слоев, двуслойность – всех трех. Для наглядности вышеизложенная

схема строения экзоскелетов бивальвий может быть представлена в нижеследующем виде.



В соответствии с местом образования различают палиальные и аддукторный миостракумы и миостракумы педальных ретракторов и протракторов. В большинстве случаев они состоят из двух слоев конхиолинового периостракума и известкового эктостракума. Лигамент пресноводных бивальвий обычно трехслойный, состоящий из периостракума, эктостракума (конхилиума) и эндостракума (резилума).

Толщина всех основных слоев раковины в разных частях ее бывает различной, что также генетически обусловлено: соотношения мощностей слоев в разных частях раковины связано с таксономической ее принадлежностью. Обычно толщина эктостракума и мезостракума раковин бывает большей у вентрального и меньшей у дорзального краев, хотя встречаются и другие соотношения. Эндостракумы, напротив, чаще бывают более мощными у дорзального края. При этом следует учитывать, что соотношение мезостракума и эндостракума в раковинах зависит от относительного положения мантийной линии, от степени ее удаления от вентрального края.

Описанный выше общий четырехслойный структурный план строения экзоскелетов бивальвий свойствен не только всем представителям этого, но и многим другим классам типа *Mollusca*, в частности гастроподам, цефалоподам и скафоподам. Однако структура каждого из основных слоев раковины и других частей экзоскелета бивальвий в пределах этого класса отличается необыкновенным таксономически специфичным разнообразием. Число различных типов структур слоев, наблюдаемых в экзоскелетах бивальвий, по мере изучения современных и ископаемых форм и совершенствования методов их исследования все растет. Если еще учесть, что наряду с чрезвычайным разнообразием микроструктур каждого из основных слоев экзоскелеты в целом представляют собой различные их комбинации, то число структурных типов раковин моллюсков, с которым приходится реально иметь дело, многократно возрастет. Все основные микроструктурные типы экзоскелетов, известные у бивальвий

вообще, были встречены также и у современных или ископаемых пресноводных представителей этого класса.

Все многообразие микроструктур, свойственных различным слоям экзоскелетов моллюсков, можно свести к четырем основным типам: призматическому, пластинчатому, перекрешенно-пластинчатому и гомогенному. В пределах каждого из этих типов может быть выделен целый ряд подтипов и разновидностей. Так, в призматическом типе микроструктур можно выделить волокнистый, игольчатый, простой призматический, сложный призматический и составной призматический подтипы микроструктур. В пластинчатом типе можно различать перламутровый, простой пластинчатый и листоватый подтипы микроструктур. Наконец, перекрешенно-пластинчатый тип можно подразделить на простой перекрешенно-пластинчатый и сложный перекрешенно-пластинчатый подтипы структур. Кроме того, в раковинках многих бивальвий, в том числе и пресноводных, например у *Musculium lacustris* (Mutvei, 1964), отмечаются каналовые структуры. Эти структуры представляют собой трубчатые образования (диаметром 0,1–1,5 мм), пронизывающие эндостракум или мезэндостракум вблизи паллиальной линии; в которые входят эпителиальные сосочки мантии. Экспериментальными исследованиями последних лет показано, что эти каналы служат для более прочного присоединения мантии к внутренней поверхности раковины, так как сдвиг мантии с паллиальной линии обычно для моллюска ведет к летальному исходу.

Как это теперь установлено со всей определенностью для современных и ископаемых форм, все слои основных частей экзоскелетов бивальвий могут обладать всеми перечисленными типами микроструктур и их комбинациями. Так, эктостракумы основных частей экзоскелетов бивальвий (раковин, миоостракумов и лигамента) могут быть призматическими, игольчатыми, волокнистыми, пластинчатыми, листоватыми, перекрешенно-пластинчатыми, гранулированными и гомогенными. Мезостракум раковин может быть перламутровым, пластинчатым, листоватым, перекрешенно-пластинчатым и призматическим. Наконец, эндостракум бывает перламутровым, пластинчатым, листоватым, перекрешенно-пластинчатым и призматическим. К тому же в пределах каждого слоя могут встречаться прослойки различных микроструктур в разных сочетаниях и соотношениях. Поскольку эта особенность строения раковин *Bivalvia* была установлена не сразу, то до последнего времени трудно было разработать удовлетворительную научную терминологию и классификацию их микроструктур. Так как микроструктуры аналогичных слоев у разных представителей бивальвий бывают весьма различными, а разные слои структурно довольно сходными, то традиционное по-слойное описание микроструктур неминуемо привело бы ко многим повторениям. Поэтому ниже мы сначала рассмотрим строение органического эпидермального слоя — периостракума всех частей эк-

зоскелета, затем остановимся на микроструктурах основных известковых слоев (экт-, мез- и эндостракумов) и закончим описание строения лигамента.

Периостракум – внешний органический эпидермальный слой, обычно в виде тонкой эластичной нередко многослойной пленки покрывает раковину снаружи. Выделяется он узкими цилиндрическими клетками периостракумной борозды, расположенной на мантийном каллусе между внешней и средней его складками (рис. 13). По мере выделения он затвердевает, но никогда не обызвествляется, что определяется особенностями его биохимического состава. Рост раковины во всех случаях начинается с образования периостракума, на котором затем уже, как на субстрате, идет нуклеобразование и последующий рост кристаллов карбонатов кальция нижележащего известковистого слоя – эктостракума. У многих пресноводных современных и ископаемых *Bivalvia* удается наблюдать в нижней части их периостракумов округлые или полигональные сферулы, представляющие собой различные стадии начального роста призм эктостракума (табл. I, 1, 2). Периостракум непосредственно связан и служит опорой для органической матрицы нижележащего слоя. Как правило, периостракум пресноводных *Bivalvia* окрашен в коричневый, желтый и зеленый цвета различных оттенков и интенсивности.

Конхиолин, из которого построен периостракум, представляет собой очень стойкий склеропроtein. Он нерастворим в водных растворах солей, в слабых кислотах и в слабых щелочах и поэтому способен нести защитные функции, предотвращая коррозию нижележащих известковых слоев раковин в кислых водах. Периостракумы раковин лимнических бивальвий бывают двуслойными, трехслойными и многослойными. Причем у разных видов периостракумы различаются по числу, структуре, окраске и относительной толщине слоев (табл. I, 2, 3, 5).

Относительная толщина и некоторые особенности строения периостракума являются функциями экологических условий. В кислой среде, как правило, он значительно толще, так как служит для защиты от коррозионного воздействия кислот на известковую раковину. При этом в кислой среде одновременно с утолщением периостракума утолщаются и конхиолиновые пленки эктостракума, что защищает раковину в случае повреждения периостракума. Вот почему у пресноводных *Bivalvia*, живущих в кислых континентальных водах, периостракум обычно более развит, чем у морских форм. В некоторых случаях при недостатке в воде континентальных водоемов иона кальция (Ca^{++}) могут образовываться раковины, состоящие в основном из конхиолина (например, *Unio complanatus*).

В отличие от периостракума морских *Bivalvia*, который по утверждению ряда исследователей (Florkin, 1963, 1965), в ископаемом состоянии сохраняется очень редко, у пресноводных форм

сохранность его в ископаемом состоянии явление обычное (Колесников, 1970). В определенных тафономических условиях периостракум у пресноводных *Bivalvia* хорошо сохраняется даже в случае полного растворения известковых слоев (например, у юрских *Ferganoconcha*, *Tutuella*, *Sibiriconcha*, *Arguniella*, *Limnocyrena*).

Периостракум лигамента мало отличается от периостракума раковины, так как обычно представляет собой его продолжение. Иную картину мы наблюдаем у периостракума миоостракумов, которые, как правило, тоньше периостракумов раковин и нередко отличаются от них другими особенностями строения, например соотношениями разных слоев.

Призматические структуры у бивальвий обычно слагают эктоостракумы раковин и миоостракумы, а также резилум лигамента. Поэтому эктоостракум раньше отождествляли с призматическим слоем. Однако, как стало известно в последнее время, призматические структуры у некоторых бивальвий встречаются и в мезоостракуме и даже в эндоостракуме раковин. В пределах призматического типа структур различают волокнистую (фибрилярную), иголецатую, простую призматическую, сложную призматическую и составную призматическую структуры. Наиболее примитивная, волокнистая структура состоит из хаотически ориентированных волокон (очень удлиненных призм) карбоната кальция и микроскопически распознается по беспорядочной ориентировке оптических осей. Игольчатая структура состоит из единообразно ориентированных иголецатых кристаллов карбоната кальция и, возможно, является более поздней модификацией волокнистой структуры.

Призматическая структура представлена тесно сближенными арагонитовыми или кальцитовыми полигональными призмами, разделенными органической матрицей. При этом простая призматическая структура состоит из элементарных призм, ориентированных обычно почти перпендикулярно к поверхности раковины и представляющих отдельные кристаллографические единицы. Оптические оси этих призм могут иметь правильную (в случае совпадения оптических осей и осей призм), наклонную или случайную (хаотическую) ориентировку. Это распознается под микроскопом по характеру погасания призм в поляризованном свете. В случае совпадения осей призмы погасают одновременно. Кроме того, элементарные призмы, слагающие простые призматические структуры, у разных видов бивальвий различаются по форме, строению и относительным размерам. У разных форм призмы имеют различное удлинение и форму поперечного сечения.

В соответствии со степенью удлиненности призмы бывают всех видов — от иголецатых до табличчатых. В поперечном сечении призмы бывают гексагональными, неправильными пяти- и четырехугольными и, наконец, неправильными полигональными. В горизон-

тальном срезе призматическая структура имеет вид сотовой структуры. Каждая призма отделена от соседних тонкими (0.1–10 мк) конхиолиновыми стенками. Обычно стенки каждых трех соседних призм сходятся в одной точке, образуя углы друг с другом приблизительно в 120° каждый. В верхней части эктостракума межпризменные конхиолиновые стенки смыкаются с периостракумом. Элементарные призмы, составляющие призматические структуры экзоскелетов бивальвий, бывают арагонитовыми или кальцитовыми, мало различаясь при этом по общей форме. Ультрамикроскопическое изучение выявило все же в них некоторые структурные отличия. Так, арагонитовые призмы имеют как поперечную, так и продольную, слегка расходящуюся бороздчатость, в то время как кальцитовые призмы характеризуются лишь поперечной бороздчатостью, а в редких случаях наличием продольной бороздчатости, последняя бывает только параллельной. Как выяснилось на электронномикроскопическом уровне, элементарные призмы, по крайней мере в некоторых случаях, построены из неправильных чешуеподобных кристаллов карбоната кальция, имеющих размеры, исчисляемые долями микрона.

Простая призматическая структура наиболее хорошо выражена в эктостракуме паллиального миостракума многих современных и ископаемых унионид и маргаритоферид (табл. 1, 8–9).

Сложная призматическая структура весьма широко распространена в экзоскелетах бивальвий и известна в минерализованных образованиях не только у многих беспозвоночных, но также у ряда высокоорганизованных позвоночных. В частности, сложные призматические структуры были встречены в скорлупе яиц меловых динозавров Гоби, где им принадлежит ведущая роль (Колесников, Сочава 1972). Каждая сложная призма такой структуры состоит из нескольких блоков или элементарных призм, заметно различающихся по кристаллографической ориентировке в зависимости от их местоположения. При этом в радиальном сечении элементарные блоки каждой сложной призмы во многих случаях слегка (под очень малыми углами) расходятся вверх от начальных точек роста. В средних частях сложных призм удлинение элементарных блоков и направление их оптических осей почти совпадают с общим удлинением сложных призм. В боковых же частях они слегка наклонены в стороны от середины. Поэтому в радиальном сечении в поляризованном свете под микроскопом разные части сложной призмы погасают неравномерно.

Аналогичная картина наблюдается и в тангенциальном срезе. В центральных частях поперечного сечения оптические оси элементарных блоков совпадают с главным направлением сложных призм, а по мере смещения к краям все больше от него отклоняются. Поэтому в тангенциальном сечении призм при скрещенных николях под микроскопом коноскопическая фигура в виде черного креста

наблюдается лишь в центральных частях сложных призм. Каждая сложная призма отделяется от соседних конхиолиновыми пленками, т.е. сложные призмы заключены в конхиолиновые чехлы. Кроме того, конхиолиновые пленки, фиксирующие остановки роста, пересекают сложные призмы в поперечном направлении. Этот тип структуры развит в эктостракуме раковин большинства современных и ископаемых устриц (табл. II, 7, 8).

Составная призматическая структура – наиболее сложная из всех известных призматических структур. В самом простом случае составная призма первого порядка состоит из призм второго порядка, которые могут быть простыми и сложными. В соответствии с этим можно различать простые и сложные составные призматические структуры (табл. II, 1–10). В более сложном случае составная призма первого порядка бывает построена из призм двух–трех и более порядков. При этом ориентировки призм разного порядка могут не совпадать. Так, например, призмы первого порядка могут быть перпендикулярны к поверхности раковины, а призмы второго порядка параллельны ей или наклонены к ней под разными углами.

Призмы всех порядков составной призматической структуры заключены в конхиолиновые чехлы. Сложной составной призматической структурой обладают, например, эктостракумы раковин меловых лимнических *Sainshandia*. Пластинчатые структуры встречаются почти у всех бивальвий и обычно составляют основную по объему часть их раковины. В большинстве случаев они слагают мезо- и эндостракумы, но встречаются также и в эктостракумах раковин.

Как это следует из названия, пластинчатые структуры построены из тончайших пластинок карбоната кальция, ориентированных более или менее параллельно плоскостям нарастания раковины. Пластины эти скреплены между собой органической конхиолиновой матрицей. Форма, относительная величина и ориентировка элементарных пластинок относительно друг друга, а также ориентировка их оптических осей у моллюсков сильно варьируют в зависимости от таксономии, местоположения в раковине и стадии роста. Это обусловило большое разнообразие существующих у бивальвий пластинчатых структур (табл. III, 1–9).

По форме и относительному расположению элементарных пластинок в пределах пластинчатого типа структур можно различать две основные структуры – перламутровую и листоватую. Перламутровая структура свойственна типу *Mollusca* и в экзоскелетах других беспозвоночных пока не встречена. В построении перламутровых структур принимают участие более или менее правильные гексагональные таблитчатые призмы арагонита с горизонтальными поверхностями, отвечающими базопинаконду $\{001\}$, и боковыми гранями $\{010\}$ и $\{110\}$, примыкающими друг к другу (рис. 14а,б). В слу-

чае преобладающего развития грани $\{110\}$ таблички приобретают ромбическую форму. Элементарные таблички (толщиной порядка 0,5–2,0 мк) группируются в более или менее параллельные элементарные слои, разделенные тонкими конхиолиновыми пленками. В этих слоях элементарные таблички располагаются, как правило, почти параллельно плоскостям нарастания раковины. Каждая элементарная арагонитовая табличка перламутровых структур обычно построена из небольших блоков, скрепленных конхиолиновой матрицей. Таким образом, в перламутровых структурах установлено (Watabe,

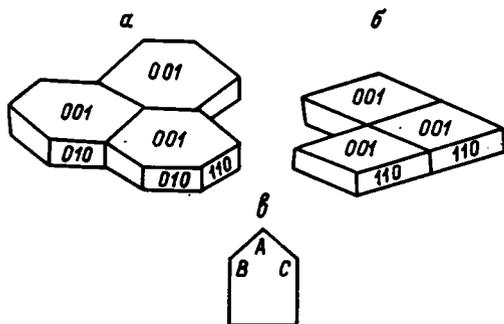


Рис. 14. Схематическое изображение элементарных пластинок CaCO_3 пластинчатых структур моллюсков.

а – гексагональная табличка арагонита перламутровой структуры; б – ромбическая арагонитовая табличка перламутровой структуры; в – удлиненная кальцитовая пластинка листоватой структуры.

1965; Taylor et al., 1968) существование как межслойной, так и внутритабличчатой конхиолиновых матриц толщиной порядка 0,1–1,0 мк, построенных в свою очередь из волокон 100–200 Å в диаметре. Наличие межслойной и внутритабличчатой конхиолиновых матриц является существенной защитой кристаллов карбоната кальция перламутровых структур от растворения в кислой среде.

В зависимости от относительных ориентировок элементарных табличек арагонита в соседних элементарных слоях можно различать два крайних вида перламутровых структур – слоистую и столбчатую. В слоистом перламутре элементарные таблички арагонита собраны в более или менее правильные параллельные слои и имеют в радиальном сечении вид кирпичной кладки. Известно большое количество разновидностей слоистого перламутра у пресноводных бивальвий. Столбчатый перламутр характеризуется таким расположением элементарных табличек в соседних (подстилающих и перекрывающих) слоях, при котором они образуют вертикальные колонки. Относительная высота колонок из элементарных табличек и их расположение относительно друг друга сильно варьирует у разных видов бивальвий, создавая большое число разновидностей столбчатой перламутровой структуры. В большинстве случаев у пресноводных бивальвий (например, у *Unionacea*) слоистые перламутровые структуры развиты в эндостракуме, а столбчатые – в мезостракуме.

Листоватые структуры, как правило, сложены удлиненными кальцитовыми пластинками (длиной порядка 12 мк и шириной около

0,1-0,3 мк) с отчетливо выраженными углами А, В, С (рис. 14, в). Величина каждого из этих углов колеблется в широких пределах. Однако средние значения их из массовых измерений (Tusujii, 1960; Wada, 1967) позволяют с большой долей вероятности отождествлять эти углы с углами между гранями $\{1\bar{1}20\} \wedge \{1\bar{1}00\} = A (90^\circ)$, $\{1\bar{1}00\} \wedge \{10\bar{1}0\} = B (\sim 120^\circ)$ и $\{10\bar{1}0\} \wedge \{1\bar{1}20\} = C (150^\circ)$ в кристалле кальцита. В зависимости от ориентировки элементарных пластинок различают правильную и неправильную листоватые структуры. Правильная листоватая структура образована элементарными кальцитовыми пластинками, расположенными параллельно друг другу и более или менее параллельно поверхностям нарастания раковины. Оптические оси их при этом могут быть ориентированы самым разным образом. В случае неправильной листоватой структуры элементарные листочки располагаются наклонно или беспорядочно по отношению друг к другу и к поверхности нарастания раковины. Так же беспорядочно ориентированы и их оптические оси. Во всех случаях элементарные пластинки кальцита в листоватых структурах объединяются латерально в элементарные слои.

Электронномикроскопические исследования листоватых структур (Watabe, 1965) показали слабое в отличие от перламутровых структур развитие в них межслойной конхиолиновой матрицы. Внутрипластинчатая матрица в них развита достаточно и имеет толщину порядка 120-200 Å. Листоватые структуры свойственны таксономически определенным группам *Bivalvia* и бывают развиты во всех основных слоях их раковин.

Перекрешенно-пластинчатая структура является наиболее сложно образованным типом структуры и известна лишь у моллюсков. Макроскопически она имеет обычно фарфоровидный облик. В построении перекрешенно-пластинчатых структур принимают участие элементарные пластинки карбоната кальция, представляющие собой отдельные кристаллографические единицы, которые группируются в блоки более высоких порядков. Каждому порядку структурных единиц соответствует своя органическая матрица, скрепляющая их. При этом пластины разных порядков в соседних блоках наклонены друг к другу и поверхности слоев нарастания раковины под разными углами, что наряду с изменчивостью морфологии пластин определяет большое разнообразие видов перекрешенно-пластинчатых структур. По характеру взаимной ориентировки элементарных пластин и блоков в пределах раковинных слоев бивальвий различают два основных вида перекрешенно-пластинчатых структур - простой и сложный.

Перекрешенно-пластинчатые структуры встречаются во всех основных известковых слоях раковин определенных таксономических групп бивальвий (табл. III, 1-9). Простая перекрешенно-пластинчатая структура построена почти прямоугольными блоками, ориентированными так, что длинная ось их обычно располагается параллель-

но, а короткая — перпендикулярно поверхности раковины. Каждый блок в свою очередь сложен элементарными пластинками, параллельными друг другу и образующими с гранями блоков углы 90° и 41° . В каждых двух соседних блоках элементарные пластины наклонены в противоположные стороны под углами 82° и 98° , что и придает структуре характерный перекрещенно-пластинчатый облик. Сложно-перекрещенно-пластинчатая структура в отличие от простой характеризуется ориентировкой блоков и элементарных пластин в соседних блоках в четырех и более направлениях. Наконец, в основных известковых слоях раковин бивальвий встречаются гомогенные структуры. Эти структуры построены из мелких гранул карбоната кальция, обычно арагонита, с одинаковой кристаллографической ориентировкой. В скреплении этих элементарных гранул также участвует конхиолиновая матрица.

На основе рассмотренных выше главных типов структур, развитых в раковинах, весь класс *Bivalvia* может быть подразделен (Oberling, 1964) на три большие группы: 1) перламутрово-призматическую, 2) листоватую и 3) сложнопластинчатую. Каждая из этих основных групп в свою очередь может быть подразделена на ряд таксономически определенных подгрупп.

Перламутрово-призматическая группа характеризуется призматическим эктостракумом и перламутровым мезэндостракумом. К этой группе относятся, в частности, лимнические униониды и тригионидиды. Листоватая группа отличается наличием листообразных структур в каком-либо из основных слоев раковины. Эта группа включает в себя одномушкульных (*monomyaria*) бивальвий. Сложнопластинчатая группа характеризуется наличием перекрещенно-пластинчатых и сложнопризматических структур в основных слоях раковины. Обычно эктмезостракум — перекрещенно-пластинчатый, а эндостракум — сложнопризматический, но бывают и другие соотношения. К этой группе относится большинство изомиарий (например, *Pseudocardinia*, *Limnocyrena*) и некоторые анизомиарии, как например семейство *Dreissenidae*.

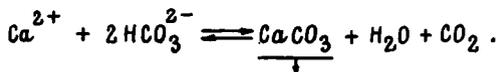
Лигамент, как это доказано гистологически, образуется эпителиальными клетками различных участков мантийного истмуса. Обычно он построен из трех основных слоев: периостракума, эктостракума (конхилиума) и эндостракума (резилиума). Конхилиум представляет собой пластинчатый слой (или несколько слоев) слабо-обызвествленного конхиолина, способный выдерживать различные виды напряжений, в том числе растягивание, сжатие, скручивание. Как правило, конхилиум располагается выше шарнирной оси. Резилиум построен из листовидных слоев, сложенных вертикальными волокнами карбоната кальция, скрепленных конхиолином, нередко с перламутровым блеском, которые способны выдерживать лишь напряжение сжатия, при растяжении легко разрываются. Известковые

частицы либо равномерно диффузно рассеяны в конхиолине резилиума (как у многих унионид), либо образуют отдельные известковые участки между конхиолиновыми слоями, укрепляющие резилиум – литодесму. Как правило, резилиум помещается у шарнирной оси или ниже ее. Лигамент, состоящий из двух частей конхилиума и резилиума, называется дупливинкулярным в отличие от простого моновинкулярного лигамента, состоящего либо из конхилиума, либо из резилиума. В некоторых случаях лигамент бывает построен из многократно чередующихся между собой слоев конхилиума и резилиума, тогда его следует называть поливинкулярным.

3. Минералогия и химия экзоскелетов моллюсков

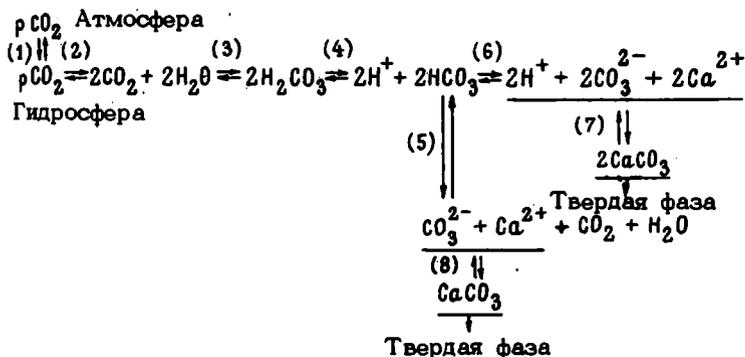
Раковины лимнических моллюсков состоят в основном из кристаллов карбоната кальция (94–99,8% CaCO_3), скрепленных между собой и покрытых снаружи органической конхиолиновой матрицей (0.1–5%). Кроме того, в составе раковин современных и ископаемых лимнических моллюсков установлено в незначительных количествах большое число разных минеральных образований, которые будут рассмотрены несколько позже.

В основе образования в раковинах кристаллов карбоната кальция лежит процесс перехода растворенного в экстрацеллюлярной жидкости моллюска бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в малорастворимый кристаллический карбонат кальция CaCO_3 по уравнению:



Разумеется, это лишь грубая схема сложного, в значительной мере биохимического процесса, который будет специально рассмотрен в разделе, посвященном механизмам роста раковин.

Общая схема комплекса подвижных равновесий карбонатной системы в условиях биосферы может быть представлена в следующем виде:



Изменение любого звена общего комплекса подвижных равновесий влечет за собой изменение во всех остальных ее частях. Звенья (1) и (2) общей системы определяются содержанием CO_2 в атмосфере и зависят от температуры (с понижением t° повышается растворимость CO_2 в воде, и реакция сдвигается вправо); скорость реакции (3) ограничивается многими факторами, но может катализироваться биохимически угольной ангидразой; реакции (5), (8), (6) и (7) определяются величинами pH и $p\text{CO}_2$. Например, уменьшение CO_2 в воде повышает pH и увеличивает CO_3^{2-} , вследствие чего вода насыщается CaCO_3 , который переходит в твердую фазу.

Карбонаты двухвалентных катионов кристаллизуются либо в тригональной системе, если их катионные радиусы лежат в пределах 0.78–1.00 Å, либо в ромбической и гексагональной системах, когда они колеблются в пределах 1.00–1.48 Å. Поскольку ионный радиус кальция Ca^{2+} равен 0.99 Å, занимая промежуточное положение между двумя этими группами, то карбонат кальция CaCO_3 может кристаллизоваться как в тригональной, так и в ромбической и гексагональной системах. Этим также объясняется, почему MgCO_3 (ионный радиус $\text{Mg}^{2+} = 0.65$ Å), кристаллизуясь в тригональной системе, изоморфен кальциту, а SrCO_3 ($m \text{Sr}^{2+} \approx 1.13$ Å) и BaCO_3 ($m \text{Ba}^{2+} \approx 1.35$ Å), кристаллизуясь в ромбической системе, изоморфны арагониту.

В раковинах пресноводных моллюсков CaCO_3 встречается в четырех полиморфных модификациях: в виде арагонита, кальцита, фатерита и аморфного CaCO_3 . С особенностями этих модификаций связаны многие особенности сложных ими структурных элементов раковины. Поэтому коротко остановимся на них.

Кальцит (CaCO_3) содержит 56.03% CaO и 43.97% CO_2 и является наиболее устойчивой модификацией карбоната кальция в условиях биосферы. В качестве примесей в кальците встречаются Mg, Mn, Fe (до 8%) и Sr, Co, Zn, Ba, Pb (до 2%). Кристаллизуется кальцит в тригональной системе, образуя кристаллы чрезвычайно разнообразного габитуса (рис. 15, Б, 7). Преобладают кристаллы призматические [0001] с гранями $\{10\bar{1}0\}$, таблитчатые по $\{0001\}$, ромбоэдрические с гранями $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$, $\{4041\}$, реже $\{10\bar{1}1\}$, скаленоэдрические $\{21\bar{3}1\}$. Двойниковыми плоскостями обычно являются плоскость пинаконда (0001), грань тупого ромбоэдра (01 $\bar{1}2$) и грань спайного ромбоэдра (1011). Для кристаллов кальцита свойственно более 600 простых форм. Как и у всех тригональных карбонатов, у кальцита спайность совершенная по $\{1011\}$. Бесцветный, белый или окрашенный примесями железа, меди, марганца и других элементов, кальцит одноосный, оптически отрицательный, $n_o = 1.658$, $n_e = 1.486$, удельный вес 2.715, твердость 3. Вследствие изоморфизма с MgCO_3 кальцит раковин может содержать примесь магнезита (> 2%). Нередко кальцит образует параморфозы

{010} и {110}, бесцветный, белый или окрашен примесями. Повышенное содержание стронция увеличивает устойчивость этой модификации карбоната кальция.

Ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} в кристаллической структуре арагонита упакованы по способу плотнейшей гексагональной кладки, чем и объясняется псевдогексагональный облик тройников их кристаллов, так как в отдельных кристаллах углы между гранями призмы немного отличаются от 60° и 120° , например $\{010\} \wedge \{110\} = 58^\circ 06'$. Карбонаты ионов стронция и бария кристаллизуются в структурном типе арагонита, и вследствие изоморфизма они (SrCO_3 и BaCO_3) нередко содержатся в качестве примесей в арагоните раковин моллюсков. В отличие от кальцита арагонит содержит не более 1% MgCO_3 .

Фатерит (μCaCO_3) еще более неустойчивая модификация карбоната кальция, кристаллизуется в гексагональной системе в виде гексагональных чешуек. Удельный вес его - 2,25-2,45. В обычных условиях биосферы фатерит легко переходит в кальцит.

Аморфный карбонат кальция, встречаемый иногда в небольших количествах в раковинах некоторых моллюсков, является наиболее неустойчивым, легко переходящим в кальцит или арагонит.

Таким образом, существует ряд устойчивости различных модификаций CaCO_3 в условиях биосферы (в порядке возрастания устойчивости): аморфный (гель) — фатерит — арагонит — кальцит. Поскольку наиболее устойчивой модификацией является кальцит, то казалось бы, он должен был преобладать в экзоскелетах моллюсков и других беспозвоночных. Кроме того, в ископаемом состоянии все остальные модификации с течением времени должны постепенно переходить в кальцит. Однако в действительности все происходит не совсем так. И, в частности, в раковинах пресноводных моллюсков преобладает арагонит, который к тому же довольно хорошо сохраняется и в ископаемом состоянии, чему способствует конхиолин. В тех же случаях, когда арагонит раковин после захоронения их переходит в кальцит, это легко распознать по элементам структур, свойственных только арагониту, и по несоответствию конхиолиновых элементов вновь образовавшимся кристаллам.

Помимо карбоната кальция, составляющего основу раковины, и конхиолина в раковинах пресноводных моллюсков почти всегда содержится некоторое количество Ba, Sr, Mg, Mn, Fe, S, Si и P, главным образом в виде различных солей и гидроксидов, как например магнезита (MgCO_3), барита (BaSO_4), стронционита (SrCO_3), виверита (BaCO_3), сульфида железа (FeS_2), флюорита (CaF_2), фосфатов кальция и магния, а также сложных силикатов Fe и Al. Эти примеси иногда обуславливают различные оттенки слоев раковин.

По мнению А. П. Виноградова (1944), накопление некоторых примесей в толще раковин моллюсков, и в частности железа (Fe

является биохимическим процессом, происходящим при участии бактерий, водорослей, (диатомовых), концентрирующих Fe, так как в ионной форме его содержится ничтожно мало по сравнению со всем железом природных вод. Наличие марганца (Mn) в раковинах пресноводных и морских моллюсков устанавливалось многими исследователями. Однако А. П. Виноградов (1945) впервые обратил внимание на то, что в раковинах пресноводных моллюсков марганца содержится больше, чем в морских, что, по его мнению, может быть использовано в качестве критерия при выяснении генезиса немых известняков.

Основную массу экзоскелетов бивальвий составляют лишь две модификации $CaCO_3$ — кальцит и арагонит. При этом известны только две основные разновидности экзоскелетов моллюсков по этому признаку: экзоскелеты целиком арагонитовые и экзоскелеты, состоящие из арагонита и кальцита. Целиком кальцитовых экзоскелетов у бивальвий не обнаружено, так как миоостракумы, лигаменты и продиссоконхи у них всегда арагонитовые. К числу *Bivalvia*, экзоскелеты которых построены из кальцита и арагонита, относятся (Taylor et al., 1969): *Mytilacea*, *Pinnacea*, *Pteriacea*, *Pectinacea*, *Limnacea*, *Ostreacea*, *Chamacea*, *Hippuridae*. Целиком арагонитовые экзоскелеты установлены для *Palaeotaxodonta*, *Cryptodonta*, *Palaeoheterodonta*, *Anomalodesmata*, а также *Arcaea* и *Limnopsacea* из *Preromorphia*.

Преобладающая роль в построении экзоскелетов лимнических моллюсков принадлежит арагониту. Другие модификации $CaCO_3$ и в частности фатерит и кальцит, встречаются у них на ранних стадиях онтогенеза и образуются в процессе регенерации травмированных раковин, как, например, это наблюдал Вильбур (Wilbur, 1964) у *Elliptio complanatus* и *Viviparus intertextus*.

Преимущественное образование из водных растворов кристаллов той или иной модификации карбоната кальция связано с целым рядом факторов и в том числе с содержанием в той или иной форме различных неорганических и органических веществ, с температурой и pH среды и т.д. Кристаллизация же $CaCO_3$ в живых системах, кроме того, в значительной мере обусловлена биохимическими факторами.

Из абиогенных факторов, влияющих на преимущественное образование кальцита или арагонита в водной среде, существенная роль принадлежит ионам Sr^{2+} и Mg^{2+} , поскольку установлено, что первый из них связан преимущественно с арагонитом, а второй — с кальцитом. В результате экспериментальных исследований по совместному осаждению в водном растворе Sr^{2+} и $CaCO_3$ с использованием радиоизотопа Sr^{85} был получен (Oxburgh et al., 1959) коэффициент распределения стронция (*) между кальцитом, арагонитом в твердой фазе и раствором:

$$\left(\frac{Sr^{2+}}{Ca^{2+}} \right) (\text{кальцит, арагонит}) = K \left(\frac{Sr^{2+}}{Ca^{2+}} \right) (\text{раствор}).$$

По данным этих исследователей, для кальцита $K_{95^\circ C} = 0.070 \pm 0.004$ и $K_{30^\circ C} = 0.11 \pm 0.02$, а для арагонита $K_A = 0.66 \pm 0.02$ и сохраняется в растворах разного состава.

На первый взгляд несколько неожиданными с геохимической точки зрения оказались результаты (Lippman, 1960) по изучению кристаллизации из водных растворов $CaCO_3$ в зависимости от соотношений в них молекулярных концентраций Mg и Ca . В экспериментах при комнатной температуре оказалось, что при $\frac{Mg}{Ca} = 1$ образуется исключительно кальцит, при $\frac{Mg}{Ca} > 1 < 3.5$ кристаллизуется кальцит и арагонит и, наконец, при $\frac{Mg}{Ca} > 3.5$ выпадает только арагонит. Таким образом, получается, что чем больше в растворе ионов Mg^{2+} , тем меньше попадает их в кристаллизующийся карбонат кальция, так как содержание Mg в карбонате кальция падает от кальцита к арагониту. По мнению Липпмана (Lippman, 1960), это объясняется превышением на 20% энергии дегидратации (равной энергии активации) ионов Mg^{2+} , окруженных водными оболочками, над таковой ионов Ca^{2+} , что влечет за собой преимущественное образование арагонита за счет подавления менее энергетически выгодного роста кристаллов карбоната магния.

Для установления минералогического состава экзоскелетов и ископаемых остатков лимнических моллюсков и других палеонтологических остатков наряду с иммерсионным и фотометрическим определением оптических констант и термовесовым анализом на УТА I широко используется система цветных тестов (Warne, 1962). Диагностическое окрашивание минералов в сочетании с гистохимическими тестами, позволяющее наблюдать пространственную локализацию минеральных и органических компонентов *in situ* — непосредственно в препаратах, открывает большие возможности для изучения тонкой первичной структуры и последующих тафономических преобразований палеонтологических остатков.

Для идентификации арагонита и кальцита при совместном их нахождении в одном препарате используются различные модификации реакций Мейгена с $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Тугутта с $AgNO_3$ и K_2CrO_4 , Лейтмейер-Фейгля с $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, Ag_2SO_4 и $NaOH$ (Логвиненко, Заболотная, 1954; Татарский, 1955; Friedman, 1959). При определении в препаратах фосфатов используется диагностическое окрашивание их молибдатом аммония после действия азотной кислоты.

4. Биохимический состав экзоскелетов моллюсков

Органические компоненты экзоскелетов моллюсков представлены в основном веществами белковой природы, содержание которых колеблется в пределах 0,1–5% сухого веса экзоскелета. Относительное содержание органики в экзоскелетах варьирует в различных таксонах, меняется в онтогенезе и связано также с экологическими условиями.

Органические вещества протеиновой природы, составляющие матрицы экзоскелетов моллюсков, называют конхиолином. Как теперь стало ясным, конхиолин – это собирательное название большой группы белков раковин моллюсков, специфичных для каждого вида, а в пределах вида – для каждого слоя раковины. Средний элементарный состав его, полученный в результате изучения большого числа современных моллюсков (Waskowiak, 1962: N – 16,5%, C – 5,1%, H – 6,6% и S – 0,75%), меняется в зависимости от таксономии и экологии моллюсков. В конхиолине моллюсков можно различать по крайней мере два вида протеинов – конхин (накрин) и склероконхин. Кроме того, в конхиолине присутствуют полипептиды, полисахариды и липиды. В большинстве случаев основную массу конхиолина составляет склероконхин, относящийся к группе весьма устойчивых белков–склеропротеинов. Общим свойством склеропротеинов является их чрезвычайная инертность по отношению к действию воды, разбавленных кислот, щелочей и протеолитических ферментов, что благоприятствует пассивным опорным их функциям.

Конхионом можно назвать фракции конхиолина, сравнительно легко растворимые в дистиллированной воде, слабокислом водном растворе (0,2 n HCl) или щелочной среде боратного буфера (pH = 9,2) и неспособные после этого диализоваться. Хотя в экзоскелетах моллюсков склероконхин обычно резко преобладает над конхином, в некоторых случаях, как например у пресноводных улиток (*Sampelema discium*), конхиолин может более чем на 60% состоять из конхина (Wilbur, Simkiss, 1968). Химическая структура конхиолина до сих пор не вполне ясна. Несомненна его гетерогенная природа, выявленная как электронномикроскопическими исследованиями (Gregoire, 1968), так и химическим фракционированием. Установлено, что часть конхиолина (главным образом склероконхина) растворима в некоторых органических кислотах, щелочах и водных растворах комплексных солей. В частности, из склероконхина разных видов бивальвий было экстрагировано (Tanaka et al., 1960; Degens et al., 1967) не менее 8 протеиновых фракций при помощи 90%-ной HCOOH (муравьиной кислоты), 70%-ной CH₃COOH (уксусной кислоты), 2n · NH₄OH (аммония) 30%-ной [Co (Py)₄]Cl₂ (тетрапиридинкобальтхлорида), 14%-ной Cu (этилендиамина) и Na OCH₂CH₂SH (тиогликолата натрия при pH = 9).

Последующее фракционирование посредством гель-фильтрации дает фракции протеинов, имеющие молекулярные веса от 20000 до 80000. Растворимые фракции белков, вымытые из конхиолина, осаждаются обычными протеиновыми осадителями, такими как сульфосалициловая кислота, трихлоруксусная кислота (CCl_3COOH), ацетон, спирт. Содержание разных белковых фракций и их соотношение в конхиолине разных слоев раковин различное и меняется в зависимости от таксономической принадлежности моллюска.

Белковая природа конхиолина, помимо аминокислотного состава, о котором будет сказано ниже, подтверждена целым рядом гистохимических реакций (ксантопротеиновой, биуретовой, Фолина, Миллона), давших с ним положительные эффекты. В конхиолине моллюсков было установлено также присутствие аминокислот — глюкозамина и галактозамина, а гистохимически, кроме того, — нейтральных полисахаридов (PAS-реакция после обработки диастазой), кислых мукополисахаридов (alcian голубой, толуидин голубой), следов липидов (судан черный В) и хитина (хитозано-иодиноый тест).

Содержание конхиолина у пресноводных моллюсков в целом больше, чем у наземных и морских (Meenakshie et al., 1969), что согласуется со спецификой защитных функций матрицы в соответствующих условиях. Изучение аминокислотного состава конхиолиновых матриц различных частей экзоскелетов моллюсков, относящихся к разным таксонам, проводилось многими исследователями (Beedham, 1958; Tanaka et al., 1960; Hare, 1963; Hare, Abelson, 1964, 1965; Degens, Carey et al., 1967; Meenakshie et al., 1969), в том числе и автором, преимущественно различными хроматографическими методами.

В конхиолиновых матрицах экзоскелетов моллюсков установлено 19 аминокислот, т.е. практически все основные протеиновые аминокислоты: лизин, гистидин, аргинин, он-лизин, цистин, пролин, он-пролин, аспарагиновая кислота, глицин, серин, теонин, аланин, глутаминовая кислота, валин, метионин, тирозин, изолейцин, фенилаланин, лейцин. Аминокислотный состав конхиолиновых матриц разных слоев экзоскелетов моллюсков характеризуется своими особенностями, в значительной мере обусловленными той ролью, которую они играют в процессе роста. Прежде всего наиболее существенные различия наблюдаются в аминокислотном составе конхиолина некальцинированных (периостракумы раковины, лигамента, миоостракума) и обызвествленных (остракумы, резилиум) частей экзоскелета бивальвий. Как правило, некальцинированный конхиолин имеет значительно больше кислых и меньше основных аминокислот по сравнению с конхиолином обызвествленных слоев. Кислые мукополисахариды встречаются почти исключительно в кальцифицированных слоях экзоскелетов бивальвий.

Конхиолин некальцинированных слоев состоит преимущественно из склероконхина, характеризуется ацидофильными свойствами, дает реакции на фенольные группы, содержит он-пролин, он-лизин, нейтральные полисахариды и больше тирозина и фенилаланина по сравнению с конхиолином известковистых слоев. Конхиолин известковистых слоев наряду со склероконхином содержит значительное количество конхина, характеризуется базофильными свойствами и присутствием кислых мукополисахаридов.

Интересно отметить также различие в аминокислотном составе конхина и склероконхина. В конхине больше метионина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, меньше тирозина, фенилаланина и глицина и почти нет цистина в отличие от склероконхина (Wilbur, Simkiss, 1968). В целом конхиолин бивальвий характеризуется большим содержанием глицина, составляющего часто половину и более всех аминокислот. При этом у пресноводных видов содержание глицина особенно велико.

5. Механизмы роста экзоскелетов моллюсков

Участки эпителия мантии, секретирующие разные слои экзоскелета *Bivalvia*, существенно отличаются гистологически и гистохимически. Так, эпителий внутренней и внешней поверхностей наружной мантийной складки (Beedham, 1965), секретирующий периостракум и эктостракум, сходны между собой, но отличаются от эпителия, секретирующего экдостракум, более высоким габитусом клеток, более плотной гранулированной цитоплазмой, обладающей большей активностью щелочной фосфатазы, и более высоким содержанием рибонуклеопротеинов.

Клетки эпителия мантии бивальвий, которые секретируют органическую основу экзоскелета, непосредственно соприкасаются с ним лишь в местах прикрепления мускулов и местах роста периостракума. В остальных местах между секреторными клетками мантийного эпителия и экзоскелетом существует тонкий слой экстрапаллиальной жидкости, в которой формируются органическая и карбонатная составляющие остальных частей экзоскелета. Считается, что в основном кровь, циркулирующая в мантии, приносит с собой вещества для формирования экзоскелета, хотя некоторые ионы внешней среды тоже имеют прямой доступ к растущей поверхности.

Слой экстрапаллиальной жидкости бывает таким тонким, что практически возможен и прямой перенос органического материала матриц и неорганических ионов. Эффективности снабжения растущего экзоскелета ионом кальция (Ca^{2+}) способствует большая проницаемость по отношению к этому иону эпителия внешней стороны

мантии в сравнении с внутренней. В частности, на примере *Unio* и *Anodonta* было установлено (Istim, Girard, 1970), что эпителий внешней стороны их мантий в три раза более проницаем для Ca^{2+} , чем таковой внутренней стороны мантии. Интересно также отметить, что мантийный эпителий бивальвий более проницаем для Ca^{2+} , чем для Na^+ и K^+ . Сравнительный анализ крови и экстрапаллиальной жидкости показал сходную в них концентрацию ионов, благоприятную для кристаллизации. Кровь большинства современных пресноводных бивальвий насыщена в отношении арагонита.

Химический состав и физико-химические особенности экстрапаллиальной жидкости определяют природу органической матрицы и полиморфную модификацию кристаллов карбоната кальция, растущих на ней. Электрофоретические исследования протеинов экстрапаллиальной жидкости (Kobayashi, 1964) показали, что у моллюсков с арагонитовой или арагонитовой и кальцитовой раковинами жидкость содержит три отдельных фракции протеинов, в то время как у почти целиком кальцитовых раковин обнаружена лишь одна протеиновая фракция.

В крови и экстрапаллиальной жидкости пресноводных бивальвий (например, у *Anodonta cygnea*) установлено присутствие в сравнительно значительном количестве следующих ионов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{2-} . В зависимости от экологических условий и времени года pH экстрапаллиальной жидкости моллюсков как это было установлено многими исследователями, варьирует в пределах 7.0–8.35.

Суточные и сезонные изменения в метаболизме кальция, обуславливаемом образованием $CaCO_3$, связаны с величиной pH экстрапаллиальной жидкости. В период максимального отложения $CaCO_3$ экзоскелета увеличению pH соответствует повышение концентрации иона Ca^{2+} , и наоборот. В течение неблагоприятных для роста периодов (низкие температуры, голодание), когда секреция $CaCO_3$ прекращается, кислые условия экстрапаллиальной жидкости могут приводить к травлению внутренней поверхности раковины.

Несмотря на то что в экстрапаллиальной жидкости содержатся все компоненты, необходимые для построения экзоскелета, все же не исключается и активный перенос через экстрапаллиальную жидкость в места роста раковины протеинов матрицы, синтезированных в мантийном эпителии. В связи с этим интересно отметить существенные различия по соотношению аминокислот между протеинами экстрапаллиальной жидкости и экзоскелетов бивальвий. В частности, у *Mercenaria mercenaria* (Wilbur, Simkiss, 1968), например, в экстрапаллиальной жидкости содержится в 25 раз больше гистидина и в 21 и 7 раз меньше соответственно цистина и пролина, чем в конхиолиновой матрице.

Многие особенности биохимического состава конхиолиновых матриц экзоскелетов моллюсков обусловлены той активной ролью,

которую они играют в механизме их роста. В образовании экзоскелетов моллюсков можно различать два основных процесса, идущих в целом почти одновременно. Это, во-первых, образование конхиолиновой матрицы и, во-вторых, рост на ней кристаллов карбоната кальция.

Механизмы биосинтеза роста конхиолиновой матрицы изучены еще недостаточно. Однако уже сейчас ясно, что процесс роста экзоскелетов является очень сложным, состоящим из многих сопряженных этапов. Построение экзоскелета предполагает по крайней мере четыре главных этапа: 1) биосинтез основных компонентов матрицы в мантии; 2) транспортировка этих компонентов из мантии через экстраллиальную жидкость к месту роста матрицы; 3) построение (рост) матрицы в соответствии с запрограммированным для данного таксона архитектурным планом; 4) рост кристаллов CaCO_3 и их аранжировка на конхиолиновой матрице в соответствии с ее физико-химическими свойствами и архитектурой.

Экстраллиальная жидкость и кровь моллюсков обычно перенасыщены CaCO_3 , т.е. являются метастабильными, вероятно, вследствие присутствия некоторых ионов и в особенности фосфатов, ингибирующих кристаллообразование CaCO_3 начиная с концентрации PO_4 в 10^{-6} моля. Так, например, по данным, приведенным Вильбуром (Wilbur, Simkiss, 1968), кровь пресноводной *Anodonta*, содержащая PO_4 $2 \cdot 10^{-4}$ моля, имеет степень перенасыщения CaCO_3 в 366%. Поэтому метаболические процессы, ведущие к образованию известковых экзоскелетов, очевидно, должны включать в себя образование стимулирующей кристаллизацию CaCO_3 матрицы и, вероятно, удаление ингибирующих ее ионов. И действительно, конхиолиновые матрицы экзоскелетов моллюсков активно участвуют в кристаллизации CaCO_3 и определяют пространственное распределение образовавшихся элементарных кристаллов.

Согласно наиболее обоснованной концепции (Hare, 1963; Degen, 1967), конхиолиновая матрица экзоскелетов моллюсков способна временно связывать в определенных своих точках соответствующие ионы (Ca^{2+} , CO_3^{2-}), определяя, таким образом, точки роста (зарождения) будущих кристаллов CaCO_3 .

Как и все другие белки, протеины конхиолиновой матрицы представляют собой линейные сополимеры, состоящие из мономеров — аминокислот, отличающихся друг от друга природой боковых радикалов R.

Аминокислоты могут быть электрически активными или нейтральными (вернее диполярными — цвиттерионами). В соответствии с этим различают кислые аминокислоты (асп-, глут-), если они содержат в боковом радикале (R) кислые группы (COOH , OH , SH), основные (лиз, гис, арг), если в радикале имеются основные группы (NH_2 , NH), и нейтральные аминокислоты (гли, ала, вал, илей-).

лей'), если в боковом радикале отсутствуют электрохимически активные группы (рис. 2).

В протеинах аминокислоты связаны друг с другом пептидными связями ($-CO-NH-$), при которых карбоксил ($COOH$) каждой аминокислоты соединен с аминогруппой (NH_2) соседней аминокислоты с отщеплением молекулы воды (H_2O) (см. стр. 28). Электрохимически активные группы в боковых радикалах аминокислот, связанных в протеинах в полипептидные цепи, могут образовывать при соответствующих значениях pH определенные ионы: $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$ и $NH_2 + H^+ \rightleftharpoons NH_3^+$. При этом анионные группы (COO^-) способны электростатически удерживать противоположно заряженные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.), частично нейтрализуя их заряд, а катионные группы (NH_3^+) — соответственно притягивать анионы (CO_3^{2-} , HCO_3^- и др.).

Реакционно активные группы протеинов матрицы в начальных стадиях образования ее блокируются кислотными мукополисахаридами (или гликопротеинами). В дальнейшем деполимеризация части мукополисахаридов под действием ферментов освобождает аминогруппы и карбоксилы, что приводит к образованию ядер кристаллизации. Таким образом, в последовательности и конформации кислотных (К), основных (О) и нейтральных (Н) групп в боковых радикалах аминокислот, составляющих протеины конхиолиновой матрицы моллюсков, записана архитектура их известковых экзоскелетов. Этим, в частности, можно объяснить выявленное многими исследователями (Колесников, 1970) таксономическое и экологическое значение соотношений кислотных, щелочных и нейтральных аминокислот в гидролизатах конхиолиновой матрицы современных и ископаемых моллюсков.

Обращает на себя внимание также тот факт, что конхиолин некальцинированных слоев экзоскелетов бивальвий (перистограмм раковин и лигамента) имеет меньшую величину отношения кислотных и щелочных аминокислот, чем конхиолин матриц обызвествленных слоев.

Отсюда становится понятным, почему мустр (рисунок) матрицы слоев экзоскелетов моллюсков, наблюдаемой в электронном микроскопе (Gregoire, 1960, 1968), обладает таксономической специфичностью. Над образованием зародышей кристаллов $CaCO_3$ и последующим их ростом рядом исследователей велись наблюдения на электронномикроскопическом уровне. Влияние состава конхиолиновой матрицы и, возможно, содержащихся в ней ферментов из разных слоев раковин современных моллюсков на кристаллическую модификацию $CaCO_3$, отлагающегося на ней, было экспериментально установлено Н. Ватейбом и К. Вильбуrom (Watabe, Wilbur, 1962). Эти исследователи поместили конхиолиновую матрицу, осторожно декальцифицированную при помощи ЭДТА из арагонитового слоя современного моллюска (*Elliptio*) в мантийную полость другого

живого моллюска (*Crassostrea*), выделяющего нормально кальцит, и уже на следующие сутки обнаружили на ней кристаллики арагонита.

После возникновения центров кристаллизации дальнейший рост и агрегация кристаллов $CaCO_3$ на конхиолиновой матрице может протекать множеством разных способов. В частности, у бивальвий отмечался рост кристаллов $CaCO_3$ в виде дендритов, спиралей (при винтовых дислокациях), пирамид, двойниковых комбинаций (параллельных, пересекающихся, взаимопроникающих двойников) и сферулитов (агрегатов большого числа кристаллов, расходящихся из одной точки). По мере роста кристаллов на матрице более мелкие кристаллы частично или полностью подавляются более крупными, с которыми в дальнейшем они и объединяются, захватывая все пространство слоя. Особенно отчетливо это наблюдается в случаях роста призм эктостракума, например у унионид и маргаритиферид (табл. 1, фиг.5).

Познание тонких механизмов роста скелетов земных организмов представляет исключительный интерес для обширного круга естественных наук. Одним из методологически наиболее перспективных путей изучения роста является исследование результатов аномальных процессов. Оказавшись в исключительных, контролируемых условиях, организм, специфически реагируя на них, обнажает тонкие детали процессов, протекающих в нем. В частности, большие возможности для изучения механизмов роста и их эволюции открывает метод, основанный на исследовании последствий прижизненных травм. Прижизненная травма — это своеобразный эксперимент, поставленный самой природой. Изучая вызванные травмами процессы регенерации, аномального роста и другие реакции организма, можно глубже вникнуть в сущность механизмов роста скелетов.

К числу палеогистохимических и микроструктурных исследований, связанных с изучением в эволюционном аспекте механизмов роста экзоскелетов моллюсков, относятся наши работы по изучению ископаемых остатков прижизненно травмированной мантии меловых моллюсков Гоби, а также юрского и мелового жемчуга лимнических моллюсков Средней Азии и Монголии (Колесников, 1972a). В процессе регенерации прижизненно поврежденной раковины основную роль играют клетки мантийного эпителия, выделяющие протеиновую матрицу, которая затем минерализуется. Однако наряду с этим существенное значение в процессе регенерации раковин моллюсков принадлежит амебоцитам — особой группе подвижных многофункциональных клеток (Wagge, 1955; Abolins-Krogis, 1963; Beedham, 1965). Способные свободно перемещаться посредством псевдоподий, амебоциты играют важную роль в различных функциях всех животных, включая и моллюсков. Так, амебоциты моллюсков, обладая набором соответствующих ферментов, активно участвуют во всех стадиях пищеварения. Кроме того, они несут защитные фагоцитар-

ные функции, поглощая или обезвреживая инородные тела, в том числе вредные микроорганизмы и мертвые ткани самого животного. Наконец, в случае прижизненных травм раковин моллюсков амебоциты мантии наряду с защитными функциями принимают активное участие в регенерации раковин, особенно в начальных стадиях, выделяя протеиновую матрицу в поврежденные участки и способствуя последующей ее минерализации. Важная роль принадлежит амебоцитам и в процессе жемчугообразования, особенно в формировании ядра жемчужин.

Мумифицированные остатки мантии с сохранившимся клеточным строением были обнаружены нами в сомкнутых раковинах лимнических двустворчатых моллюсков (*Sainshandia*) из нижнемеловых континентальных отложений пустыни Гоби. Ископаемые остатки мантии имели вид тонкой (≈ 500 мк) желтой просвечивающей пленки протеиновой природы (с положительной биуретовой реакцией), прилегающей с внутренней стороны раковины непосредственно к арагоновому перламутровому эндостракуму и погребенной в толще вторичного тонкокристаллического кальцита, заполняющего внутреннюю полость раковины. В поперечных срезах мантии специально приготовленных препаратов отчетливо различался однослойный наружный эпителий толщиной 6–8 мк, имеющий более темный (коричневый) цвет.

При детальном палеогистохимическом изучении с использованием методов люминесцентной микроскопии удалось выявить участки мантии с заведомо прижизненно залеченными травмами. Эти участки мантии были, как правило, ненормально утолщенными (в 2,5–3,5 раза), более темными, с гранулированной структурой. В большинстве случаев в серии параллельных срезов удавалось обнаружить и травмирующее тело в виде минеральных, главным образом кварцевых зерен диаметром 100–300 мк (табл. УП, фиг. 1–4). В гистохимических препаратах прижизненно травмированных участков мумифицированной мантии отчетливо наблюдалось скопление ископаемых остатков амебоцитов (табл. УП, фиг. 5,8), имеющих вид отдельных удлиненноэллиптических клеток (12 x 5 мк) с довольно большой цитоплазмой. Насколько позволяет судить известная нам мировая научная литература, это пока первая находка ископаемых остатков амебоцитов древних (живших около $110 \cdot 10^6$ лет назад) организмов.

Особенно большие скопления амебоцитов обнаружены около травмирующих зерен, при этом сами эти зерна во всех наблюдаемых случаях были покрыты темно-коричневой органической оболочкой, первоначально протеиновую природу которой удалось установить гистохимическими тестами. По-видимому, амебоциты, будучи не в состоянии растворить минеральное травмирующее тело (в отличие от органического), обволакивали его склеропротейнами, чем, вероятно, частично нейтрализовалось неблагоприятное воздействие зер-

на на мантию. Не исключено, что после полного заключения травмирующего тела в протейновую капсулу началось бы ее обызвествление, которое могло бы в конце концов привести к образованию жемчуга. Однако ни в одном препарате следов кальцификации капсулы наблюдать не удалось.

Таким образом, в результате палеогистохимических исследований ископаемых остатков прижизненно травмированной мантии появилась возможность прямого изучения эволюции процессов регенерации раковин у моллюсков.

В процессе микроструктурных и палеобиохимических исследований экзоскелетов мезозойских лимнических моллюсков Азии нами был впервые обнаружен и изучен ископаемый пресноводный жемчуг, принадлежащий представителям нижнемеловых тригонионид и среднеюрских псевдокардинид (Колесников, 1972а, 1973а). Весь известный до этого ископаемый жемчуг был морским, т.е. продуцирован морскими моллюсками (Russel, 1929; Berry, 1936; Vokes, 1955; Bachmaer, Binder, 1967).

Травмирующим началом, стимулирующим образование жемчуга, могут быть самые разнообразные объекты биологической и минеральной природы, например яйца и личинки разных паразитов, в частности трематод, яйца самих моллюсков, песчаные частицы и т.д. Однако, по-видимому, неприменным условием для образования жемчуга является попадание жизнеспособных эпителиальных клеток мантии в ее соединительную ткань и образование там эпителиальной жемчужной капсулы. Это подтверждается экспериментами. Впрыскивание шприцем живых клеток наружного эпителия мантии унияонид в ее соединительную ткань обычно приводит к образованию жемчуга. Все известные к настоящему времени способы искусственного выращивания жемчуга так или иначе используют этот естественный механизм его роста.

В зависимости от таксономической принадлежности жемчуга слои его имеют специфическую структуру (табл. У-У1). Известковые слои жемчуга сложены различными мелкими, определенным образом ориентированными кристаллами арагонита или кальцита, скрепленными склеропротеиновой матрицей. Каждый слой отделен от выше и нижележащего тонкими конхиолиновыми пленками.

В тонких срезах, проведенных через центры ископаемых жемчужин, обнаруживаются структуры, свойственные и современному жемчугу. В большинстве случаев на ископаемом жемчуге отчетливо различаются ядро жемчужины и окружающие его тонкие концентрические слои (табл. У1, фиг. 1-17). В некоторых случаях в ядрах жемчужин удавалось наблюдать небольшие ядрышки, сложенные темно-коричневым органическим веществом и имеющие почти сферическую форму независимо от формы жемчужины. Вещество, слагающее ядрышки, судя по положительной нингидриновой реакции (после

кислотного гидролиза) на аминокислоты, имело, по-видимому, первоначально протеиновую природу.

В ископаемых жемчужинах обнаружены слои аналогичные таковым материнской раковины, однако со своей специфической структурой и в несколько иных соотношениях. Среди изученного материала оказались жемчужины большинства структурных типов, известных у современного пресноводного жемчуга. В частности, были встречены жемчужины 1) с полным набором слоев в нормальной последовательности, 2) с многократно чередующимися наборами слоев и 3) с сокращенными наборами слоев. Это указывает на то, что независимо от места образования жемчужина может быть построена из аналогов всех слоев материнской раковины.

Слои, слагающие современные и ископаемые жемчужины, по структуре и химическому составу обнаруживают сходство с соответствующими слоями регенерированных участков раковин, что указывает на сходство процессов жемчугообразования с регенерацией.

Микроструктурные и гистохимические исследования регенерированных участков прижизненно травмированных раковин разных видов ископаемых лимнических моллюсков позволили выяснить интересные особенности, которые можно использовать при выяснении филогенетических связей между различными группами современных и ископаемых моллюсков, а возможно, и других организмов. Дело в том, что при частичном прижизненном разрушении экзоскелета моллюск, залечивая дефекты, образует слои, несколько отличные от соответствующих слоев самой раковины. При этом по микроструктуре и гистохимии регенерированные участки раковины обнаруживают сходство со структурой раковин филогенетически близких предковых форм. Таким образом, на новом уровне и для новых групп моллюсков (лимнических бивальвий) подтверждается идея И. А. Коробкова (1950) о возможности установления филогенетических связей по прижизненно травмированным раковинам моллюсков.

ТАКСОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИКРОСТРУКТУР И ПАЛЕОБИОХИМИИ ЭКЗОСКЕЛЕТОВ ЛИМНИЧЕСКИХ МОЛЛЮСКОВ

Наряду с классическими сравнительно-морфологическими методами изучения систематики и филогении в палеонтологии в последние годы все больше начинают развиваться новые методы, существенно расширяющие наши представления в этой области знаний. К числу таких новых направлений исследований принадлежат биогеохимическое, палеобиохимическое и микроструктурное, которые используют для таксономических и филогенетических целей данные изучения элементарного химического состава, минералогии, биохимии и микроструктур (гистологии, ультраструктур) ископаемых остатков растительных и животных организмов. В настоящее время уже нет необходимости доказывать, что закрепленные естественным отбором генетические мутации, через которые проявляется эволюционный процесс, выражаются не только во внешней морфологии, но и на всех других уровнях от микро- и ультраструктур тканей до молекулярного и элементарно-химического состава ископаемых остатков организмов.

Наиболее перспективно в этом отношении изучение гомологичных макромолекул и биохимических особенностей гомологичных тканей, так же как и их микро- и ультраструктур у таксономически определенных ископаемых остатков организмов. Поэтому при изучении ископаемых остатков лимнических организмов нами было обращено основное внимание на сравнительный микроструктурный и палеобиохимический анализы гомологичных элементов экзоскелетов моллюсков.

Поскольку микроструктурные и палеобиохимические исследования таксономии, хотя и тесно связанные между собой, имеют свою специфику, то их удобнее рассмотреть последовательно.

1. Таксономическое значение микроструктур

Возможность использовать микростроение раковин современных моллюсков для их систематики была доказана давно (Carpenter, 1844; Böggild, 1930; Овчинников, 1931). К настоящему времени в мировой литературе накопилась обширная научная информация об особенностях микроструктур раковин различных групп моллюсков, позволяющая успешно использовать вновь получаемые данные для таксономических и других целей. Обилие исследований в этой области в рамках данной работы исключает возможность даже простого перечисления основных работ, поэтому упомянем лишь одну из последних сводных работ – монографию Тейлора, Кеннеди и Холла (Taylor et al., 1969), посвященную систематическим аспектам структуры современных двустворчатых моллюсков и содержащую довольно обширную библиографию по этому вопросу. Из отечественных исследований микростроения раковин моллюсков последних лет следует особо отметить работу Н. А. Чельцовой (1969), посвященную микроструктурному изучению меловых устриц для целей систематики.

Микроструктуры экзоскелетов современных лимнических моллюсков (не говоря уже об ископаемых) до последнего времени были изучены для целей систематики несравненно меньше, чем у морских представителей этого типа. Поэтому прежде чем приступить к изучению ископаемых форм, мы вынуждены были провести микроструктурные исследования экзоскелетов большинства родов современных пресноводных моллюсков. Дальнейшее изучение микроструктур экзоскелетов ископаемых лимнических моллюсков помогло установить филогенетические связи между некоторыми группами современных и ископаемых моллюсков. Таксономические исследования микроструктур экзоскелетов лимнических моллюсков существенно дополняют и углубляют их морфологическую систематику. Особенно важны они при выявлении филогенетических связей между различными группами моллюсков, а также незаменимы в случаях, когда приходится иметь дело лишь с обломками раковин современных или ископаемых. Основные представления об особенностях микростроения экзоскелетов лимнических моллюсков суммированы в предыдущей главе. Здесь же мы отметим лишь ряд положений принципиального характера, важных при изучении экзоскелетов моллюсков с таксономическими целями.

Прежде всего необходимо напомнить, что общий план микро- строения экзоскелетов моллюсков, т.е. наличие и относительное положение (последовательность образования) основных слоев, является единым для всего типа моллюсков. Таксономическая же специфичность проявляется в соотношениях и микроструктурных особенностях этих основных слоев (периостракума, эктостракума, мезостракума и эндостракума). При этом, проводя исследования микростроения экзоскелетов моллюсков, необходимо различать три основных уровня микроструктур: 1) субмикроскопический (соотношение основных слоев при увеличении порядка X2-100), 2) микроскопический (микроструктуры основных слоев при увеличении в пределах X100-2000) и 3) ультрамикроскопический, или электронномикроскопический уровень (микроструктуры элементарных биокристаллов и матрицы при увеличениях более X2000). Каждый уровень микростроения экзоскелетов содержит определенную информацию. Поэтому представляется весьма важным правильный выбор оптимального уровня микроструктурного исследования при решении конкретной задачи. Так, для таксономических исследований наиболее перспективны микроскопический и субмикроскопический уровни, в то время как для решения вопросов, связанных с тонкими механизмами роста, наиболее удобен ультрамикроскопический уровень в сочетании с микроскопическим. Не имея возможности здесь подробно останавливаться на таксономической специфичности микроструктур экзоскелетов всех изученных к настоящему времени ископаемых лимнических моллюсков, мы лишь кратко коснемся некоторых из них.

Из всех изученных к настоящему времени юрских лимнических моллюсков наибольшее значение для стратиграфии и палеогеографических реконструкций имеют многочисленные виды рода *Pseudocardinia* Martinson, 1959. Представители этого рода были весьма широко распространены на территории Азии в течение ранне- и среднеюрской эпох (Мартинсон, 1959; Колесников, Спасская, 1961; Колесников, 1964). Вместе с тем происхождение, систематическое положение и филогенетические связи этих двустворчатых моллюсков до сих пор были не ясны.

Несомненное морфологическое сходство представителей семейства *Pseudocardiinae* и *Cardiniidae* Zittel, 1881, подтверждается включением их в одно надсемейство. При этом их сначала относили условно к надсемейству *Unionoidea* Rafinesque, 1820, а затем к надсемейству *Trigonodoidea* Model, 1942 (Старобогатов, 1970). Таксономический диагноз псевдокардиний по одним внешним морфологическим признакам иногда связан с трудно преодолимыми препятствиями вследствие конвергентного сходства их с представителями других систематических групп. В связи с этим для таксономических и экологических целей было предпринято детальное изучение микроструктур большинства известных видов

псевдокардиний из разных регионов нашей страны и некоторых сопредельных стран (Колесников, 1973а, 1973б).

В радиальных сечениях раковин *Pseudocardinia* отчетливо различаются три основных слоя: конхиолиновый периостракум (0,71-0,95%), сложный призматический эктоостракум (30,48-42,55%) и сложный перекрещенно-пластинчатый эндоостракум (56,74-68,57%). В пределах каждого из этих основных слоев нередко наблюдаются несколько структурно различных слоев, строение и соотношение которых меняется у разных видов псевдокардиний (табл. III-IV, фиг. 1-9).

В частности, в пределах эктоостракума, который четко отделяется от эндоостракума, можно выделить по крайней мере три структурно различных слоя: игольчатый, столбчатый и паркетный (табл. III, фиг. 1-9). Соотношение этих слоев у разных видов псевдокардиний различное. В большинстве случаев наиболее мощный из них игольчатый слой (0,506-0,875 мм), гораздо тоньше столбчатый (0,125-0,208 мм) и наиболее тонкий из них паркетный (0,04-0,11 мм).

Ниже призматического эктоостракума у псевдокардиний расположен сложно перекрещенно-пластинчатый эндоостракум - наиболее мощный слой раковины (до 1,8-2 мм), отличающийся как по структуре, так и по цвету. В некоторых случаях в пределах слоя пластинки группируются в более или менее одинаковые отдельности (блики) - столбчатые (высокие) или таблитчатые (низкие). По форме, относительной величине и ориентировке пластинок и отдельностей в эндоостракуме псевдокардиний можно различать слои со следующими основными типами структур: 1) наклонно-пластинчатой; 2) W-образной; 3) вертикальнопластинчатых отдельностей; 4) перистых (веерных) отдельностей; 5) структурой перекрещенно-пластинчатых отдельностей (табл. III, фиг. 1-9). Количество, относительная величина и соотношение слоев с этими структурами у различных видов псевдокардиний существенно отличаются.

Псевдокардинии были способны образовать жемчуг, и несколько погребенных в эндоостракуме жемчужин нам удалось наблюдать в радиальных срезах раковин. Это самый древний, известный науке пресноводный жемчуг (табл. V, фиг. 1-8).

Изучение микроструктур раковин псевдокардиний показало, что они не имеют ничего общего с унионидами, с которыми их ранее связывали, относя условно те и другие к одному отряду *Schizodonta* (наядид). В отличие от представителей *Schizodonta*, обладающих призматическим остракумом и перламутровыми слоями, псевдокардинии имеют сложный призматический эктоостракум и сложно перекрещенно-пластинчатый эндоостракум. Рассмотренные особенности микроструктур псевдокардиний заставляют отнести их к отряду *Heterodonta*, обладающему аналогичными структурами, и предположить их связь с ширенидами. На это же указывают и особенности замка псевдокардиний - наличие как передних, так и задних ла-

теральных зубов и рудиментов кардиальных зубов. Таким образом, пресноводные псевдокардинииды, ($J_1 - J_2$) вероятно, произошли от морских и солоноватоводных кардиниид ($T - J_1$) и дали начало пресноводным лимноциренидам ($J_2 - Cr_2$).

Микроструктуры раковин разных видов псевдокардиний достаточно сильно отличаются друг от друга, что позволяет их уверенно различать и оценивать степень их филогенетической близости. Однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

Среди пресноводных двустворчатых моллюсков мелового времени выделяются представители очень своеобразного семейства — *Trigonioididae* Cox, 1952. Раковины этих двустворок отличаются четко выраженной скульптурой, характерными зубами и значительной толстостенностью. Скульптура раковин тригониоидид напоминает скульптуру некоторых морских тригониид и кардиид. В большинстве случаев они встречаются в красноцветных и пестроцветных толщах континентальных бассейнов аридных зон мела Азиатского материка. Разнообразие морфологических признаков у раковин тригониоидид вызывало в некоторых случаях сомнение в генетическом родстве представителей данного семейства. Особенно существенное различие в форме раковин и скульптуре наблюдалось между представителями родов *Sainshandia*, *Trigonioides* и *Pseudohyria*. Представители этих родов к настоящему времени известны из меловых континентальных отложений Средней Азии, Казахстана, Восточной Сибири, Дальнего Востока, Монголии и Китая.

Для выяснения таксономических особенностей микроструктур экзоскелетов этих моллюсков нами было детально изучено большинство известных к настоящему времени видов санишандий и псевдогирией (Колесников, Мартинсон, 1971; Колесников, 1973а).

Раковины всех изученных видов санишандий и псевдогирией имеют четыре основных различающихся по структуре, физическим свойствам и вещественному составу слоя: конхиолиновый периостракум, арагонитовый призматический эктостракум, арагонитовые (верхний и нижний перламутровые) мез- и эндостракумы. Миостракум у санишандий и псевдогирией двуслойный, состоящий из конхиолинового периостракума и арагонитового призматического эктостракума. Своеобразную структуру имеет их лигамент, в котором отчетливо различаются конхиолиновый периостракум, арагонитовый эктостракум и эндостракум.

Каждый вид псевдогирией и санишандий характеризуется своими особенностями микроструктуры периостракума и разными соотношениями его слоев, что может быть использовано для таксономических целей. В частности, отношение толщины нижнего слоя к верхнему у псевдогирией (≈ 12) гораздо больше, чем у санишандий (≈ 3). Относительная величина периостракума несколько меняется от вида к виду и в целом зависит от условий обитания моллюсков.

В среднем относительная толщина периостракума псевдогирий почти в 1,8 раза меньше, чем у сайншандий.

Наружная скульптура раковин захватывает весь призматический слой, не затрагивая, однако, глубоко нижележащий слой, что указывает, вероятно, на недавнее вторичное происхождение скульптуры сайншандий. Хотя толщина призматического слоя у разных видов псевдогирий колеблется в широких пределах (0,27–1,4 мм), относительная толщина его в среднем довольно стабильна (9,5% у псевдогирий и 11,1% у сайншандий).

Призматический остракум построен из вертикально ориентированных довольно широких (0,15–0,27 мм) сложных призм арагонита. В большинстве случаев эти призмы дугообразно выгнуты к вентральному краю и несколько сужены книзу. Верхние концы призм спрямлены, и поэтому почти перпендикулярны поверхности створки. Высота и ширина призм у разных видов псевдогирий меняется в широких пределах, однако удлинение их (отношение высоты к ширине) более или менее постоянно (2,9–3,7 у псевдогирий и 4–5 у сайншандий). Малая удлиненность и сложная структура призм эктостракума отличает тригиониидид от большинства унионид и тригионид, у которых призмы имеют удлинение обычно не менее 8–12 (табл. III, 1–10).

В поперечном сечении призмы имеют форму неправильных пяти- и шестиугольников со сглаженными углами. Сложные призмы первого порядка построены из более мелких призм второго порядка. Структура и удлиненность призм первого и второго порядка позволяет довольно надежно различать разные виды сайншандий и псевдогирий и в целом отличать их от других представителей тригиониидид.

Непосредственно под призматическим эктостракумом лежит перламутровый мезостракум, который у сайншандий и псевдогирий имеет довольно значительную мощность. При значительных вариациях толщины верхнего перламутра (в вентральной части) у разных видов относительная толщина его обычно не выходит за пределы 23,5–28,7% у псевдогирий и 31,4–33% у сайншандий. Перламутровый мезостракум обоих родов характеризуется наличием ясных, особенно четко выраженных в верхних частях слоя полос роста нескольких порядков – от широких (1320 мк) годовичных до очень узких (0,9 мк), суточных (табл. IX, фиг. 2–11). Продолжительность жизни наиболее крупных экземпляров сайншандий и псевдогирий, судя по линиям годовичного прироста, колебалась в пределах 11–18 лет. При этом максимальный прирост обычно происходил между 3 и 8 годами жизни моллюска. Участвующие в построении замочного аппарата слои перламутра сильно обогащены прослоями и линиями конхиолина, благодаря чему обладают большей пластичностью и четкой слоистостью, по крайней мере двух порядков. У перламутра

замочного аппарата сайншандий и псевдогирий преобладают W- и Y-образные структуры, у разных видов довольно различные (табл. VIII, фиг. 1-5). Перламутровый экзостракум у сайншандий и псевдогирий является наиболее мощным (48,8% створки у первых и до 65,8% у вторых). Редуцированные или даже полностью утраченные зубы отчетливо различаются по микроструктуре перламутра замка, по крайней мере для псевдогирий.

Поскольку верхний и нижний перламутровые слои выклиниваются в противоположных направлениях, то охарактеризованы они могут быть максимальными значениями их мощностей соответственно в вентральной и дорзальной частях раковины. В целом для сайншандий и псевдогирий характерна весьма большая доля перламутровых слоев (80-88%) в общей структуре раковины и преобладание по мощности нижнего перламутра над верхним.

Выявленные особенности микроструктуры раковин сайншандий и псевдогирий могут быть, например, использованы для установления филогенетических связей их с другими представителями тригонионид. В частности, сравнительно слабо скульптированные раковины псевдогирий вместе с тем несут в толще своих слоев реликты прежней скульптуры. По этим реликтам можно реконструировать внешнюю скульптуру предков псевдогирий с их хорошо выраженной системой радиальных и концентрических ребер.

В большинстве случаев миоостракум линзовидный, т.е. наиболее мощный в центральной части раковины и утончающийся к ее краям, у которых часто призматический слой совсем исчезает. В отличие от многих унионид и псевдогирий миоостракум сайншандий характеризуется более мощным по сравнению с призматическим экзостракумом (~ 57 мк) конхиолиновым периостракумом (~ 110 мк). Для миоостракума псевдогирий, напротив, характерно то, что периостракум его значительно (в 4 раза) тоньше призматического слоя, тогда как у сайншандий наблюдается обратное соотношение. В этом отношении псевдогирии ближе к унионидам, чем сайншандии.

Интересно также отметить, что периостракум миоостракума псевдогирий имеет структуру, близкую к собственно периостракуму, тогда как призматический слой его существенно отличается от экзостракума. Призматический слой миоостракума сайншандий обнаруживает большее сходство с призматическим слоем большинства унионид, чем призматический остракум их с таковым унионид. Миоостракумы различных видов сайншандий и псевдогирий заметно различаются и могут быть использованы в качестве систематических признаков.

Лигамент у сайншандий и псевдогирий наружный, довольно мощный (800-1400 мк), опистодетный, сомкнутый, с характерной структурой слоев (табл. VIII, фиг. 5-9). В радиальных срезах его различается три основных слоя: очень тонкий конхиолиновый периостракум, наиболее мощный волокнистый арагонитовый экзостракум (ре-

зилиум) и массивный в значительной мере конхиолиновый эндостракум (конхилиум). По структуре, соотношению слоев лигамента и особенностям крепления его к раковине разные виды сайншандий и псевдогирий хорошо различаются.

Микроструктурные исследования псевдокардиний тригионидид, унионид и лимноциренид наряду с исследованиями других лимнических моллюсков (Колесников, Мартинсон, 1971; Колесников, 1973а, 1973б) показали, что в экзоскелетах лимнических бивальвий встречаются практически все основные типы микроструктур известные у морских представителей этого класса. Это открывает пути для выяснения вопросов происхождения и филогении разных групп лимнических моллюсков.

Изучение микроструктур всех слоев экзоскелетов большинства известных видов ископаемых лимнических моллюсков показало, что особенности строения каждого слоя и соотношение их может быть успешно использовано для таксономических целей. Выделенные по внешним морфологическим признакам виды достаточно четко различаются и по микроструктурам их экзоскелетов. Это позволяет при определенной степени сохранности надежно идентифицировать виды моллюсков даже по обломкам их раковин, что потенциально расширяет стратиграфическое значение этой группы.

2. Таксономическое значение биохимического состава экзоскелетов лимнических моллюсков

На возможность использования химического состава организмов в качестве их систематического признака указывал еще Ч. Дарвин. Весь комплекс научных фактов, добытых с тех пор биохимией и молекулярной биологией, подтвердил существование биохимического выражения таксономической специфичности. Теперь уже нет необходимости доказывать, что каждому таксономическому уровню свойств свой специфический, сложившийся в процессе длительной эволюции, биохимический состав и определенный набор метаболических процессов.

При изучении биохимического проявления таксономической специфичности следует различать два основных уровня. Это, во-первых, уровень макромолекул биополимеров, а во-вторых – уровень мономерных молекул, составляющих биополимеры. Наконец, третий уровень – уровень элементарного состава живого вещества – является уже областью биогеохимии.

На разных уровнях вещественного состава живого вещества таксономическая специфичность его проявляется в различной степени. Наиболее полно она выражена на макромолекулярном уровне

основных биополимеров – белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и т.д. Видоспецифичность биополимеров зафиксирована в их первичной и вторичных структурах, т.е. в наборе, последовательности мономеров и в пространственной структуре. Особенно перспективно для филогенетических целей изучение гомологичных макромолекул биополимеров.

На следующем уровне мономерных составляющих биополимеров (аминокислот, пуринов, пиримидинов, сахаров, жирных кислот и т.д.) таксономическая специфичность проявляется уже менее определенно, биомономеры, за исключением редких минорных, не обладают видоспецифичностью сами по себе, уже по самой своей сути элементарных „кирпичей“, из которых построено все разнообразие биополимеров. Видоспецифичность проявляется в наборе, относительном содержании и соотношениях мономеров в той мере, в какой они отражают специфичный состав и строение биополимеров, в состав которых они входили. Наконец, таксономическая специфичность элементарного состава организмов носит еще более обобщенный характер. Она является по сути дела отражением усредненной биохимической специфичности, поскольку химические элементы находятся в живом веществе не в свободном виде, а входят в состав жизненно важных таксономических специфичных биомолекул или образуют с ними комплексы.

Изучение наиболее непосредственно связанных с филогенией особенностей биополимеров сопряжено с большими аналитическими трудностями. Наиболее ощутимые результаты для выявления филогенетических взаимоотношений между современными организмами, хотя и не такие, как первоначально ожидалось, дала серология или иммунохимия (Leone, 1964). Иммунохимические методы выявления филогенетических связей основаны на том, что степень активности, с которой антигенные белки и полисахариды одного организма реагируют с антителами против антигенов другого организма, определяется степенью родственной близости этих организмов. К сожалению, этот метод, использующий иммунные свойства нативных белков, в своем классическом варианте не применим к палеонтологическим объектам. Непосредственное изучение первичной и вторичной структур палеобиополимеров для филогенетических целей было бы наиболее информативным. Однако такого рода исследования в палеобиохимии встречают дополнительные, пока труднопреодолимые препятствия, связанные с таксономическими особенностями ископаемого материала. Требуется разработка новых специальных методов исследования.

Отдельные попытки изучения ископаемых биополимеров, главным образом палеопротеинов, для таксономических целей делались нами на различном палеонтологическом материале наилучшей сохранности. В частности, изучались палеопротеины матриц различных слесв экзоскелетов и ископаемые остатки мантии разных видов: три-

гонионид, унионид, лимноциренид, вивипарид, псевдокардинид и других мезозойских и кайнозойских лимнических моллюсков, давших положительную биуретовую реакцию на полипептиды. Предварительно диализованные для удаления свободных аминокислот и других низкомолекулярных соединений, образцы палеопротеинов последовательно обрабатывались в системе органических растворителей. Было установлено, что палеопротеины матриц экзоскелетов лимнических моллюсков частично растворяются в растворах (различной концентрации) мочевины, тиогликолевой, дихлоруксусной и надуксусной кислот, в растворах LiBr , аммония и комплексных солей: Cu -этилендиамина и тетрапиридинкобальтхлорида $[\text{Co}(\text{Py})_4]\text{Cl}_2$. Последующее действие на перешедшие в раствор фракции палеопротеинов, обычными белковыми осадителями (ацетоном, спиртом, трихлоруксусной кислотой) приводило к выпаданию их в осадок.

Всего таким способом из палеопротеинов экзоскелетов мезозойских и кайнозойских лимнических моллюсков удалось выделить до восьми различных фракций. Методами тонкослойной гельфильтрации было установлено затем, что молекулярные веса этих фракций находились в пределах 1000–8000. Количественные соотношения выделенных фракций палеопротеинов обнаружили ясно выраженную видоспецифичность. Однако трудность нахождения палеонтологического материала необходимого уровня сохранности пока сильно ограничивают возможность использования данных фракционирования палеобиополимеров для таксономических целей. В настоящее время изучение таксономической специфичности биохимического состава современных и палеонтологических объектов наиболее разработано для уровня мономерных компонентов биополимеров. При этом для таксономических исследований современных и ископаемых лимнических моллюсков наиболее доступно изучение аминокислотного состава протеиновых матриц из основных слоев после их предварительной деполимеризации гидролизом. Еще более перспективным было бы изучение соотношений азотистых оснований выделяемых из полинуклеотидов палеонтологических остатков в результате гидролиза, так как ДНК непосредственно связана с генотипом организма. Однако пуриновые и пиримидиновые основания, которые иногда удается выделить из палеонтологических остатков, в экзоскелетах лимнических моллюсков до последнего времени обнаружены не были. Лишь в том случае из ископаемых остатков мантии меловых саиншандий удалось в последнее время выделить и количественно хроматографически разделить аденин, гуанин, цитозин и тимин.

Видоспецифичность аминокислотного состава протеиновых матриц раковин современных моллюсков была доказана почти одновременно работами ряда исследователей разных стран (Roche et al. 1951; Florkin, 1963, 1965; Hare, Abelson, 1964). Более того сравнительное биохимическое исследование состава конхиолина раков

вни различных родов пелеципод, гастропод и цефалопод и факторный анализ полученных данных позволило Дегенсу с соавторами (Degens, 1967; Ghiselin et al., 1967) разработать даже схему их филогении. Палеобиохимические исследования раковин пресноводных моллюсков разного геологического возраста, выполненные в нашей лаборатории, также обнаружили специфичность аминокислотного состава склеропротеинов матриц разных слоев раковин и изменчивость состава конхиолина аналогичных слоев в связи с таксономией и экологией (Колесников, 1970, 1972б).

Для палеобиохимических исследований таксономической специфичности аминокислотного состава протеинов можно использовать любой слой экзоскелетов лимнических моллюсков. Однако наиболее целесообразно выбирать слой с максимальным содержанием палеопротеинов. В результате многочисленных исследований современно и ископаемого материала установлена некоторая закономерность в распределении органических веществ в экзоскелетах лимнических моллюсков, способная облегчить эту задачу. Это постепенное убывание концентрации органических и увеличение неорганических компонентов в последовательных слоях раковин от наружной стороны к внутренней. Слои экзоскелетов моллюсков в порядке убывания содержания органических компонентов образуют следующий ряд: периостракум, конхилиум, резилиум, призматический эктостракум, мезостракум замка, мезостракум и эндостракум.

В силу экологических и тафономических особенностей в экзоскелетах лимнических моллюсков аридных климатических зон хорошо развиты и нередко сохраняются в ископаемом состоянии все основные известные слои с органическими матрицами. Это сильно облегчило палеобиохимические исследования саиншандий, псевдогигрий, тригоноидесов, пликитотригоноидесов, бугинелл, протэллиптий и других меловых лимнических моллюсков Азии. Гораздо сложнее обстояло дело с ископаемыми лимническими моллюсками гумидных зон, у которых обычно лучше развит и чаще других сохраняется периостракум. Поэтому мы провели исследование периостракумов ископаемых пресноводных моллюсков с целью выяснения возможности использования их для палеобиохимических целей (Колесников, 1970).

Для анализов были отобраны из среднеюрских континентальных отложений якутской свиты бассейна образцы раковин шести видов пресноводных пелеципод - *Ferganoconcha subcentralis* Tsch. (F.S.), *F. curta* Tsch. (T. cu), *Tutuella crassa* Rag. (T. cr), *T. elongata* Rag. (T. el), *Pseudocardinia ungrensis* Mart. (Ps. u), *Ps. duraica* Mart. (Ps. d), и одного вида пресноводных гастропод - *Bithynia jurassica* M. Хотя ископаемые остатки раковин с сохранившимся периостракумом в гумидных мезозойских континентальных отложениях

и не редкость, однако подобрать серию остатков раковин определенных видов одинаково хорошей сохранности оказалось возможным лишь благодаря специальным сборам и наличию обширной коллекции ископаемых лимнических моллюсков Азии в Секторе палеолимнологии ИО АН СССР. Подбор близких форм сохранности перيوстракумов проводился по их спектрам отражения, снятым на фотоэлектрическом фотометре.

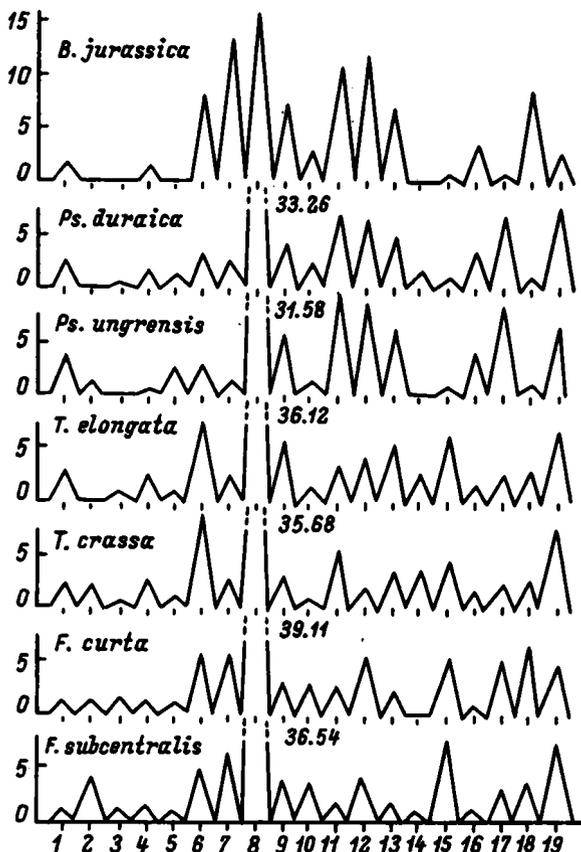


Рис. 16. Амнокислотные спектры палеопротеинов перيوстракумов среднеюрских лимнических моллюсков (в молярных процентах).

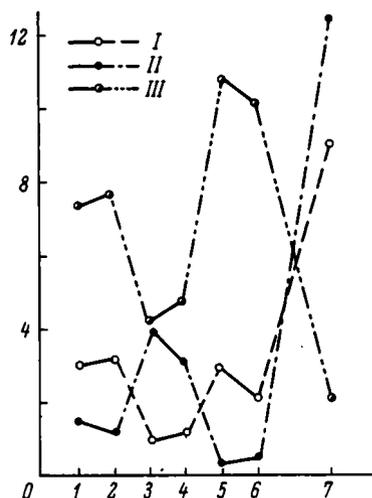
1 - лизин; 2 - орнитин; 3 - гистидин; 4 - аргинин; 5 - цистин; 6 - пролин; 7 - аспарагиновая кислота; 8 - глицин; 9 - серин; 10 - треонин; 11 - аланин; 12 - глутаминовая кислота; 13 - валин; 14 - метионин; 15 - тирозин; 16 - изолейцин; 17 - фенилаланин; 18 - лейцин; 19 - неидентифицированные аминокислоты.

Все идентифицированные аминокислоты, содержащиеся в гидролизатах исследованных образцов перيوстракумов, за исключением орнитина, относятся к числу обычных протеиновых аминокислот. Помимо связанных аминокислот, выделенных лишь после длительного гидролиза, во всех образцах были обнаружены и свободные аминокислоты, которые, однако, здесь не рассматриваются.

Конхиолин периостракумов большинства современных моллюсков состоит в основном из 19 аминокислот. В ископаемых периостракумах изученных образцов идентифицировано до 18 аминокислот. При этом в них не установлены он-пролин и он-лизин, входящие в состав многих современных форм, но обнаружен орнитин, обычно отсутствующий в современном конхиолине. Однако орнитин мог частично образоваться при гидролизе из аргинина. Как и в современных периостракумах, в ископаемых остатках изученных образцов преобладает глицин (до 39%) и содержится относительно много испараживаемой кислоты, пролина, серина, аланина, тирозина, глутаминовой кислоты и фенилаланина. Сравнение аминокислотного состава ископаемых остатков периостракумов с таковым современных моллюсков указывает на то, что этот состав не претерпел очень значительных изменений после захоронения раковин.

Рис. 17. График таксономической специфичности биохимического состава периостракумов юрских лимнических моллюсков.

I—III — отношения аминокислот:
 I — кислые/щелочные, II — пролин/фенилаланин, III — глицин-пролин; 1 — *Ferganoconcha subcentralis*, 2 — *F. curta*, 3 — *Tutuella crassa*, 4 — *T. elongata*, 5 — *Pseudocardinia ungrensis*, 6 — *Ps. duraica*, 7 — *Bithynia jurassica*.



Суммарная концентрация аминокислот в ископаемых периостракумах разных видов неодинакова и меняется в пределах 32–49 мкмоль/г.

Относительное содержание в них протеинов (или суммы аминокислот) в большей мере связано с экологией и тафономией моллюсков, чем с их систематикой, и виды одного рода по этому признаку нередко отличаются больше, чем виды разных родов. Для выявления таксономических различий на ископаемом материале гораздо более надежным критерием оказался спектр относительных концентраций индивидуальных аминокислот в периостракумах. Ископаемые

остатки периостракумов разных видов изученных образцов отличаются друг от друга по относительному содержанию большинства идентифицированных в них аминокислот (рис. 16). При этом виды разных родов по спектру концентраций аминокислот периостракумов отличаются значительно больше, чем виды одного рода.

Учитывая ту особую роль, которую играют в построении раковины аминокислоты со свободными группами (COO^- , NH_3^+), можно предположить, что соотношение кислых и щелочных аминокислот ($\frac{\text{К}}{\text{О}}$) имеет некоторый генетический смысл, что подтверждается его таксономической изменчивостью на примере изученных образцов (рис. 17).

Еще более четким показателем таксономической специфичности оказались отношения концентраций разных аминокислот и их сочетаний. Например, изученные виды ископаемых пресноводных моллюсков можно различать по отношению концентраций: 1) гетероциклической аминокислоты, пролина, к ароматической аминокислоте, фенилаланину ($\frac{\text{ПРО}}{\text{ФЕН}}$), 2) глицина к пролину ($\frac{\text{ГЛИ}}{\text{ПРО}}$) и 3) кислых аминокислот к основным ($\frac{\text{К}}{\text{О}}$) (рис. 17).

Наблюдаемые филогенетические различия аминокислотного состава в ископаемых остатках раковин пресноводных моллюсков согласуются с современными представлениями о внешней морфологии раковин как макроскопическом выражении молекулярных биохимических особенностей организма (Degens, 1967). Таксономическая изменчивость склеропротеинов раковин связана с той активной ролью, которую играет их состав и пространственная конформация в механизме роста раковин.

ПАЛЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПАЛЕОБИОХИМИИ И МИКРОСТРУКТУР ЭКЗОСКЕЛЕТОВ ЛИМНИЧЕСКИХ МОЛЛЮСКОВ

При взаимодействии живого вещества и среды изменяется и то и другое, т.е. изменение среды влияет определенным образом на эволюцию живого вещества, а живые организмы в свою очередь с момента своего возникновения становятся мощным фактором воздействия на среду. Поэтому палеоэкология, так же как и экология, занимается изучением как реакций живого вещества на условия среды, так и реакций среды на развитие жизни. Результаты взаимодействия этих двух основных компонентов биосферы „записаны“ как в специфике живого вещества, так и в различных особенностях среды. Отсюда и возможность двоякого подхода к единой палеоэкологической задаче – реконструкции физических, химических, биохимических и биологических особенностей биосферы, а в нашем частном случае – континентальных бассейнов минувших эпох. Другими словами, можно, с одной стороны, изучать состав, строение, свойства и пространственное размещение лимнических осадочных образований, а с другой – исследовать палеонтологические остатки лимнических организмов. В сущности, наиболее полные и достоверные результаты можно получить лишь путем сочетания этих двух подходов, особенно принимая во внимание неполноту геологической летописи.

Палеоэкологическое изучение осадочных образований с целью реконструкции физико-химических условий в водных бассейнах в период их накопления давно уже является признанным направлением в геологии. Палеолимнология, используя достижения в этой области

отечественной и зарубежной науки, имеет возможность в настоящее время реконструировать обширный комплекс экологических условий, характерных для лимнических бассейнов прошлого.

Среди основных экологических параметров континентальных водоемов, имеющих наибольшее значение для палеолимонологических реконструкций и которые можно оценить с помощью палеобиохимических и микроструктурных исследований, следует в первую очередь назвать климат и гидрохимию. При этом климат, определяющий тепловой и водный балансы, в значительной мере контролирует и химизм вод. Из компонентов климата ведущим является температурный режим и баланс влаги. Тепловой режим может быть охарактеризован максимальными, средними и минимальными значениями годовых, сезонных и суточных температур, амплитудой их колебаний, сезонным распределением и т.д. В водном балансе необходимо знание общего соотношения прихода и расхода влаги. Главными гидрохимическими характеристиками являются минерализация вод, или соленость (количество минеральных веществ в воде в мг/л или г/кг), и химический (ионный) состав воды.

По степени минерализации среди континентальных вод различают (Алекин, 1970) пресные ($< 1\%$), солоноватые ($1-24.7\%$), соленые ($24.7-50\%$) воды и рассолы ($> 50\%$). Лимнические водоемы настоящего и прошлого могут иметь соленость всех перечисленных степеней в отличие от рек, минерализация воды которых не поднимается обычно выше $1-2\%$, а также в отличие от вод Мирового океана, соленость (34.7%) которых довольно стабильна. При оценке химизма вод континентальных водоемов прошлого удобно использовать классификацию природных вод, разработанную А. О. Алекиным (1970), в основу которой положено соотношение преобладающих анионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+).

Существуют некоторые особенности химического состава вод континентов и океана, позволяющие их разграничивать. В частности, для морской воды характерно преобладание одновалентных ионов (Na^+ и Cl^-) и довольно постоянный состав, слабо меняющийся даже при опреснении, в то время как в континентальных водах преобладают двухвалентные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и анионы (HCO_3^- , SO_4^{2-}). Однако при этом необходимо учитывать отмеченное О. А. Алекиным (1970) закономерное изменение ионного состава воды озер с изменением степени их минерализации, обусловленное различной растворимостью солей [$0.5-1\%$ ($\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$) \rightarrow $1-3\%$ ($\text{SO}_4^{2-} + \text{Na}^+$) \rightarrow $3-5\%$ (SO_4^{2-} , $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$)].

Условной границей распространения пресноводной фауны в эстуриях считается соленость в 5% . В соответствии с масштабами и задачами палеолимонологических реконструкций, а также возможностями существующих методов при оценке экологических параметров пользуются их абсолютными и относительными величинами, со-

отношениями и колебаниями этих величин, а также качественными характеристиками, обобщенными комплексными, прямыми и косвенными суждениями. Нельзя забывать, что палеолимнологические реконструкции возможны и целесообразны лишь для значительных интервалов времени, и поэтому основное значение приобретают обобщенные средние качественные и полуколичественные характеристики.

1. Палеоэкологическое значение палеобиохимии

Биохимические реакции организма на физические и химические параметры среды фиксируются в составе и структуре органических компонентов экзоскелетов беспозвоночных. Возможности палеоэкологических интерпретаций палеобиохимических особенностей ископаемых остатков лимнических организмов вообще довольно широки. Здесь же мы ограничимся лишь кратким рассмотрением использования палеобиохимии экзоскелетов лимнических моллюсков для палеоэкологических целей.

Одной из важнейших для палеоэкологии характеристик моллюсков является относительное содержание протеинов в их экзоскелетах, или соотношение органических и неорганических компонентов, которые могут быть выражены в виде отношений: конхиолин/ $CaCO_3$, N (протеиновый)/ $CaCO_3$, сумма аминокислот/ $CaCO_3$, относительной толщиной periostracum и т.д. Многочисленными исследованиями современных и ископаемых моллюсков установлено, что относительное содержание протеинов в экзоскелетах у лимнических моллюсков в целом заметно выше, чем у наземных и морских. Periostracum лимнических моллюсков в большинстве случаев более развит и сложней устроен, чем у морских. В пределах лимнической группы моллюсков относительное содержание протеинов и толщина periostracum зависят от климата и химизма среды, и в частности от температуры, солености и pH воды.

Каждый вид моллюсков секретирует в определенном количестве свойственную ему склеропротеиновую матрицу, определяющую структуру минеральной части раковины и ее морфологию в целом. Количество же $CaCO_3$, кристаллизующегося на этой основе, контролируется содержанием ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} в окружающей среде, что в свою очередь в значительной мере определяется климатическими факторами. В экзоскелетах моллюсков органические и минеральные компоненты, обладающие различными полями устойчивости и тесно связанные между собой, защищают друг друга от агрессивных воздействий окружающей среды. Так, конхиолин periostracum и матриц известковых слоев защищает $CaCO_3$ от раст-

ворения в кислой, восстановительной среде гумидного климата, будучи в этих условиях более устойчивым. В то же время CaCO_3 и другие неорганические компоненты известковых слоев защищают протеиновые матрицы экзоскелетов от разрушения в щелочной, окислительной обстановке жаркого аридного климата, а также от вредных бактериальных и энергетических воздействий. Поэтому при переходе лимнических моллюсков из одной климатической зоны в другую у них происходит инверсия защитных функций органических и неорганических компонентов раковины.

В кислых, восстановительных условиях лимнических бассейнов гумидных климатических зон для защиты от растворения CaCO_3 необходим более мощный периостракум и более развитая конхиолиновая матрица остальных слоев. В лимнических же бассейнах аридных зон моллюски удовлетворяются относительно более тонким периостракумом, и им требуется большее количество CaCO_3 для защиты органической матрицы от разрушения в щелочных, окислительных условиях жаркого аридного климата. Повышенная обычно минерализация лимнических водоемов аридных зон способствует повышенной минерализации органических матриц экзоскелетов. Этим и объясняется наблюдаемое на современном и ископаемом материале снижение отношений конхиолин/ CaCO_3 и периостракум/ CaCO_3 у лимнических моллюсков тех же или таксономически близких групп при переходе от умеренного гумидного климата к жаркому гумидному и наконец к жаркому аридному климату.

Закономерности, рассмотренные выше, были прослежены нами на обширном материале ископаемых лимнических моллюсков из различных палеоклиматических зон Азии, и в частности на юрских псевдокардиниях, фергансконхах, тугуеллах, сибиреконхах, аргуниеллах и меловых санишандиях, псевдогириях, протэллиптиях, куниопсисах, лимноциренидах и вивипаридах (Колесников, 1970; Колесников, Мартинсон, 1971).

В пределах одной климатической зоны относительное содержание конхиолина в раковинах лимнических моллюсков может быть связано с колебаниями солености (обусловленными колебаниями климата), как это было показано Дегенсом на примере миоценовых плянорбид из лимнических отложений ФРГ (Degens, Love, 1965). В результате исследований последних лет (Wilbur, Simkiss, 1968; Meenakshie et al., 1969) было установлено влияние искусственного и естественного изменения солености вод на аминокислотный состав протеинов периостракума и органических матриц других слоев экзоскелетов моллюсков, в том числе и лимнических. Так, повышение солености (в эксперименте — концентрации NaCl) до 20% приводило у современных лимнических гастропод *Potamopyrgus* к заметному увеличению содержания гистидина, глутаминовой кислоты и лейцина с одновременным снижением количества

аспарагиновой кислоты и глицина в периостракуме. В целом у лимнических гастропод в периостракумах отмечается больше глицина и меньше лизина, аргинина, аспарагиновой кислоты и серина, чем у морских. Отмечается также (Degens et al., 1967) тенденция к концентрации глицина, изолейцина, лейцина и валина наряду с уменьшением треонина, глутаминовой кислоты и пролина в органических матрицах моллюсков с повышением температуры. Однако при этом не следует забывать о существовании видоспецифичности биохимических реакций на экологические условия.

Палеосоленость, равно как и химический (ионный) состав вод континентальных водоемов прошлого, может быть определена путем изучения содержания В, Cl, Br, Mg, Sr и других элементов, сорбированных органическим веществом экзоскелетов лимнических моллюсков, о чем подробнее будет сказано несколько позже.

Наконец, для определения палеотемператур лимнических бассейнов прошлого и относительной влажности палеоклимата могут быть использованы тафономические методы, основанные на количественной оценке степеней сохранности биогенных компонентов экзоскелетов и применении уравнений кинетики. Однако поскольку основное назначение этих методов – оценка тафономических преобразований организмов минувших эпох, то их целесообразней рассмотреть в следующей главе, посвященной палеобиохимическим аспектам тафономии.

2. Палеоэкологические аспекты микроструктурных и биогеохимических исследований

В настоящее время наиболее обширную информацию об основных физических и химических параметрах континентальных водоемов прошлого дает изучение минеральной части экзоскелетов лимнических моллюсков. Это и понятно, поскольку к минеральным составляющим приложимы самые разнообразные методы исследований, разработанные для минералов в других науках и нередко для других целей.

Для реконструкции палеотемператур в палеолимнологии успешно используется классический метод, разработанный Х. Юри (Urey et al., 1951; Тейс и др., 1960; Боуэн, 1969) и основанный на измерении соотношения стабильных изотопов кислорода O^{16} / O^{18} в органогенном $CaCO_3$. В нашей лаборатории этот метод из-за отсутствия соответствующей масс-спектроскопической аппаратуры не применялся, хотя несомненно его большая перспективность. Оценки палеотемператур могут быть проведены, кроме того, на основе изучения отношений Mg/Ca и Sr/Ca в раковинах моллюсков, в том числе и лимнических (Берлин, Хабаков, 1960; Берлин и др.,

1970). Однако при этом необходимо учитывать, что эти отношения связаны также и с соленостью.

Кроме этих широкоизвестных методов определения палеотемператур в палеолимнологии, в последнее время делаются попытки использовать методы газовой-жидких включений и трекков спонтанного деления в органических минералах экзоскелетов и в аутигенных минералах лимнических отложений.

Палеогидрохимические реконструкции лимнических бассейнов минувших геологических эпох в настоящее время могут проводиться на основе нескольких независимых методов, дополняющих друг друга и дающих возможность взаимного контроля.

В процессе своего роста экзоскелеты лимнических гидробионтов захватывают из окружающей среды содержащиеся в ней соединения и элементы. В зависимости от формы захвата компонентов среды (консервация, совместная кристаллизация, адсорбция) различают по крайней мере три их типа: включения легкорастворимых солей, труднорастворимые соли и поглощенный комплекс анионов и катионов. Все они отражают в той или иной мере особенности химизма первоначальной среды и могут с учетом свойственных им ограничений быть использованы для палеогидрохимических реконструкций лимнических бассейнов.

В качестве показателя палеосолености континентальных водоемов прошлого успешно используются (Гуляева, Иткина, 1962; Гуляева, Поделько, 1967) содержание в глинистых породах основных элементов (Cl, Br, J, F, Na), входящих в состав легкорастворимых солей, или различные их отношения (Br/J; Cl/Br; Cl/F; Na/Cl). Однако легкорастворимые соли, наиболее непосредственно отражающие химизм вод, вследствие большой геохимической подвижности требуют исключительных условий для своей неизменной сохранности в ископаемом состоянии. К числу наиболее благоприятных условий для консервации солевого состава первичной среды относится образование газовой-жидких внутри- и межкристаллических включений в карбонатных слоях раковин моллюсков, а также в сингенетических карбонатах, гипсах, опалах и других аутигенных минералах.

Изучение внутрикристаллических включений окружающей среды в минералах с целью получения всесторонней геохимической информации выросло в обширную научную дисциплину со своими методами исследования (Ермаков, 1972). Весьма перспективны и палеогидрохимические аспекты изучения жидких включений в осадочных карбонатах и гипсах (Lamar, Shrode, 1953; Weber, 1964; Sabouraud-Resset, 1972; Saboraud et al., 1972).

В самое последнее время жидкие включения удалось обнаружить в толстостенных арагонитовых раковинах мезозойских лимнических моллюсков (тригионидид, унионид, псевдокардинид), однако иссле-

дования их еще не завершены. Вероятно, с подобными включениями легкорастворимых солей, захваченных раковиной в процессе роста, связано отмеченное ранее у ископаемых лимнических моллюсков увеличение содержания Na с повышением минерализации вод при переходе от гумидных к аридным условиям.

При использовании труднорастворимых солей в качестве палеогидрохимических показателей применяются отношения Mg / Ca и Sr / Ca в составе известковых слоев раковин. Эти отношения в раковинах и сыворотке крови пресноводных моллюсков на порядок ниже, чем у морских, что хорошо коррелируется с соответствующими соотношениями их в пресной и морской воде.

Одним из наиболее разработанных методов палеогидрохимических реконструкций в настоящее время является метод, основанный на изучении поглощенного (адсорбированного) комплекса ионов. Примененный первоначально К. К. Гедройцем (1922) для изучения химизма почв, этот метод в дальнейшем усилиями ряда исследователей и в особенности И. С. Грамберга (1970) и Н. С. Спиро (1965) стал наиболее распространенным палеогидрохимическим методом, успешно используемым и в палеолимнологии.

Состав катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+), поглощенных глинистыми минералами, окислами и гидроокислами железа, марганца и органическими компонентами осадочных пород и палеонтологических остатков, находится в определенной зависимости от ионного состава и концентрации водных растворов, с которыми они соприкасались до начала процессов литификации. На основе изучения сорбционной активности поглощающих сред в опытах с искусственными пресными, солоноватыми и морскими водами (Спиро, 1965; Ludwig, 1970) и определения поглощенного комплекса катионов в палеонтологических остатках возможны количественные оценки солёности и ионного состава вод континентальных водоемов прошлого.

Наконец, в качестве критерия палеосолёности в палеолимнологии может быть использовано содержание бора в глинистых минералах и известковых раковинах лимнических моллюсков, поскольку оно резко различно в пресных и морских водах и осадках (Кейт, Дегенс, 1961; Гуляева, Поделько, 1967). Средняя величина содержания бора в современных и ископаемых осадках пресноводного генезиса ($44 \cdot 10^{-4}\%$) на порядок меньше, чем в морских ($115 \cdot 10^{-4}\%$), как это было установлено исследованиями Кейта и Дегенса (1961).

Ограничивающими факторами использования бора в качестве показателя палеосолёности является возможное аномальное содержание его в областях денудации и обогащение в результате вулканической деятельности. В арагонитовых раковинах мезозойских лимнических моллюсков (саиншандий, псевдогирий, протэллиптий, кунюпсов и псевдокардиний) из разных палеоклиматических зон Азии содержание бора колебалось в основном в пределах $11 \cdot 10^{-4}$ – $105 \cdot 10^{-4}\%$, достигая в некоторых случаях значений, характерных для солоноватых и почти соленых озер.

Скорость роста всякого организма в каждый определенный отрезок времени, с одной стороны, запрограммирована в его генотипе, а с другой – является функцией среды его обитания. Следовательно, колебания жизненных условий обуславливают и колебания скорости роста. В микроструктурах экзоскелетов многих беспозвоночных эти колебания записаны довольно определенно. Эта счастливая особенность экзоскелетов и положена в основу палеоэкологических реконструкций путем изучения микроструктур их прироста. Однако только благодаря огромному объему исследований по выявлению влияния факторов среды (температуры, солености, pH, динамики, глубины) на относительную скорость прироста экзоскелетов различных беспозвоночных в естественных и лабораторных условиях стало возможным практическое применение этого метода для палеоэкологических целей. В настоящее время установлено (Раппелла, 1972; Колесников, Мартинсон, 1971), что при определенных условиях в экзоскелетах моллюсков можно различить полосы прироста нескольких порядков – годовые, сезонные, месячные, недельные, суточные и более мелкие.

В особенностях микроструктур полос прироста зафиксированы все реакции организма на изменения условий среды (температуры, солености, тропности, динамики, глубины и т.д.). Микроструктурное изучение прироста экзоскелетов ископаемых лимнических моллюсков позволяет получать важную информацию о продолжительности и контрастности времен года (сезонов), палеотемпературах и глубине водоемов, времени репродукционных периодов, сезоне и возрасте гибели моллюсков. При этом количественный анализ и статистическая обработка данных изучения – линий прироста разных порядков и их соотношений – позволяет получить приближенную количественную оценку экологических условий в древних лимнических водоемах.

Принятая в нашей лаборатории методика изучения микроструктур экзоскелетов лимнических моллюсков для палеоэкологических целей сводится к приготовлению из каждой изучаемой раковины серии специальных препаратов. В зависимости от целей и объектов существует несколько вариантов методики приготовления препаратов. В общем случае изготавливается серия параллельных срезов с раковины, которые после соответствующего проявляющего (окрашивания или травления 5% ЭДТА) изучаются под микроскопом. Время травления слабыми растворами кислот устанавливается экспериментально в зависимости от особенностей образца (состава и сохранности). В некоторых случаях удается сильно упростить технику приготовления препарата путем использования реплик со срезов на ацетатную пленку и органическое стекло.

Приготовленный одним из описанных выше способов препарат изучают под микроскопом (МБИ-6, МЛ-2) при увеличениях, позволяющих наблюдать одновременно линии прироста разных порядков, и фотографируют последовательно весь срез с перекрытием, с тем

чтобы составить непрерывный разрез. С серии полученных таким образом негативов делают на фотопластинку (9x12) позитив спектра прироста каждого среза при помощи фотоувеличителя и специальной кассеты. Позитив со спектрами микроприроста исследуют на композиторе ИЗА-2 и измеряют параметры прироста для всей серии срезов каждого экземпляра. Полученные данные после статистической обработки используются для дальнейших построений и анализа палеоэкологических условий в лимнических бассейнах прошлого.

Попытки решить одну и ту же задачу разными методами не случайны, поскольку каждый из методов имеет свои ограничения и требует проверки путем сопоставления данных, полученных независимыми методами. Тем более отрадно отметить, что в большинстве случаев палеоэкологические реконструкции, выполненные в палеолимнологии всеми рассмотренными выше методами, дают хорошо сопоставимые результаты.

ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТАФНОМИИ

Тафономия – наука об условиях сохранности остатков организмов в ископаемом состоянии – была создана и названа нашими выдающимися соотечественниками сравнительно недавно. Среди многочисленных аспектов тафономии современную палеобиохимию прежде всего интересует изучение на молекулярном уровне пост-смертного преобразования живого вещества в условиях литосферы. Основная цель палеобиохимической тафономии заключается в установлении условий, определяющих наилучшую консервацию тканей и сохранность биомолекул в процессе литогенеза. Необходимость таких исследований определяется тем, что для решения большинства рассмотренных выше палеолимнологических задач методами палеобиохимии требуется материал уникальной сохранности, а также возможность количественной оценки его тафономического преобразования. Чтобы быть целенаправленным, поиск и оценка такого материала должны иметь строго научную основу.

В самом широком смысле палеобиохимическая тафономия представляет собой одно из звеньев большого биологического круговорота веществ в природе. Основная часть отмирающего живого вещества минерализуется до погребения. Лишь незначительная доля из погребенных в осадок остатков организмов fossilизируется и доходит до нас в ископаемом состоянии в том или ином виде. Доля погребенного и fossilизированного органического вещества предопределялась совокупностью географических и геологических условий и менялась во времени и пространстве. В зависимости от комплекса факторов в fossilизированных остатках в той или иной форме сохраняются первичные биоструктуры и отдельные биомолекулы.

К числу основных тафономических факторов относятся температура, влажность, концентрация водородных ионов (pH), окислитель-

но-восстановительный потенциал (E_h), биохимическое воздействие, литологические особенности вмещающих толщ, характер вторичной минерализации и тектонические условия. В разных условиях в зависимости от продолжительности воздействия различные сочетания перечисленных факторов приобретают ведущее значение в преобразовании тех или иных исходных компонентов живого вещества. В общем случае, как это выяснено уже давно, наиболее благоприятным для сохранности большинства биогенных соединений является быстрый выход их из зоны окисления и сферы ферментативного воздействия микроорганизмов в условиях минимальной влажности и постоянных умеренных или низких температур.

Экспериментальное изучение с целью количественной оценки влияния отдельных физических и химических факторов среды литогенеза на характер и степень изменения исходных органических веществ проводилось многими исследователями (Vallentyne, 1960, 1964; Abelson, 1963; Деренс, 1967; Sellers, 1965; Gregoire, 1968; Дроздова, 1968; Rolfe, Brett, 1969). Особенно привлекала их идея создания универсального ряда устойчивости органических веществ в ископаемом состоянии в зависимости от основного, как они полагали, фактора — температуры. Исходя из экспериментальных данных пиролиза чистых биогенных соединений (главным образом аминокислот) на основе уравнений кинетики рассчитывались константы скорости распада, которые рассматривались в качестве критерия устойчивости этих соединений в ископаемом состоянии. Таким способом отдельными авторами (Abelson, 1963; Vallentyne, 1964, и т.д.) для одних и тех же соединений были получены различные ряды устойчивости. Была даже выдвинута гипотеза о прямой связи между температурой плавления аминокислот и сохранностью их в ископаемом состоянии.

Однако дальнейшие исследования показали слишком значительные расхождения между фактической устойчивостью аминокислот в ископаемом состоянии и теоретически рассчитанной. В частности, наименее устойчивые, по таким расчетам, аминокислоты неоднократно находились нами и другими исследователями в древнейших (до $1.6 \cdot 10^9$ лет) докембрийских слабометаморфизованных отложениях. Кроме того, экспериментальный пиролиз аминокислот и других биогенных соединений непосредственно в палеонтологических остатках (в запаянных в атмосфере аргона ампулах) дал значения, отличные от таковых для чистых веществ. Стало очевидным, что первоначальная модель тафономических преобразований, положенная в основу определения устойчивости органических соединений, была слишком упрощена и не учитывала важных факторов. Постепенно стало выявляться в полной мере значение для тафономии процессов вторичной минерализации (окремнения, карбонатизации, фосфатизации), автолиза (автоферментации), стерилизующего действия растительных антисеп-

тиков, консервирующего эффекта конденсированного органического вещества и минералов, включая минеральные компоненты скелетов организмов.

При низких значениях pH (3–6), нередко встречающихся в континентальных водоемах, и наличии в растворе даже небольших количеств SiO_2 существенное значение приобретают процессы силификации (окремнения) остатков лимнических организмов (в особенности растительных и экзоскелетов беспозвоночных). Особый интерес для тафономии представляют явления локального окремнения вызванные местными понижениями pH вокруг отмерших организмов в результате бактериального разложения их органического вещества с выделением CO_2 . А низкие значения pH благоприятствуют, с одной стороны, растворению CaCO_3 экзоскелетов, а с другой — коагуляции SiO_2 и H_2O , что способствует очень тонкому замещению тканей организмов с сохранением мельчайших деталей их строения. Последующая постепенная дегидратация гелей кремнезема приводит к образованию опала, надежно защищающего оставшиеся органические вещества от всевозможных последующих неблагоприятных воздействий.

Тафономические возможности силикагелей совершенно уникальны. Они способны давать реплики вплоть до молекулярного уровня. Дело в том, что силикагели обладают свойством специфической избирательной адсорбции, заключающимся в способности сохранять „память“ о веществе, в присутствии которого они формируются. Эта „память“ проявляется в том, что сформованный таким образом силикагель приобретает повышенную избирательную адсорбционную способность к молекулам вещества формователя.

Явление специфической адсорбции силикагелей было открыто еще в 1930 г. М. Б. Поляковым. Однако разработано и объяснено оно было лишь сравнительно недавно рядом исследователей и в особенности В. В. Патрикеевым (Патрикеев, Шолин, 1964; Воронков и др., 1971). Это явление используется нами вслед за В. В. Патрикеевым в количественной тонкослойной хроматографии для разделения веществ с близкими R_f и оптических изомеров. Объясняется „память“ специфически сформованных силикагелей „отпечатками“ („репликами“), выраженными в пространственном размещении молекул SiO_2 в соответствии с формой молекул органических веществ формователя. После дегидратации гель кремнезема сохраняет молекулярные реплики даже в весьма жестких условиях, в которых сами органические молекулы уже существовать не могут. Эта особенность кремнезема может быть использована для реконструкции исчезнувших биомолекул в древнейших архейских кремнистых породах — свидетелях начала биогенного синтеза на Земле.

Большое значение для правильного понимания конечных результатов тафономических преобразований биогенных веществ имеет яв-

ление взаимной экранизации (защиты) органических и минеральных компонентов от неблагоприятных воздействий среды. При этом системы, состоящие из органических и минеральных компонентов, таковой, например, являются экзоскелеты организмов, в целом могут быть более устойчивы (к более широкому спектру условий), чем каждая составляющая в отдельности. Объясняется это явление, вероятно, тем, что более устойчивые в данных условиях компоненты системы, в частности различные минералы и конденсированное (метаморфизованное) органическое вещество (например, кероген), берут на себя основную энергетическую нагрузку неблагоприятных воздействий, защищая тем самым сорбированные, внутрикристалльные или различным образом связанные с ними малоизмененные биомолекулы.

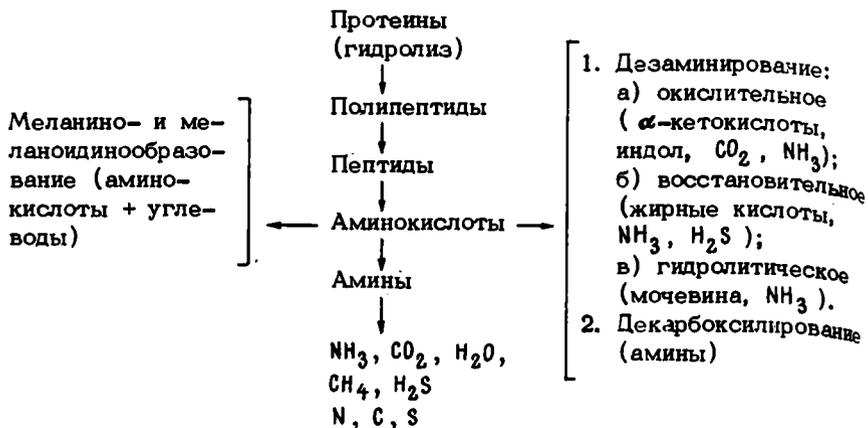
На повышенную устойчивость сорбированных на глинистых минералах протеинов и аминокислот против ферментативного и минерального гидролиза, а также различных энергетических воздействий обратили внимание давно (Mattson, 1932). Дальнейшие исследования на самом различном материале, включая литологические образцы разного возраста, подтвердили суть этого наблюдения (Kroeberlein, 1966; Vajor, 1967; Клубова, 1971, и др.).

Сравнительный анализ данных пиролиза экзоскелетов нижнемоловых лимнических моллюсков (лимноциренид) и чистой склеропротеиновой матрицы выявил существенно большую устойчивость протеинов первых (Колесников, 1971). В настоящее время единственный пока путь оценки защитного эффекта — это эксперимент с конкретными образцами (определение энергии активации). Этим способом мы и пользуемся при количественной оценке основных параметров тафономических преобразований биогенных соединений в палеонтологических образцах. Помимо рядов устойчивости биогенных соединений, для более полных тафономических реконструкций необходимо изучение полей устойчивости каждого соединения в широком диапазоне условий при совместном их действии.

Процесс разложения биополимеров в условиях биосферы и литосферы довольно сложен. Упрощенная схема разложения протеинов в биосфере может быть представлена на стр. 122.

Изучение конечных продуктов распада протеинов в палеонтологических остатках иногда дает возможность оценить преобладающее направление их преобразования.

В качестве критерия для оценки степени тафономических изменений протеинов матрицы экзоскелетов ископаемых моллюсков нами используется относительное содержание полипептидов, аминокислот и N, C, S. В некоторых случаях удобнее использовать отношения C/N , C/H , O/C и другие в органическом веществе раковин (Hudson, 1967; Дегенс, 1967). Помимо этого, за критерии степени сохранности биогенных соединений палеонтологических остатков



принимают различные их физические свойства. Возможность их использования была подтверждена палеобиохимическими анализами в сравнительном изучении спектров отражения, показателей преломления, блеска, микротвердости и плотности палеопротеинов экзоскелетов мезозойских лимнических моллюсков разных районов Азии (Колесников, 1970; Колесников, Мартинсон, 1971).

Одним из наиболее интересных направлений в палеобиохимической тафономии является изучение термостабильности палеобиомолекул с учетом фактора времени, экранирующего эффекта и других параметров диагенеза. Эти исследования позволили подойти к количественной оценке палеотемператур и метаморфизма (в частности, его продолжительности). Теоретическую основу этого метода удобней всего рассмотреть на примере кинетики пиролиза (термического распада) аминокислот, например в склеропротеинах экзоскелетов лимнических моллюсков. Прежде всего, как это было экспериментально показано Дегенсом (Degens, 1964) и Валлентайном (Vallentyne, 1964), а затем подтверждено многими другими исследователями, реакция термического разложения аминокислот в инертной среде является реакцией первого порядка. Другими словами, при пиролизе аминокислот установлено, что логарифмы концентрации ($\lg C$) находятся в линейной зависимости от времени (t), т.е. на графике дают прямую линию. Скорость химической реакции можно измерить по уменьшению во времени (t) концентрации (C) исходного вещества (например, аминокислот), распадающегося в ходе определенного химического процесса, или по увеличению концентрации нового вещества, образующегося в результате реакции (например, аминов, азота, углерода).

Скорость (v) реакции первого порядка определяется согласно зависимости

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \quad (1)$$

где v - скорость реакции; C - концентрация исходного вещества, t - время реакции; k - удельная скорость реакции (константа скорости реакции в обратных секундах - сек.⁻¹). Таким образом, скорость реакции разложения прямо пропорциональна концентрации исходного вещества. В данном случае $-\frac{dC}{dt}$ - скорость, с которой уменьшается концентрация. Интегрируя уравнение (1) в пределах концентрации от C_0 до C_1 и времени от t_0 до t_1 , получим:

$$-\int_{C_1}^{C_0} \frac{dC}{C} = k \int_{t_0}^{t_1} dt \longrightarrow \ln C_0 - \ln C_1 = k(t_1 - t_0), \quad (2)$$

или, переходя от натуральных логарифмов к десятичным, имеем

$$k t = \ln \frac{C_0}{C_1} \longrightarrow k = \frac{2.303}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C_1}, \quad (3)$$

где C_0 - концентрация в начале реакции при $t_0 = 0$; C_1 - концентрация по истечении времени $t = t_1 - t_0$.

Потенцирование уравнения (2) дает

$$C_1 = C_0 \cdot e^{-kt}. \quad (4)$$

Удельная скорость реакции распада может быть представлена числовым значением k (т.е. долей вещества, распадающегося в секунду) или периодом полураспада (τ), т.е. временем, в течение которого распадается половина данного количества вещества. Бессмысленно говорить о времени полного разложения вещества, поскольку теоретически для этого потребуется бесконечное время.

Для случая полураспада (τ) должно соблюдаться условие

$$\frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{0.5}.$$

Отсюда из уравнения (3) имеем

$$k = \frac{2.303}{t_{0.5}} \cdot \lg 2 = \frac{0.693}{t_{0.5}}, \quad \text{а из него} - \tau = \frac{0.693}{k}. \quad (5)$$

Для реакций первого порядка период полураспада (τ) не зависит от исходной концентрации. Скорость реакции разложения может быть, кроме того, выражена в долях распада, связанных с основанием натурального логарифма (e), что удобно для дальнейших расчетов.

Например, скорость реакции может быть выражена в $\frac{1}{e} = \frac{1}{2.718} = 0.368$ распада ($\tau = 0.368$). При этом должно соблюдаться условие

$$\frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{\frac{1}{e}} = \frac{1}{\frac{1}{2.718}} = 2.718 = e.$$

Подставляя это значение в уравнение (3), имеем

$$k = \frac{2.303}{t} \cdot \lg e = \frac{0.9995}{t_{0.368}}$$

$$\text{Отсюда} \quad \tau_{(0.368)} = \frac{0.9995}{k} \approx \frac{1}{k}, \quad (6)$$

где $\tau_{(0.368)}$ - время 0.368 распада.

Как уже говорилось выше, скорость термического разложения аминокислот можно измерить по уменьшению их концентрации во времени (по мере протекания реакции разложения). Уменьшение концентрации аминокислот с течением времени ($-\frac{dC}{dt}$) может быть установлено по крайней мере двумя путями. Во-первых, это можно сделать экспериментальным путем. Для этого требуется знать исходные концентрации (C_0) аминокислот и аналитически установленные концентрации (C_1) их после пиролиза в течение определенного времени (t). Второй путь применим для палеонтологических объектов. Он заключается в теоретическом расчете исходных концентраций (C_0) аминокислот на основании процентного содержания углеродистого (C) вещества и азота (N) при контроле на основе данных о биохимической специфичности таксономически определенного организма. Конечная концентрация (C_1) в этом случае определяется в палеонтологическом образце количественным палеобиохимическим методом.

Экспериментальное определение изменения концентрации аминокислот во времени при определенном термальном воздействии мы проводили следующим образом.

Запаянные в токе аргона или в вакууме стеклянные ампулы с 1) аминокислотами заданной концентрации, или 2) со смесью аминокислот заданной концентрации или протеинами с определенными

минералами или породами (известняк, аргиллит, арагонит, монтмориллонит, силикагель и т.д.), или 3) палеонтологические образцы с аналитически определенной концентрацией аминокислот, нагревались при постоянных заданных температурах T (298°K , 383°K) в течение заданных промежутков времени ($t_1, t_2, t_3 \dots t_n$), равных соответственно: $36 \cdot 10^2$, $8 \cdot 10^3$, $2 \cdot 10^4$ секунды. По истечении заданного времени ампулы охлаждались и в них определялись концентрации аминокислот ($C_1, C_2, C_3 \dots C_n$).

Для определения удельной скорости реакции (k) необходимо вычислить логарифмы концентрации ($\lg C_i$). После этого удельную скорость реакции можно либо вычислить по формуле (3), либо найти графически. Для графического определения удельной скорости реакции (k) на основании табличных данных строится график зависимости $\lg C$ от t . Для этого на ось абсцисс наносится значение t , а на ось ординат значение $\lg C$ (для соответствующих времен нагревания). Для соблюдения размерности выбирают масштаб, увеличивая $\lg C$ в 10^3 раз. На график наносятся точки, соответствующие $\lg C$ после определенного времени t пиролиза при определенной температуре T . Полученные точки соединяют между собой. При этом должна получиться прямая линия, если рассматриваемая реакция первого порядка. С осью абсцисс эта прямая образует угол (α), тангенс которого определяет значение k , согласно формуле: $k = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2.303$. А так как мы откладывали на графике $\lg C \cdot 10^3$, то полученное значение следует умножить на 10^{-3} . В некоторых случаях удобнее на график наносить не $\lg C$, а $\lg C^0 C^1$, для чего используются те же табличные данные, так как $\lg C^1/C^0 = \lg C^0 - \lg C^1$.

Зная удельную скорость реакции (k) для определенной температуры T , можно подсчитать период полураспада для данной температуры - $\tau_T = \frac{0.693}{k}$ или величины $\tau_{0.368} = \frac{\tau_T}{2}$ распада по формуле (6).

Пользуясь этими данными можно, в частности, вычислить промежуток времени, за который аминокислоты разложатся, скажем, на 90% (или их останется 10%). Из равенства (3) следует

$$t_{x_{90\%}} = \frac{2.303 \cdot \lg \frac{100}{10}}{k} .$$

Анализируя изменения концентрации (C) аминокислот после пиролиза при постоянных температурах (T) за различные промежутки времени ($t_1, t_2, t_3 \dots t_n$), а также делая такие анализы для различных заданных постоянных температур ($T_1, T_2, T_3 \dots T_n$), можно рассчитать значения удельных скоростей распада для различ-

ных температур ($k_{T_1}, k_{T_2}, k_{T_3} \dots k_{T_n}$), на основании которых можно получить значение энергии активации - E_a (кал./мол.). На основании полученных табличных данных ($k_{T_1}, k_{T_2}, k_{T_3} \dots k_{T_n}$) строим график, откладывая на оси абсцисс обратные значения $T(\frac{1}{T})$, а на оси ординат логарифмы удельных скоростей разложения - $\lg k_T$ ($\lg k_{T_1}, \lg k_{T_2}, \lg k_{T_3} \dots \lg k_{T_n}$), или на оси ординат - значения логарифма удельной скорости реакции ($\lg k$), а на оси абсцисс - значение температур T .

Согласно уравнению (8), мы должны получить прямую, нанося на ось абсцисс $\frac{1}{T}$, а на ось ординат $\lg k$. Если энергия активации (E_a) меняется с температурой, то зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ будет криволинейной, и в этом случае E_a определяется по наклону касательной к кривой. Зная угол наклона (α) полученной прямой к оси абсцисс, можно определить энергию активации (E_a) исходя из следующих положений. Если прологарифмируем уравнение Арренюса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7)$$

получим

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T}. \quad (8)$$

Взяв производную по температуре T от $\lg k$, имеем

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T^2}, \quad (9)$$

так как A - постоянная и, следовательно, будет равна нулю.

Интегрируя полученное уравнение (9) в пределах температуры от T_1 до T_2 и удельной скорости распада от k_1 до k_2 , имеем

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{2.303 \cdot R \cdot (T_2 \cdot T_1)},$$

отсюда

$$E_a = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot R \cdot 2.303}{T_2 - T_1},$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная 1.987 кал./град. моль. Поэтому предыдущую формулу можно записать следующим образом:

$$E_a = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot 4.576}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

С помощью этой формулы можно по табличным данным рассчитать энергию активации исследованных веществ (аминокислот), для чего рекомендуется брать наиболее удаленные значения k и T . Расчет энергии активации (E_a) можно сделать, используя график зависимости $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ или $\lg k$ от T .

Рассматривая уравнение (10) и соответствующий график, можно увидеть, что отношение $\lg \frac{k_2}{k_1}$ представляет собой тангенс угла ($\text{tg} \alpha$), образованного прямой с осью абсцисс, откуда

$$E_a = 2.303 \cdot \text{tg} \alpha \cdot R \cdot T^2 = 4.576 \cdot \text{tg} \alpha \cdot T^2 \quad (11)$$

Пользуясь полученными данными, можно определить значение частотного фактора A . Частотный фактор A (частота колебаний атомов в молекуле) имеет значения в пределах 10^6 - 10^{14} . Величину его можно рассчитать, зная k_T , T и E_a (т.е. удельную скорость реакции для заданной температуры, абсолютную температуру реакции и энергию активации данной реакции), по уравнению (8), откуда

$$\lg A = \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T} + \lg k_T = \frac{E_a}{4.576 \cdot T} + \lg k_T \quad (12)$$

В предыдущих случаях значение удельной скорости реакции для разных температур (k_T) мы получили экспериментально (пирролизом). Однако, рассчитав на основании экспериментально полученных значений k_T для нескольких температур, значение энергии активации для данного вещества (E_a) и частотный фактор (A), можно, пользуясь уравнением Аррениуса, рассчитать значение k_T для любой температуры (так как E_a - получено экспериментально, A - рассчитано и T - задано):

$$k_T = \text{antilog} \left(\lg A - \frac{E_a}{4.576 \cdot T} \right)$$

или

$$k_T = \left[\text{antilog} \left(\frac{E_a}{4.576 \cdot T} - \lg A \right) \right]^{-1} \quad (13)$$

Пользуясь этим методом, можно рассчитать палеотемпературы, которым было подвержено органическое вещество в ископаемом состоянии, а также продолжительность термального воздействия (т.е. время метаморфизма).

Подставив в уравнение скорости реакции (4) значение удельной скорости реакции (k_1) из уравнения Аррениуса (7), получим уравнение

$$C = C_0 \cdot e^{-A \cdot t} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (14)$$

Пользуясь этой формулой после некоторого ее преобразования и данными количественного палеобиохимического анализа, можно рассчитать:

1) время (t), в течение которого первоначальная концентрация аминокислот (C_0) изменилась до концентрации C при температуре T (т.е. абсолютный возраст);

2) температуру T , которая необходима для того, чтобы первоначальная концентрация C_0 изменилась до концентрации C в течение времени t .

Рассчитать время (t_m), необходимое для того, чтобы при температуре T концентрация аминокислот уменьшилась от исходной концентрации (которую можно рассчитать из аналитических данных) C_0 до наблюдаемой концентрации C , можно следующим образом:

$$t_m = \frac{\lg \frac{C_0}{C_1}}{1.369 \cdot 10^{13} \cdot \text{antilog} \left(A - \frac{E_a}{4.576 \cdot T} \right)},$$

где t_m - время в миллионах лет (10^6 лет).

Первоначальную концентрацию палеопротеинов аминокислот можно оценить независимым способом, используя данные объема матрицы, ее плотность, содержание азота, применяя общий для белков показатель (6.25 N) или дифференцированный - с учетом качественного и количественного состава аминокислот.

Аналогичным образом рассчитать температуру T , необходимую для того, чтобы в течение времени t первоначальная кон-

концентрация аминокислот C_0 изменилась бы до наблюдаемой концентрации C_1 , можно по следующей формуле:

$$T = \frac{E_a}{4.576 \left(\lg A \cdot t_m + 13.567 - \lg \lg \frac{C_0}{C_1} \right)}$$

Таким образом, пользуясь различными палеобиохимическими методами, в настоящее время можно, с одной стороны, получить представление о характере и степени тафономических преобразований живого вещества, а с другой – количественно оценить некоторые параметры среды диагенеза.

ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ

Геохронологические аспекты в палеолимнологических исследованиях имеют особенно важное значение, поскольку основные преимущества палеолимнологии, состоящие в эволюционном подходе, как раз и определяются возможностями установления последовательности изучаемых событий, их продолжительности и абсолютного возраста.

Для установления относительного геологического возраста в палеолимнологии давно уже успешно используется классический метод биостратиграфии, основанный на изучении внешнеморфологических изменений в ходе эволюции остатков различных лимнических организмов, как животных, так и растительных. При этом большое значение для стратиграфии лимнических отложений имеют моллюски (двустворчатые и брюхоногие), остракоды, конхостраки, насекомые, харофиты, диатомовые, а также споры и пыльца различных растительных организмов. Несомненно, важное биостратиграфическое значение имеют и остатки различных позвоночных: рыб, черепах, крокодилов, динозавров, ихтиозавров и млекопитающих. Палеобиохимические и микроструктурные исследования ископаемых остатков лимнических организмов, значительно уточняющие таксономический диагноз и позволяющие устанавливать их филогенетические связи, существенно расширяют возможность биостратиграфического метода, равно как и возможности относительной и даже абсолютной геохронологии.

Одна из таких возможностей была уже рассмотрена в предыдущей главе, посвященной тафономическим вопросам палеобиохимии. Она основана на том, что процесс распада компонентов живого вещества после его захоронения при определенных условиях поддается

количественному физическому описанию и может поэтому служить своего рода кинетическим геохронометром. Для геохронологии лимнических отложений можно использовать данные биохимической эволюции, т.е. данные о последовательности появления определенных компонентов живого вещества в ходе эволюции (в последовательных слоях осадочной оболочки Земли). В биостратиграфических целях, и в частности для корреляции отложений в пределах отдельных континентальных водоемов, можно уже сейчас использовать палеобиохимические спектры лимнических осадков прошлого.

Существует также целый ряд геохимических методов, которые можно применить для определения абсолютного геологического возраста лимнических образований. К их числу относятся радиологические методы, использующие соотношения изотопов, и в частности радиоуглеродный метод по C^{14} / C^{12} в кайнозойских ($< 70 \cdot 10^3$ лет) палеонтологических остатках, а также $K - Ar$, $U - Th - Pb$, $Rb - Sr$ и другие методы (Гамильтон, 1968; Gustavsson, 1972) для аутигенных, сингенетических минералов, лимнических отложений и скелетов организмов. Наконец, для геохронологических целей можно использовать метод термолюминесценции раковин моллюсков (Ефремова, Иванов, 1971), фтор-хлор-апатитовый ($\frac{F \cdot Cl}{P_2 O_5}$) метод для костей кайнозойских позвоночных (Wysoczanski, 1969), палеомагнитный и другие методы. Однако в настоящее время наибольший интерес для палеолимнологии представляют два особых геохронологических метода, основанных на радиологических и микроструктурных исследованиях. Первый из них — метод треков осколков спонтанного деления тяжелых элементов в минералах. Второй метод можно условно назвать методом астрономической биохронометрии.

Среди радиологических методов, разработанных к настоящему времени, наибольший интерес для геохронологии лимнических образований представляет метод треков, осколков спонтанного деления урана, применимый как к осадочным аутигенным, сингенетическим минералам, так и к минералам палеонтологических остатков (экзо- и эндоскелетов). Еще в 1947 г. В.Г. Хлопным и Э.К. Герлингом (1947) было впервые предложено абсолютный возраст минералов определять по количеству накопившихся в них продуктов спонтанного деления урана. Однако, поскольку скорость спонтанного деления урана чрезвычайно мала, технически было очень трудно определить в минералах весьма низкие концентрации продуктов деления. Наиболее перспективным оказался метод оценки результатов спонтанного деления урана по количеству актов деления, путем подсчета образующихся в минералах треков. Рассматриваемый метод определения абсолютного геологического возраста по трекам спонтанного деления U^{238} разработан в самые последние годы рядом исследователей применительно в основном к минералам изверженных пород

(Price, Walker, 1962, 1963; Fleischer, Price, 1964; Шуколюков, 1970; Комаров и др., 1972; Fleischer, 1972; Wagner, 1972).

Сущность этого метода заключается в следующем. При спонтанном делении тяжелых элементов, например U^{238} , U^{235} , Th^{232} , образуются осколки деления, обладающие колоссальной кинетической энергией, измеряемой десятками миллионов электронвольт (до ≈ 166 Мэв для U^{238}). При прохождении этих тяжелых осколков через различные среды вследствие торможения при столкновении с атомами среды возникают различные эффекты, наблюдать которые можно, например, при помощи камеры Вильсона или фотоэмульсионным способом. В случае если акты спонтанного деления происходят в каком-либо минерале (например, в $CaCO_3$, Ca_3PO_4 скелетов различных организмов), то в результате столкновения тяжелых частиц, обладающих огромной энергией, с атомами кристаллической решетки этих минералов, обладающей сравнительно низкой энергией связи (измеряемой единицами электронвольт), возникают тонкие узкие локальные нарушения в виде так называемых треков. Однако эти треки, имеющие диаметр 50–100 Å при длине порядка 10 мк, недоступны для непосредственного наблюдения в оптический микроскоп.

Возможность наблюдать треки спонтанного деления (U^{238}) при помощи оптического микроскопа появилась в результате исследований Прайса и Уокера (Price, Walker, 1962), которые разработали метод химического проявления треков путем их протравливания при определенных условиях различными концентрациями разных кислот и щелочей (HCl , HF , H_3PO_4 , HNO_3 , KOH , $NaOH$). Метод этот основан на том, что в плоских препаратах образцов минералов вскрытая часть цилиндра трека вследствие ослабления зоны вокруг трека растворяется быстрее, чем ненарушенные участки. При этом образуется (проявляется) полный трек, видимый в оптический микроскоп (например, в МБИ-8 при $\times 200$ – 800), форма поперечного сечения которого связана, как показали исследования А. Н. Комарова (1968), определенным образом с типом минерала, что расширяет сферы его использования, например в области изучения кристаллических особенностей минералов.

Плотность треков осколков спонтанного деления U^{238} (N_s), т.е. количество треков на единицу площади минерала, связана определенным образом с абсолютным возрастом его образования. В общем случае для определения абсолютного возраста минерала используется зависимость между количеством U^{238} в минерале (C_{238}), плотностью треков (N_s) в нем и его возрастом (t), которая описывается уравнением (Шуколюков, 1970)

$$t = \frac{2.3}{\lambda_a} \lg \left(\frac{N_s}{C_{238}} \cdot \frac{\lambda_a}{\lambda_s} + 1 \right), \quad (1)$$

где λ_a — константа скорости α -распада U^{238} ; λ_s — константа скорости спонтанного деления.

Количество U^{238} в минералах можно определить стандартными аналитическими методами, в большинстве случаев довольно технически сложными. Поэтому возможность использования треков спонтанного деления U^{238} для геохронологии практически появилась лишь после разработки Прайсом и Уокером (Price, Walker, 1963) универсального метода, основанного на использовании нейтронно-индуцированного деления U^{238} в минерале. Сущность этого метода заключается в том, что образец минерала после подсчета плотности треков спонтанного деления U^{238} облучают в атомном реакторе или постоянным источником заданной дозой тепловых нейтронов (Φ) и определяют плотность треков индуцированного деления (N_i) как разность между общей плотностью треков и плотностью треков спонтанного деления. Плотность треков индуцированного деления связана с количеством U^{238} следующей зависимостью:

$$C_{238} = \frac{\Phi \cdot \tau \cdot \sigma_{235} \cdot J}{N_i}, \quad (2)$$

где τ — длительность облучения образца тепловыми нейтронами; σ_{235} — поперечное сечение деления U^{235} тепловыми нейтронами; J — изотопное отношение U^{235} / U^{238} в природной смеси. Заменив в уравнении (1) C_{238} его значением, определенным из уравнения (2), получим формулу (3) для определения абсолютного возраста минералов по соотношению плотностей треков осколков спонтанного и нейтронно-индуцированного деления урана, учитывающую и α -распад U^{238} :

$$t = \frac{2.3}{\lambda_a} \lg \left(\frac{N_s \cdot \Phi \cdot \tau \cdot \sigma_{235} \cdot J}{N_i} + 1 \right). \quad (3)$$

Пользуясь этим уравнением и достижимой в настоящее время точностью измерения входящих в него величин, теоретически можно, согласно Ю. А. Шуколюкову (1970), определять абсолютный возраст минералов в пределах $\pi \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^6$ лет.

В случае определения возраста более молодых фанерозойских ($< 500 \cdot 10^6$ лет) минералов можно пренебречь α -распадом, и тогда формула (3) существенно упрощается. При использовании постоянного источника тепловых нейтронов [детекторов с нанесенным на них заданным количеством (C) урана] удобно для определения возраста минералов по соотношению количества треков спонтанного и нейтронно-индуцированного деления пользоваться, вслед за А. Н. Комаровым (1972), более простым уравнением:

$$t = \frac{N_s}{N_i} \cdot \frac{N_d}{C \cdot \varepsilon \cdot \lambda_s}, \quad (4)$$

где N_d — количество актов деления на детекторе; ε — эффективность регистрации осколков деления детектором.

Как и в любом другом методе, возможность практического использования метода треков для абсолютной геохронологии ограничена комплексом условий. К числу основных ограничений относятся: 1) определенные пределы содержания урана в образце ($n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-5}$ г/г), 2) определенный уровень плотности треков (10^2 – 10^6 трек/см²), 3) возможность отличать треки от других дефектов кристаллической решетки минералов, 4) определенный уровень однородности урана в образце, 5) возможность термального „отжига“ треков и, наконец, 6) возможность вторичного накопления урана, особенно в органическом веществе палеонтологических остатков.

В осадочных лимнических отложениях разного геологического возраста встречаются в качестве аутигенных сингенетических минералов гипс, барит, флюорит, апатит, а также силикаты: роговая обманка, полевые шпаты, слюды, лейкофен, циркон, турмалин, применимость к которым метода треков осколков спонтанного деления U^{238} для геохронологических целей не требует особого пояснения, поскольку для этих минералов и был разработан этот метод. Кроме того, в последнее время треки осколков спонтанного деления урана удалось обнаружить в ископаемых арагонитовых раковинах лимнических моллюсков, и в частности в толстостенных раковинах меловых тригонииид и унионид из аридных зон Азии.

При изучении треков в карбонатных экзоскелетах возникают дополнительные трудности проявления треков и отличия их от других дефектов, что связано с особенностью матричного строения „биокристаллов“ $CaCO_3$. В отличие от абиогенных карбонатов, для проявления треков в которых успешно используются сильные минеральные кислоты, и в частности 10%-ная HCl (Sippel, Glover, 1964), проявление треков в карбонатных экзоскелетах лучше проводить слабыми растворами органических кислот (уксусной, муравьиной, лимонной и ЭДТА). Предварительные исследования возможности применения метода треков спонтанного деления урана в $CaCO_3$ раковин мезозойских лимнических моллюсков для геохронологических целей в некоторых случаях дал обнадеживающие результаты.

Следующий метод абсолютной геохронологии, условно названный методом астробиохронометрии и основанный на астрономических данных о движении системы Земля–Луна и результатах новой науки биохронометрии, открывает большие возможности перед палеолимнологией. Идею этого метода одними из первых предложили Манк и Мак-Дональд (Munk, MacDonald, 1960), а первым, кто доказал на примере ископаемых кораллов возможность ее практическо-

го осуществления, был Уэллс (Wells, 1963). Сущность этого метода заключается в том, что вековое замедление скорости вращения Земли, выражающееся в увеличении с течением времени продолжительности суточного цикла (дня), фиксируется в структурах роста организмов. Отсюда, определив величину этого изменения в палеонтологических остатках и сопоставив ее с теоретически рассчитанными величинами для соответствующего геологического периода, можно определить их абсолютный возраст.

Существование биологических часов, т.е. различных уровней периодичности во всех проявлениях жизни животных и растительных организмов, было известно давно, однако лишь в последние годы (Бюннинг, 1961, 1964; Эмме, 1967) возникла новая наука — биохронометрия, занимающаяся на всех уровнях, от целого организма до клеток и их органелл (Стрелер, 1964), и даже на молекулярном (Вяленчик, 1970), изучением биологических ритмов физиологических процессов (биочасов).

Одним из основных факторов, определяющих ритмы в живой природе и представляющих собой главную „пружину“ биологических часов, является движение системы Земля—Луна вокруг Солнца. С этим сложным движением связаны периодические колебания освещенности, теплового потока, влажности атмосферы, ее барометрического давления и электрического потенциала, а также гравитации и космической радиации, влияющие на все жизненные процессы живого вещества Земли. Из всех ритмов нас в данном случае интересуют только те, что фиксируются в структурах роста организмов. К их числу относятся суточные, приливно—отливные, лунного месяца, сезонные, годовичные и разные многолетние ритмы, которые достаточно четко проявляются в кольцах и полосах прироста древесных растений, чешуе рыб, кораллов, раковин моллюсков и т.д.

Многочисленные исследования микроструктур прироста раковин разных таксономических групп морских и пресноводных моллюсков из разных климатических зон и разных экологических условий позволяют в настоящее время надежно различать полосы прироста всех порядков — от суточных до годовичных включительно. Соответствие полос прироста определенного ранга строго определенным интервалам времени в настоящее время не вызывает сомнений, поскольку это достоверно подтверждено многократными экспериментами на живых моллюсках (Pannella, MacClintock, 1968; Farrow, 1971; Clark, 1968; Berry, Barker, 1968; Donald, Pannella, 1970), у которых день за днем был прослежен постепенный прирост в течение нескольких лет. Микроструктуры прироста всех порядков наблюдались многими исследователями для различных палеонтологических объектов фанерозоя (кораллы, моллюски) и даже из верхнего докембрия для строматолитов (Келлер, 1971; Pannella, 1972).

Как уже отмечалось выше, в раковинах современных и ископаемых лимнических моллюсков при использовании специально разработанных методик микроструктурного анализа удается достаточно надежно различать полосы прироста нескольких порядков, в том числе годовичные, сезонные, месячные и суточные. Таким образом, на основе изучения раковин ископаемых лимнических моллюсков становится возможным определить продолжительность их жизни, выраженную через количество суток в году и лунном месяце, что является необходимым условием для астробиохронометрического метода.

Для того чтобы лучше представить себе возможности и ограничения этого метода, необходимо хотя бы кратко остановиться на его астрономических аспектах. Диссипация энергии приливов, возникающих под влиянием гравитационных взаимодействий между Землей, Луной и Солнцем, приводит к ряду существенных астрономических, геофизических и биологических последствий, которые и использует астробиохронометрия. Поскольку силы гравитационного притяжения, вызывающие приливы, обратно пропорциональны кубу расстояния между взаимодействующими телами, то, несмотря на значительно большую массу Солнца, его приливная сила в настоящее время почти в 2,2 раза меньше приливной силы Луны. Таким образом, наблюдаемые приливы представляют собой суммарный эффект лунных и солнечных приливов. При этом в момент совокупного действия приливных сил Луны и Солнца, который приходится на новолуние и полнолуние, возникают наиболее сильные — сизигийные приливы. Когда же эти силы действуют в противоположных направлениях (во время первой и третьей четверти Луны), то образуются наиболее низкие — квадратурные приливы.

Одним из результатов диссипации приливной энергии является „вековое“ замедление скорости вращения Земли вокруг своей полярной оси, что приводит к увеличению периода обращения Земли вокруг своей оси, т.е. к удлинению земных суточных циклов. А поскольку момент количества движения системы Земля-Луна должен оставаться постоянным, то замедление вращения Земли приводит к ускорению орбитального движения Луны. Увеличение же орбитальной скорости Луны влечет за собой увеличение размеров ее орбиты и соответствующее уменьшение угловой скорости ее движения. Вследствие этого продолжительность синодического периода Луны (периода смены лунных фаз) возрастает.

Количественные оценки величины замедления скорости вращения Земли и уменьшения угловой скорости движения Луны, полученные из непосредственных астрономических наблюдений за последние 250 лет и рассчитанные теоретически на основе законов Кеплера, дали согласующиеся результаты. Изменения орбитальной скорости движения Луны (W_{ζ}) во времени (t) в современный период (Стейси, 1972) оцениваются величиной:

$$\frac{d\omega_{\zeta}}{dt} = -22'' \cdot 4 (\text{век})^{-2} = -1.09 \cdot 10^{-23} \text{ рад./сек.}^2$$

Пользуясь третьим законом Кеплера, можно, дифференцируя уравнение $\omega_{\zeta}^2 R^3 = g(M+m)$, определить численное значение изменения во времени (t) радиуса (R) орбиты Луны, т.е. скорость удаления ее от Земли:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{R}{\omega_{\zeta}} \cdot \frac{d\omega_{\zeta}}{dt} = 1.04 \cdot 10^{-7} \text{ см/сек.} = 3.3 \text{ см/год.}$$

Измеренные со спутников величины запаздывания приливных выступов по фазе позволили непосредственно определить величину замедления вращения Земли, вызванного приливами. По данным Ньютона (Newton, 1968), относительное уменьшение угловой скорости вращения Земли оценивается величинами, лежащими в пределах $16.8 \cdot 10^{-11}$ – $21.4 \cdot 10^{-11}$ в год, или $3.9 \cdot 10^{-22}$ – $4.85 \cdot 10^{-22}$ рад./сек.². Теоретические расчеты (Стейси, 1972), исходящие из сохранения полного момента количества движения (C) системы Земля–Луна без учета солнечных приливов, дают величину уменьшения угловой скорости вращения Земли (ω) во времени (t), близкую к эмпирической:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m}{M+m} \cdot \frac{MR^2}{C} \cdot \frac{d\omega_{\zeta}}{dt} = -4.85 \cdot 10^{-22} \text{ рад./сек.}^2,$$

где m и M – соответственно массы Луны и Земли.

Таким образом, по большинству оценок, включая и самые последние (Монин, 1972), в настоящее время замедление вращения Земли приводит к удлинению ее суточного цикла (периода обращения вокруг оси) на 1.6–1.7 сек. за 10^5 лет, или $5 \cdot 10^{-8}$ сек. в сутки. А так как величину периода обращения Земли вокруг Солнца современная астрономия принимает постоянной (≈ 31558925.9747 сек.), то удлинение во времени земных суточных циклов (продолжительность которых в настоящее время $24^h 3^m 56^s,555$) влечет за собой уменьшение количества суточных циклов (дней) в году (равное сейчас 365.2422). Аналогичным образом, в соответствии с уменьшением во времени угловой скорости орбитального движения Луны возрастает продолжительность синодического периода Луны (равного в настоящее время 29.530582 суток). Экстраполяция этих данных в прошлое позволяет рассчитать продолжительность земных суточных циклов, количество суточных циклов в году и количество суточных циклов в синодическом периоде Луны для каждого геологического периода геохронологической шкалы Земли (рис. 18). А это позволяет решать и обратную задачу, т.е. по количеству су-

точных циклов в году или синодическом периоде Луны можно определять геологический возраст.

Работы ряда исследователей (Pannella, MacClintock, 1968; Barry, Barker, 1968; Pannella, 1972) показали на примерах раковин морских моллюсков всего фанерозоя, что на них фиксируется закономерное уменьшение с течением геологического времени продолжительности суток и увеличение количества суток

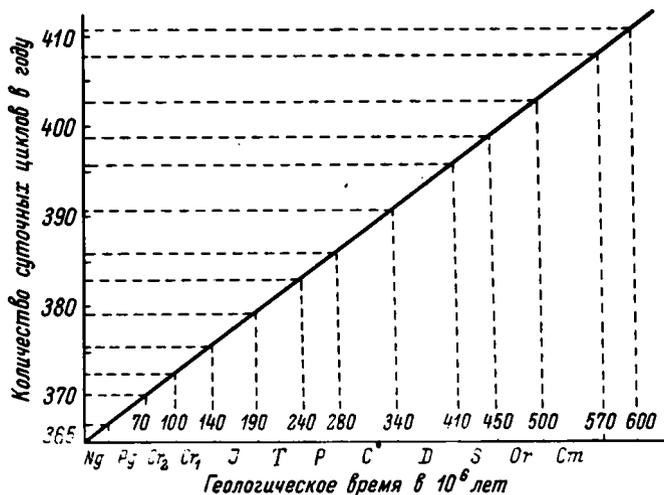


Рис. 18. График изменения количества суточных циклов в году в течение геологического времени.

в году и в лунном месяце. При этом моллюски в силу особенностей роста и строения своих раковин являются одним из наиболее перспективных объектов для астробиохронометрического метода.

Изучение раковин современных, кайнозойских и мезозойских лимнических моллюсков из разных районов СССР отметило сопряженное с геологическим временем изменение количества суточных линий нарастания в пределах годовых и месячных полос роста. В частности, у разных видов меловых саиншандий, псевдогирий и унионид количество дневных линий годовых полос колебалось в пределах 369–376, что близко к теоретически рассчитанному количеству суточных циклов в году для мелового периода. Наиболее пригодными для геохронологических целей оказались толстые раковины меловых тригоиноидид и унионид и юрских унионид и псевдокординий.

Методика биохронометрического анализа, принятая нами, предусматривает изготовление тонких полированных радиальных срезов определенных слоев раковин в местах их наибольшего утолщения с последующим „проявлением“ линий нарастания путем обработки слабыми растворами органических кислот (уксусной, муравьиной, ЭДТА) или окрашивания. Препараты или изготовленные с них на синтетических полимерах реплики изучаются и фотографируются под микроскопами МБИ-6 и МЛ-2 при коосом освещении. Из негативов, снятых с перекрытием при помощи специальной кассеты и фотоувеличителя, составляется на одной фотопластинке полный разрез непрерывной последовательности линий нарастания раковины – бихронограмма. Дальнейшее изучение бихронограмм, т.е. замеры ширины и подсчет числа полос роста разных порядков, производится с высокой точностью на компараторе ИЗА-2 с последующей статистической обработкой. Совершенно естественно, что и этот изящный метод геохронологии имеет свой комплекс ограничений, связанных не только с тафономией и неучитываемой спецификой физиологических реакций организмов, но и с различным уровнем точности разных астрономических экстраполяций, учитывающих различный комплекс одновременно действующих факторов. Несомненно, как и всякий другой, этот метод геохронологии требует своего дальнейшего совершенствования. Тем не менее даже в существующем виде в сочетании с другими независимыми методами он открывает новые возможности для палеолимнологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Палеобиохимические и микроструктурные исследования являются далеко не единственными подходами к решению основных проблем палеолимнологии. Однако в сочетании с другими классическими методами они открывают совершенно новые горизонты для палеолимнологии. С другой стороны, палеолимнологические аспекты палеобиохимии хотя и не исчерпывают всех сторон палеобиохимии, тем не менее затрагивают в той или иной степени большинство из них, способствуя развитию этой новой возникшей буквально на наших глазах науки.

ЛИТЕРАТУРА

- Абельсон Ф.Х. Геохимия органических веществ. В кн.: Геохимические исследования. М., ИЛ, 1961, с. 106-137.
- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоздат, 1970, 443 с.
- Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М., „Наука“, 1964, 171 с.,
- Беленький Б.Г. Тонкослойная хроматография. В кн.: Успехи хроматографии. М., „Наука“, 1972, с. 134-162.
- Беленький Б.Г., Ганкина Э.С. Тонкослойная хроматография. В кн.: Физические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров. М.-Л., „Наука“, 1966, с. 273-319.
- Беленький Б.Г., Нестеров В.В., Ганкина Э.С. Теория тонкослойной хроматографии. Физич. химия, т.42, № 11, с. 2876-2880.
- Белозерский А.Н. Нуклеиновые кислоты и эволюционная систематика. В кн.: Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни. М., „Наука“, 1968, с. 81-91.
- Белозерский А.Н. Нуклеиновые кислоты и их связь с эволюцией, филогенией и систематикой организмов. Втор. всес. биохим. съезд, пленарн. секция, Фрунзе, Изд-во ФАН УзССР, 1969, с. 1-35.
- Белозерский А.Н., Медников Б.М. Нуклеиновые кислоты и систематика организмов. М., „Знание“, 1972, 48 с.
- Белозерский А.Н., Спирин А.С. Современные представления о строении нуклеиновых кислот и их специфичности. Успехи современной биологии, 1956, т. 41, № 2, с. 6-9.

- Берлин Т.С., Хабаков А.В. Исследование некоторых физико-химических свойств карбонатных пород с целью определения условий их образования. ДАН СССР, 1960, т. 130, № 2, с. 1112-1115.
- Берлин Т.С., Киприкова Е.Л., Найдин Д.П., Полякова И.Д. и др. Некоторые проблемы палеотемпературного анализа. Геология и геофизика, 1970, № 4, с. 36-43.
- Богоров В.Г. Географическое изменение жирности планктона в Океане. ДАН СССР, 1960, т. 134, № 6, с. 843-847.
- Богоров В.Г. Количественная оценка животного и растительного населения Океана. ДАН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1124-1128.
- Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М. Изменение соотношений металлов в эволюции растений биосферы. В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., „Наука“, 1972, с. 454-458.
- Боуэн Р. Палеотемпературный анализ. Л., „Недра“, 1969, 204 с.
- Бреннер М., Нидервизер А., Патаки Г., Вебер Р. Теоретические основы хроматографии в тонких слоях. В кн.: Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э.Штала. М., „Мир“, 1965, с. 81-133.
- Бреннер М., Нидервизер А., Патаки Г. Аминокислоты и производные. В кн.: Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э.Штала. М., „Мир“, 1965, с. 392-432.
- Бюнинг Э. Ритмы физиологических процессов (физиологические часы). М., ИЛ, 1961, 181 с.
- Бюнинг Э. Биологические часы. В кн.: Биологические часы. М., „Мир“, 1964, с. 11-26.
- Ванюшин Б.Ф. Метилирование ДНК и его значение в дифференцировании видов и эволюции организмов. В кн.: Структура ДНК и положение организмов в системе. М., Изд-во МГУ, 1972, с. 279-319.
- Верещагин А.Г. Биохимия триглицеридов. М., „Наука“, 1972, 302 с.
- Виленик М.М. Молекулярные механизмы старения. М., „Наука“, 1970, 166 с.
- Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. М., Изд-во АН СССР, 1944, 273 с.
- Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. Геохимия, 1963, № 3, с. 199-203.
- Виноградов А.П., Бойченко Е.А. Состав клеточных оболочек современных и ископаемых низших организмов. ДАН АН СССР, 1944, т. 39, № 9, с. 398-402.

- Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевич Э.Я.
Кремний и жизнь. Рига, „Зинатне“, 1971. 327 с.
- Гамильтон Е.И. Прикладная геохронология. Л., „Недра“, 1968, 256 с.
- Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. Л., Сельхозгиз, 1922. 112 с.
- Георгиев Г.П. Методы определения, выделения и фракционирования нуклеиновых кислот. В кн.: Химия и биохимия нуклеиновых кислот. Л., „Медицина“, 1968, с. 74–120.
- Грамберг И.С. Палеогеография и палеогидрохимия севера Средней Сибири в позднем палеозое. Автореф. докт. дисс. Л., 1970. 36 с.
- Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М., „Мир“, 1965. 821 с.
- Гудвин Т.В. Сравнительная биохимия каротиноидов. В кн.: Эволюционная биохимия. Симпозиум 3. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 300–312.
- Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Галогены в морских и пресноводных отложениях. Геохимия, 1962, № 6, с. 524–528.
- Гуляева Л.А., Поделько Е.А. Геохимия битуминозных пресноводных отложений Забайкалья. М., „Наука“, 1967. 131 с.
- Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М., „Мир“, 1967. 296 с.
- Дегенс Э.Т. Диагенез и катагенез органического вещества. В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., „Мир“, 1971, с. 307–352.
- Дегенс Э.Т., Ройтер Д.Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии. В кн.: Органическая геохимия. М., „Недра“, 1967, вып. 1, с. 5–32.
- Дроздова Т.В. Химическое исследование ископаемой кожи земноводного нижнепермского периода. ДАН СССР, 1962, т. 145, № 3, с. 526–529.
- Дроздова Т.В. Аминокислоты в органических остатках осадочных пород. Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 1968, т. 12, с. 333–403.
- Дроздова Т.В., Найдин Д.П., Тейс Р.В. Сохранность органического вещества в рострах белемнитов. Тр. I Всес. совещ. по палеобиохимии и палеоэкологии, Баку, 1971, с. 25–28.
- Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., „Недра“, 1972, 371 с.

- Ефремова А.Г., Иванов Л.Н. Термолюминесценция раковин некоторых плиоценовых моллюсков Азербайджана и Причерноморья и ее использование для определения абсолютного возраста вмещающих пород. Тр. ВНИИ природн. газов, 1971, вып. 31, № 40, с. 142-145.
- Йиргенсонс Б. Природные органические макромолекулы. М., „Мир“, 1965, 541 с.
- Кальвин М. Химическая эволюция. М., „Мир“, 1971, 240 с.
- Кейт Л., Дегенс Э.Т. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. В кн.: Геохимические исследования. М., ИЛ, 1961, с. 56-84.
- Келлер Н.Б. Кораллы – регистраторы разной скорости вращения Земли в разные геологические периоды. Бюлл. МОИП, отд., геол., 1971, т. 46, № 4, с. 100-101.
- Клубова Т.Т. Механизм взаимодействия глинистых минералов и органического вещества в осадочных породах. В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., „Наука“, 1971, с. 204-217.
- Ковальский В.В. Биогеохимические провинции СССР и методы их изучения. Тр. Биогеохим. лаб. Инст. геохим. и аналит. хим. АН СССР, 1969, № 11, с. 8-33.
- Колесников Ч.М. Стратиграфия континентального мезозоя Забайкалья. Тр. Лимнол. инст. СО АН СССР, 1964, т. 4, с. 5-138.
- Колесников Ч.М. О палеобиохимическом изучении ископаемых организмов на примере мезозойских пресноводных моллюсков. Палеонтол. журн., 1970, № 1, с. 48-57.
- Колесников Ч.М. Ископаемый жемчуг. Природа, 1972а, № 2, с. 101-102.
- Колесников Ч.М. Количественная тонкослойная хроматография в палеобиохимии. Тез. докл. на Симпоз. по тонкослойной хроматографии, посвящ. 100-летию М.С.Цвета. Л., 1972, с. 7-8.
- Колесников Ч.М. Жемчуг меловых пресноводных моллюсков Гоби. Палеонтол. журн., 1973а, № 4, с. 25-27.
- Колесников Ч.М. Таксономическая специфичность микроструктур раковин юрского лимнического рода *Pseudocardinia*. Палеонтол. журн., 1973б, № 1, с. 00.
- Колесников Ч.М., Мартинсон Г.Г. Микроструктура и химические особенности раковин мелового рода *Sainshandia*. Палеонтол. журн., 1971, № 3, с. 39-49.
- Колесников Ч.М., Сочава А.В. Палеобиохимическое исследование скорлупы яиц меловых динозавров Гоби. Палеонтол. журн., 1972, № 2, с. 101-112.

- Комаров А.Н., Сквородкин Н.В. О фигурах травления радиационных дефектов в минералах. ДАН СССР, сер. геол., 1968, т. 181, № 3, с. 691-694.
- Комаров А.Н., Сквородкин Н.В., Карапетян С.Г. Определение возраста природных стекол по трекам осколков деления урана. Геохимия, 1972, № 6, с. 693-698.
- Коробков И.А. О возможности выяснения родственных связей некоторых двустворчатых моллюсков по раковинам, имеющим следы прижизненных повреждений. ДАН СССР, 1950, т. 73, № 6, с. 1279-1282.
- Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.Л., Усов Л.И. и др., Химия углеводов. М., „Химия“, 1967. 671 с.
- Крепс Е.М. История Земли и биохимическая эволюция. Журн. эволюцион. биохимии и физиологии, 1972, т. 8, № 3, с. 222-232.
- Лилли Р. Патогистологическая техника и практическая гистохимия. М., „Мир“, 1969. 645 с.
- Логвиненко Н.В., Заболотная Н.К. Диагностика карбонатных минералов методом окрашивания. Зап. Всесоюз. минер. общ., 1954, ч. 83, 218-225 с.
- Манская С.М. Успехи органической геохимии. Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 5, с. 902-918.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Превращение органических соединений в осадочных породах и органическое вещество граптолитов диктионемовых сланцев. Геохимия, 1962, № 11, с. 962-963.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М., „Наука“, 1964, 311 с.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Органическое вещество осадочных пород. В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., „Наука“, 1971, с. 143-168.
- Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., „Наука“, 1972, с. 459-467.
- Мартинсон Г.Г., Колесников Ч.М. Меловые лимнические моллюски костеносных горизонтов Монголии. В кн.: Палеонтология Монгольской Народной Республики. М., „Наука“, 1973, с. 33-45.
- Матсутара Ш. Экспериментальные исследования функций каналов, найденных в раковине *Anadara, Chikyu Kagaku, Earth. Sci.*, 1971, V. 25, № 6, pp. 239-244.
- Монин А.С. Вращение Земли и климат. Л., Гидрометеиздат, 1972, 111 с.

- Наппа Л.А., Фомина А.С. К вопросу об азоте органического вещества диктионемового сланца. Изв. АН ЭстССР, 1960, № 3, с. 196-204.
- Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Л.-М., Изд-во АН СССР, 1962, 711 с.
- Овчинников И.Ф. Микроскопическая структура раковины как признак рода и вида у пресноводных моллюсков. Ежегодн. Зоол. инст. АН СССР, т. 32, 1931, с. 367-384.
- Опарин А.И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. М., „Наука“, 1968, 172 с.
- Патрикеев В.В., Шолин А.Ф. Методы приготовления и свойства специфически сформированных силикагелей. В кн.: Молекулярная хроматография. М., „Наука“, 1964, с. 66-72.
- Петров Н.Б. К вопросу о специфичности первичных структур ДНК беспозвоночных животных. В кн.: Строение ДНК и положение организмов в системе. М., Изд-во МГУ, 1972, с. 211-236.
- Пирс Э. Гистохимия. М., ИЛ, 1962, 929 с.
- Райх Г. Коллаген. М., ИЛ, 1969, 318 с.
- Райхардт Х. Растворители в органической химии. М., „Химия“, 1973. 149 с.
- Ромаков Ю.А. Химический состав и свойства нуклеиновых кислот. В кн.: Химия и биохимия нуклеиновых кислот. Л., „Медицина“, 1969, с. 10-42.
- Самойлов Я.В. Биолиты. Л., Хим.-техн. изд-во, 1928, 139 с.
- Свейн Ф., Венткрис Г. Распределение флавиноидов и некоторых других гетероциклических соединений в озерных осадках. В кн.: Органическая геохимия. М., „Недра“, 1929, с. 248-260.
- Синг Р. Распространение аминокислот в природе. В кн.: Возникновение жизни на Земле. М., Изд-во АН СССР, 1959, 671 с.
- Спиро Н.С. Связь состава поглощенного комплекса со средой осадкообразования. Автореф. докт. дисс., Л. 36 с.
- Старобогатов Я.И. Фауна моллюсков и зоогеографическое районирование континентальных водоемов земного шара. Л., „Наука“, 1970, 372 с.
- Стейси Ф. Физика Земли. М., „Мир“, 1972, 333 с.
- Стрелер Б. Время, клетки и старение. М., „Мир“, 1964, 252 с.
- Гамбиев А.Х., Телитченко М.М. Роль летучих и водорастворимых биологически активных соединений в формировании биоценозов и изучение их современными биофизическими и химическими методами. В кн.: Летучие биол. активные соединения биогенн. происхождения. М., Изд-во МГУ 1971, с. 14-27.

- Татарский В.Б. Микроскопическое определение карбонатов групп кальцита и арагонита. Л., Гостоптехиздат, 1965, 62 с.
- Тейс Р.В., Чулахин М.С., Найдин Д.П. Определение палеотемператур по изотопному составу кислорода органического кальцита. Международ. геол. конгресс, 21 сессия, Геохимические циклы. М., Гостоптехиздат, 1960, с.98-103.
- Теодорович Г.И. Аутигенные минералы осадочных пород. М., Изд-во АН СССР, 1958, 225 с.
- Токин Б.П. Явления фитонцидов - предмет экологических исследований. В кн.: Летучие биологически активные соединения биогенного происхождения. М., Изд-во МГУ, 1971, с. 7-13.
- Флоркэн М. Биохимическая эволюция. М., ИЛ, 1947, 176 с.
- Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. Киев, 1970, 252 с.
- Хлопин В.Г., Герлинг Э.К. Новый метод определения абсолютного геологического возраста минералов. ДАН СССР, т. 58, 1947, № 7, с. 1415-1417.
- Ходжсон Д.В., Бейкер Б.Л., Пик И. Геохимия порфиринов. В кн.: Основные аспекты геохимии нефти. М., „Недра“, 1970, с. 172-243.
- Чельцова Н.А. Значение микроструктуры раковин меловых устриц для их систематики. М., „Наука“, 1969, 87 с.
- Шабарова Н.Т. Азотистые вещества сапропеля. Тр. Лаб. сапропельных отложений, 1950, вып. 4, с. 40-54.
- Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М., „Мир“, 1971. 192 с.
- Шталь Э. (ред.) 1965. Хроматография в тонких слоях. М., „Мир“, 1965. 506 с.
- Шуберт В.Д. Биохимия лигнина. М., „Лесная промышленность“, 1968, 134 с.
- Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. М., Атомиздат, 1970, 266 с.
- Эмме А.М. Биологические часы. Новосибирск, „Наука“, 1967, 148 с.
- Abelson P.H. Organic Constituents of Fossils. Carneg. Inst. Wash. Y. B. 1954, v. 53, pp. 97-101.
- Abelson P.H. Amino Acids in Fossils. Science, 1955, v. 119, pp. 576-577.
- Abelson P.H. Geochemistry of Amino Acids. International Ser. of Monographs on Earth Sciences, 1963, v. 16, pp. 431-453.

- Abelson P.H., Hoering T.C. et al. Fatty acids in sedimentary rocks. In *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon, London, 1963, pp. 169-174.
- Aberhalden E., Brahm C. Über den Gehalt der Muskelsubstanz ägyptischer Mumien an Monoaminosäuren. *Hoppe-Seyl. Z.*, 1909, v.61, ss. 419-420.
- Aberhalden E., Heyns K. Nachweis von Chitin in Flügelresten von Coleopteren des Oberen Miocäns. *Biochem. Z.*, 1933, Bd. 259, N4, ss. 320-321.
- Abolins-Krogis A. The histochemistry of the mantle of *Helix pomatica* L. in relation to the repair of the damaged shell. *Arkiv. for Zoologi Stockholm*, 1963, B. 15 (nr.33), H. 5, pp. 461-474.
- Bachmayer F., Binder H. Fossile Perlen aus dem Wiener Becken. *Ann. Naturhistor. Museums Wilni*, 1967, B. 71, ss. 1-12.
- Bajor M. Extraktion und Verteilung der Aminosäuren in einigen kretazischen Kernproben. *Geol. Rundschau*, 1967, B. 56, N 3, ss.844-865.
- Beedham G.E. Observation on the non-calcareous component of the shell of *Lamellibranchia*. *Quart. J. micr. Sci.*, Oxford, 1958, v. 99, pp. 181-197.
- Beedham G.E. Repair of shell in species of *Anodonta*. *Proc. zoll. Soc. London.*, 1965, v.145 (1), pp. 107-124.
- Bergmann W. Comparative Biochemical Studies on the Lipids of Marine Invertebrates, with Special Reference to the Sterole. *J. Marine Research.*, 1949, N 8, pp. 137-176.
- Berry A.I., Barker R.M. Fossil bivalve shells indicate longer month and year in Cretaceous than Present. *Nature*, 1968, v. 217, pp. 938-939.
- Berry Ch. A Miocene pearl. *Amer. Midl. Nat.*, 1936, v. 17, N 2, pp. 464-470.
- Bobbitt J.M. *Thin-Layer Chromatography*. New York, Reinhold Publishing Corp., 1963. 297 p.
- Bregger I.A. Geochemistry of Lipids. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1966, v. 43, N 4, pp. 197-202.
- Boyd W.C., Boyd L.G. An attempt to Determine the blood groups of mummies. *Proc.Soc.Exp. Biol., N.Y.*, 1934, v.31, pp. 671-672.

- Boyd W.C., Boyd L.G. Blood grouping tests on 300 mummies. *J. Immunol.*, 1937, v. 32, pp. 307-319.
- Böggild O.B. The shell structure of mollusks. *Kong. danske Vidensk. Selsk. Skr., Copenhagen*, 1930, B.9, N 2, pp. 231-326.
- Brooks J., Shaw G. Chemical structure of pollen walls and a new function for carotinoides. *Nature*, 1968, v. 219, N 5133, pp. 732-734.
- Brooks J., Shaw G. Evidence for life in oldest known sedimentary rocks the Orverwacht series chert, Swaziland system of Southern Africa. *Grane*, 1971, v. 11, N 1, pp. 1-8.
- Brooks J., Shaw G. Geochemistry of spore-pollenin. *Chem. Geol.*, 1972, v. 10, N 1, pp.69-87
- Brown R.W. Fossil pearls from the Colorado group of Western Kansas. *J. Washington Acad. sci.*, 1940, v. 30, N 9, pp. 365-374.
- Calvin M. Molecular paleontology. *Perspect. Biol. and Med.*, 1969, v. 13, N 1, pp. 45-62.
- Carlisle D.B. Chitin in cambrian fossil Hyolithellus. *Biochem. J.*, 1964, v. 90, N 2, pp. 1c-2c.
- Carpenter W.B. On the microscopic structure of shells. *Rep. Brit. Adv. Sci. (for 1844)*, London, 1844, 24 p.
- Clark G.B. Mollusk shell daily growth lines. *Science*, 1968, v. 161, N 3843, pp. 800-802.
- Cooper L.E. Fatty acids in recent and ancient sediment and petroleum reservoir waters. *Nature*, 1961, v. 193, pp. 744-746.
- Dayhoff M.O. 1969. *Atlas of Protein Sequences and Structure*. Nation, Biomedical Res. Foundation, Silver Spring, Maryland, 1969, v. 1-4. 694 p.
- Degens E.T. Die Palaobiochemie, ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionforschung. *Z. Deutsch. geol. Ges.*, 1965, B. 117, N 2-3, ss. 898-899.
- Degens E.T. Evolutionary trends inferred from the organnic tissue variation of mollusc shells. *Bull. Geol. Soc. Denmarck*, 1967, v. 17, part 1, pp. 112-124.
- Degens E.T., Love S. Comparative studies of amino-acids in shell structures of *Gyraulus trochiformis* Stahl from the tertiary of Steinheim, Germany. *Nature*, 1965, v. 205, N 4974, pp.876-878.

- egens E.T., Carey F., Spencer D.W.
Amino acids and aminosugar in calcified tissues
of portunid crabs. *Nature*, 1967, v. 96, N 216,
pp. 601-603.
- egens E., Spencer D., Parker P.
Paleobiochemistry of molluscs shell proteins.
Comparat. Biochem., Physiol., 1967, v. 20, N 2,
pp. 553-579.
- onald R.C., Pannella G. The use mollus-
can shell growth patterns in ecology and paleo-
ecology. *Lethaia*, 1970, v. 3, N 2, pp. 143-161.
- glinton G., Calvin M. Chemical fossils.
Scient. Amer., 1967, v. 216, N 1, pp. 415-427.
- arrow G.E. Periodicity structures in the bival-
ve shell experiments to establish growth controls.
Paleontology, 1971, v. 14, N 4, pp. 571-588.
- leischer R.L., Price P.B. Techniques for
geological dating of minerals by chemical etching
of fission fragment tracks. *Geochim. et Cosmo-
chim. Acta*, 1964, v. 28, pp. 1705-1714.
- leischer R.L. Scientific applications of partic-
le tracks on solids. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*,
1972, v. 15, N 1, pp. 115-118.
- orkin M. Quelques Perspectives de la Biochimie
Compare. *Bull. Soc. Chimi Biologiques*, 1963, t.45,
N 7, pp. 663-671.
- orkin M. Paleoproteines. *Bull. cl. Sci., ser. S*,
1965, t. 51, N 2, pp. 152-158.
- orkin M. A molecular approach to phylogeny.
Amsterdam, London, N.Y., Elsevier-Verlag, 1966,
pp. 326.
- orkin M. Fossil shell conchiolin and other pre-
served biopolymers. In *Organic geochemistry,
Methods and results*. Eglinton, Murphy (Eds),
Springer-Verlag, 1969, 114 p.
- orkin M., Mason H. (Edit). *Comparative
biochemistry*. Acad. Press., 1960-1964, v. 1-7,
N.Y., London, 590, 683, 959, 841, 637, 561,476 p.
- riedman G.M. Identification of carbonate mine-
rals by staining methods. *J. Sediment. Petrol.*
1959, v. 29, pp. 37-97.
- ujiwara T. Palaeobiochemical studies on the
organic substance remaining in various sort of
fossils. *Miscellaneous report of the Research
Institute for Natural Resources*, 1962, N 58-59,
pp. 87-104.

- Gheselin M.T., Degens E., Spencer D., Parker P. Phylogeny survey of molluscan shell matrix proteins. Bull. Mus. Compar. Zool. Breviora, 1967, N 262, pp. 1-35.
- Göthan W. Neue Arten der Braunkohlenuntersuchung. 4. Braunkohle, 1922. Bd. 21, ss. 400-401.
- Gustavsson G.E. Studies of some problems connected with age determinations in the range 0-300000 years. Acta Univ. upsal. Abstrs Uppsala Diss. Fac. Sci., 1972. N 208, 9 p.
- Gregoire Ch. Topography of the organic components in mother of pearl. J. Biophys. Biochem., Zitology, 1957, v. 3, N 5, pp. 797-808.
- Gregoire Ch. Further studies on structure of the organic components in mother of pearl, especially of pelecypods. Bull. Inst. natur. Belg. 1960, v. 36, pp. 1-22.
- Gregoire Ch. Experimental alternation of Nautilus shell by factors involved in diagenesis and metamorphism. Bull. Inst. Sci. natur. Belg., 1968, v. 44, N 25, pp. 1-66.
- Hare P.E. Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shell of Mytilus californicus. Science, 1963, v. 139, pp. 216-223.
- Hare P.E., Abelson P. Proteins in mollusc shells. Year book Carnegie Inst., 1964, v. 63, pp. 267-270.
- Hare P.E., Abelson P. Amino acids composition of some calcified proteins. Year book Carnegie Inst., 1965, v. 64, pp. 223-231.
- Harrington J.S. Natural occurrence of amino acids in virgin crocidolite asbestos and banded ironstone. Science, 1962, v. 138, N 3539, pp. 512-522.
- Hudson J.D. The elemental composition of the organic fraction and the water content of some recent and fossil mollusc shells. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 12, pp. 2361-2378.
- Hodgson G.W., Flores J., Baker B.L. The origin of petroleum porphyrins. Preliminary evidence for protein fragments associated with porphyrins. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, N 4, pp. 532-535.

- Isaacs W.A., Little K. Collogen and celluloselike substance in fossil dentine and bone. *Nature*, 1963, v. 197, N 4863, pp. 192-195.
- Istin M., Girard I.P. Carbonic Anhydrase and Mobilisation of Calcium Reserves in the Mantle of Lamellibranchs. *Calcified Tissjue Research*, Springer-Verlag, 1970, v. 5, N 3-4, pp. 247-260.
- Jamada K. Proof of lipase in Peruvian mummies. *Z. Klin. Path. Hematol.*, 1934, N 3, pp. 867-869.
- Jones J., Vallentyne J.R. Biochemistry of organic matter. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1960, v. 21. N 1, pp. 1-34.
- Kernbach W. Sur la presence d'une substance albuminoide dans les ossements anciens exhumés et sur la propriété antigene. *C.R. Soc. Biol., Paris*, 1924, v. 90, pp. 1075-1077.
- Keit M.L., Degens E.T. Geochemical Indicators of Marine and Fresh-Water Sediments, In *Researches in Geochemistry*, Ed. P.H. Abelson, N.Y., 1959, pp. 38-61.
- Kobayashi S. Studies shell formation. *Biol. Bull. mar. biol. Lab. Woods Hole*, 1964, v. 126, pp. 414-426.
- Kroepelin H. Ergebnisse Methoden und Probleme der organischen Geochemie. *Fortschr. Mineral.*, 1966, Bd. 43, H. 1, ss. 22-43.
- Lamar I.E., Shrode R.S. Water-Soluble salts in Limestones and dolomites. *Econ. Geol.*, 1953, v. 48, pp. 97-112.
- Lehman W., Prashnowski. Paleobiogeochemische Untersuchungen an Fauna und Flora aus verschiedenen geologisghen Formation. *Naturwissenschaften*, 1959. Bd. 46, N 15, ss. 478-482.
- Lentwein F., Waskowiak R. Geochemical studies of recent marine mollusk shells. *Neus Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 1969, 99, pp.45-78.
- Leone C.A. (Edit.). *Taxonomic biochemistry and serology*. The Ronald Press Company, N.Y., 1964, 728 p.
- Lippman F. Versuche zur Aufklaring der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit. *Fortschr. Mineral.*, 1960, Bd. 38, N 2, ss. 156-160.
- Lison L. *Histochimie et cytochimie animales*. Gauthier-Villars, Paris, 468 p.

- Ludwig G. Die Bestimmung der Salinität des Absatzmediums ober karbonischer Tonsteine mit Hilfe der austauschbaren Kationen und löslichen Salze. Geol. Jahrb. (b. R. D.), 1970, Bd. 88, ss. 58-82.
- Mattson S. The Laws of soils Colloidae behavior 7. Proteins and proteinated complexes. Soil. Sci., 1982, v. 23, pp.11-72.
- Meenakshie V.R., Hare P.E., Watabe N., Wilbur K. The chemical composition of the periostracum of the molluscan shell. Compar. Biochem. and Physiol., 1969, v. 29, N 2, pp. 611-620.
- Minton A., Rosenberg E. The effect of temperature of the preservation of purine and pyrimidine bases. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, N 12, pp. 1953-1959.
- Munk W.H., MacDonald G.L. The Rotation of Earth, Cambridge Univ. Press., 1960, 250 p.
- Mutvei H. On the shells of Nautilus and Spirula with notes on the shell secretions in non cephalopods molluscs. Ark. Zool. Stockholm, 1964, v. 16, pp. 221-278.
- Newton R.R. A satellite determination of tidal parameters and earth deceleration. Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1968, v. 14, pp. 505-508.
- Oberling I.L. Observation on some structural features of the pelecypod shell. Mitt. Naturf. Ges. Bern, 1964, Bd. 20, ss. 1-64.
- Oxburg U.M., Segnit R.E., Holland H.D. Coprecipitation of Sr with calcium carbonate from aqueous solutions. Geol. Soc. Amer., 1959, v. 60, pp. 1653-1654.
- Pannella G. Paleontological evidence of the earth's rotational history since early precambrian. Astrophys. and Space Sci., 1972, v. 16, N. 2, pp. 212-237.
- Pannella G., MacClintock C. Mollusk shells and the earth's history. Discovery, 1968, v. 4, N 1, pp. 3-12.
- Pannella G., MacClintock C. Biological and environmental rhythms reflected in molluscan shell growth. J. Paleontology, 1968, v. 42, N 5, pp. 64-80.

- Pauling L., Zuckerkandi E. Chemical paleogenetics. Molecular „restoration studies" of extinct form of life, Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, N 1, pp. 9-16.
- Potter P.E., Shimp N.F., Witters J. Trace elements in marine and freshwater argillaceous sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, v. 27, pp. 669-694.
- Prashnowsky A.A. Palaobiogeochemische Untersuchungen an Sedimenten, floristischen und faunistischen Resten verschiedenen Alters, Neues. Jahrb. Geol. Paleont. Abh., 1963, Bd. 118, H. 2, ss. 135-158.
- Price P.B., Walker R.M. Chemical etching of charged particle tracks in solids. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, pp. 3400-3407.
- Price P.B., Walker R.M. Fossil tracks of particles in mica and the age of minerals. J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 16, pp. 4847-4851.
- Randerath K. Thin-layer chromatography. N.Y., Acad. Press., 1966. 285 p.
- Roche I., Ranson B., Eysseric-Lafon M. Sur la composition des scleroprotéines des coquilles des mollusques (conchiolines). C. r. Seanc. Soc. Biol., Paris, 1951, v. 145, pp. 1470-1477.
- Rolf W.D., Brett D.W. Fossilization processes. In book: Organic geochemistry, Methods and results. Springer-Verlag, 1960, pp. 214-265.
- Rosenberg E. Purine and pyrimidine in sediments from the experimental Mohole. Science, 1964, v. 146, N 3652, pp. 1680-1681.
- Rucker J.B. Amino acids in calcareous marine skeletons. Canad. J. Zool., 1965, v. 43, N 2, pp. 134-137.
- Russell R.D. Fossil pearls from the Chico formation of Shasta Country California. Amer. J. Sci., 1928, v. 18, N 107, pp. 416-428.
- Sabouraud Ch., Nio Burrelly I., Touray Y.C., Deschamps N. Détermination par activation neutronique du rapport Cl/Br dans les inclusions fluides du gypse. C.r. Acad. Sci. 1972, D274, N 24, pp. 3161-3163.

- Sabouraud-Rosset Ch. Microcryoscopie des inclusions liquides du gypse et salinite des milieux generateurs, Rev. geogr. phys. et geol. dyn, 1972, v. 14, N 2, pp. 133-143.
- Sanger I.E., Gorham E. The diversity of pigments in lake sediments and its ecological significance. Limnol. and Oceanogr., 1970, v.15, N 1, pp. 59-69.
- Schmidt W.A. Chemische und biologische Untersuchungen von ägyptischen Mumienmaterial, hebst Betrachtungen über das Einbalsamierungsverfahren der alten Agypter. Z. allgem. Physiol., 1908, Bd. 7, ss. 369-392.
- Sellers G.A. Thermal degradation studies of humic acid materials. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1965, N 82, pp. 277-278.
- Simkiss K. The organic matrix of the oyster shell. Compar. Biochem. Physiol., 1965, v. 16, N 4, pp. 115-125.
- Sinex P.N., Faris B. Isolation of gelatinous from ancient bones. Science, 1959, v. 129, N 3354, pp. 269-271.
- Sippel R.F., Glover E.D. Fission damage in calcite and dating carbonates. Science, 1964, v. 144 pp. 409-411.
- Sohn Y.G. Chemical constituents of ostracodes. J. Polymer Sci, 1958, v. 32, N 4, pp. 730-736.
- Stach E. Sclerotinite and its importance in the origin of durite. Ann. mines Belg., 1956, v. 73, pp. 89-91.
- Staudinger H., Jurisch I. Über makromolekulare verbindungen, über den Polymerisationsgrad der Cellulose in Ligniten. Papier-Farb., 1939, v. 37, ss. 181-184.
- Stephunen O., Ljubowzowa X. Proteolytische Zellfermente von ägyptischen Mumien (3000 jahr) und Mammant (30000 jahr). Biochem Z., 1930, v. 226, pp. 237-242.
- Swain F.M. Non-marine organic geochemistry. Earth science. Ser. Cambridge University Press., 1970, 446 p.
- Swain F.M., Bratt J.M., Kirkwood S. Carbohydrates from Precambrian and Cambrian rocks and fossils. Bull. Geol. Soc. America., 1970, v. 81, N 2, pp. 499-504.
- Tanaka S., Hatano Itasaka O. Biochemical studies of pearl. 9. Amino acid composi-

- tion of conchiolin in pearl and shell. Bull. Chem. Japan., 1960, v. 33, N 4, pp. 543-545.
- aylor J.D., Kennedy W.I., Hall A. The shell structure and mineralogy of Bivalvia. Bull. of the British Museum Zool., Suppl. 3. 125 p.
- homas D.W., Blumer M. Porphyrin pigments of a triassic sediment. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, v. 28, pp. 1147-1154.
- ong-Yun Ho. Stratigraphic and paleoecologic application of water-insoluble fraction of residual shell-proteins in fossil shells. Bull. Geol. Soc. America, 1960, v. 77, pp. 375-392.
- owe K. 1970. Oxygen-collagen priority and the Early Metazoan fossil record. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1970, v. 65, N 4, pp. 781-788.
- reiss A. Organic Mineral Substances. 2. Occurrence of Chlorophyll Derivates in an Oil Shale of the Upper Triassic. Ann. Chem., 1934, N 509, pp. 103-112.
- reiss A. 1935 Organic minerals. 3. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rocks, petroleum, mineral waxes and asphalts, origin of petroleum. Ann. Chem., 1935, v. 510, pp. 42-48.
- usujii T. Studies on the mechanism of shell and pearl-formation in the Mollusca. J. Fac. Fisheries Prefect Univ. Mie, 1960, v. 5, pp. 2-71.
- rey H.C. et al. Measurements of paleotemperatures and temperatures of upper cretaceous of England and the southeastern U.S. Bull. Soc. Amer., 1951, v. 62, pp. 399-416.
- allentyne J. R. Biochemical Limnology. Science, 1954, v. 119, N 3096, pp. 605-606.
- allentyne J. R. Fossil pigments. In book: Comparative Biochemistry of Photoreactive Systems. N.Y., Acad. Press., 1960 a, pp. 83-105.
- allentyne J. R. Pyrolysis of amino acids in aqueous solutions. Bull. Geol. Soc. Amer., 1960b, v. 71, N 12, pp. 1906-1915.
- allentyne J. R. Biogeochemistry of organic matter. 11. Thermal reaction kinetics and transformation products of amino compounds. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, N 2, pp. 157-188.
- okes H.E. Cenozoic pearls from the Atlantic Coastal Plain. J. of the Washington Akad. Sci., 1955, v. 45, N 8, pp. 260-262.

- Wada K. Studies on the mineralization of the calcified tissue in molluscs. *Bull. K. Japan Soc. Sci. Fish.*, 1967, v. 33, N 7, pp. 613-617.
- Wagge L. E. Amoebocytes. *Intern. Review of Cytol.*, N.Y., 1955, v. 4, pp. 31-78.
- Wagner G. A. The geological interpretation of fission track ages. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 1972, v. 15, N 1, pp. 117-121.
- Wang T. W. Polyamide layer chromatography. *J. Chromat.*, 1966, v. 24, N 2, pp. 473-474.
- Warne S. A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals. *J. Sediment. Petrol.*, 1962, v. 32, pp. 29-38.
- Waszkowiak R. Geochemische Untersuchungen an resten Mollusken schalen mariner Herkunft. *Freiberger Forsch.-H.*, 1962, C. 136, ss. 7-155.
- Watabe N. 1965. Studies on shell formation. 11. Cristal-matrix relationships in the inner layers of mollusc shell. *J. Ultrastruct. Res.*, N.Y., 1965, v. 12, pp. 351-370.
- Watabe N., Wilbur K. M. Influence of organic matrice on crystal type in molluscs. *Nature*, 1962, v. 188, N 4747, pp. 334-343.
- Weber J. N. Chloride ion concentration in liquid inclusions of carbonate rocks as a possible environmental indicator. *J. Sediment. Petrol.*, 1964, v. 34, pp. 677-679.
- Wells J. W. Coral growth and geochronometry. *Nature*, 1963, v. 197, N 4871, pp. 948-950.
- Wied G. L. (edit.). 1966. Introduction to Quantitative Cytochemistry, N.Y., Acad. Press., 1966, pp. 1-439.
- Wilbur K. M. Shell formation and regeneration. In book: *Physiology of Mollusca*, v. 1, ch. 8, N.Y., 1964, pp. 243-282.
- Wilbur K. M., Simkiss K. Calcified Shells. In book: *Extracellular and supporting structures Comprehensive Biochemistry*, v. 26, p. A, ch. 4, Elsevier, 1968, pp. 229-295.
- Wysocki-Minkowicz T. Application of fluorine-chlorine-apatite method for dating fossil bones. *Geogr., Pol.*, 1968, N 17, pp. 93-96.
- Yonge C. M. Mantle fusion in the Lamellibranchia. *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 1957, v. 29, pp. 151-167.

ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ МИКРОСТРУКТУР

Таблица I

1 - 2 - периостракум и начальные стадии роста призм эктостракума *Unio* sp., радиальное сечение (x560); 3 - периостракум и призма эктостракума *Margaritifera* sp., радиальное сечение (x520); 4 - периостракум *Unio* sp., тангенциальное сечение на границе с призматическим эктостракумом (x80); 5 - периостракум и призма эктостракума *Margaritifera* sp., радиальное сечение (x400); 6 - 7 - миоостракумы разных видов *Margaritifera* радиальное сечение (x200); 8 - миоостракум *Sainshandia* sp., Cr₂, радиальное сечение (x200), видны периостракум, призматический эктостракум и перламутровый мезоостракум; 9 - миоостракум *Sainshandia sculpturata* Mart., Cr₂, радиальное сечение (x180), видны темный - периостракум и слоистый - призматический эктостракум.

Таблица II

1 - сложно-призматический эктостракум и перламутровый мезоостракум *Plicatotrionioides* sp. 1, Cr₁alb, радиальное сечение (x50); 2 - радиальное сечение сложных призм эктостракума *Sainshandia sculpturata* Mart., Cr₂ (x800); 3 - призматический эктостракум и перламутровый мезоостракум *Sainshandia dushiulensa* Mart. et Kol., Cr₁, радиальное сечение (x50); 4 - сложные призмы эктостракума *Pseudohyria uchen-sa* Mart. et Kol., радиальное сечение (x90); 5 - радиальное сечение сложной составной призмы эктостракума *Pseudohyria burjatika* Kol., Cr₂ (x800), видны призмы второго порядка; 6 - призматический эктостракум *Unio werestschagini* Kol., Cr₁-J₃,

тангенциальное сечение (x480); 7 - призматический эктостракум *Unio werestschagini* Kol., радиальное сечение (x480), видны линии роста трех порядков; 8 - периостракум и призмы эктостракума *Sainshandia* sp., радиальное сечение (x800); 9 - тангенциальное сечение призм эктостракума *Sainshandia* sp., (x1100); 10 - радиальное сечение сложной составной призмы *Sainshandia mongolica* Mart., Cr₁₋₂ (x1400), видны призмы второго порядка; 11 - перламутр эндостракума *Trigonioides urgalsensis* Jak., Cr₁₋₂, тангенциальное сечение (x1400).

Таблица III

1 - сложный призматический эктостракум и сложный перекрещенно-пластинчатый мезэндостракум *Pseudocardinia robusta* Mik., J₂, радиальное сечение (x72); 2 - контакт призматического эктостракума со сложноперекрещенно-пластинчатым мезэндостракумом *Pseudocardinia robusta* Mik., радиальное сечение (x250) видны слои „игольчатый“, „канатный“, „перистый“; 3 - сложноперекрещенно-пластинчатый мезэндостракум *Pseudocardinia robusta* Mik., радиальное сечение (x250); 4 - пластинчатые слои сложноперекрещенно-пластинчатого мезэндостракума *Pseudocardinia longa* Mart., радиальное сечение (x180); 5 - структура мезэндостракума замка *Pseudocardinia carinata* Kol., J₂, радиальное сечение (x180); 6 - структура „канатного“ слоя мезостракума *Pseudocardinia elongata* Mart., радиальное сечение (x520); 7 - элементарные (суточные) линии роста перекрещенно-пластинчатого эндостракума *Pseudocardinia cristata* Mik., радиальное сечение (x200); 8 - ромбическая структура „паркетного“ слоя эктостракума *Pseudocardinia robusta* Mik., радиальное сечение (x1200); 9 - элементарные пластинки „паркетного“ слоя эктостракума *Pseudocardinia globosa* Kol., J₂, радиальное сечение (x560).

Таблица IV

1 - эктостракум *Pseudocardinia robusta* Mik., J₂, радиальное сечение (x72), видны „игольчатый“, „столбчатый“ и „паркетный“ слои; 2 - линии роста первого и второго порядков в „игольчатом“ слое эктостракума *Pseudocardinia cristata* Mik., радиальное сечение (x140); 3 - линии роста третьего порядка призм „игольчатого“ слоя эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x252); 4 - элементарные линии роста призм „игольчатого“ слоя *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x520); 5 - соотно-

ение „игольчатого“, „столбчатого“ и „паркетного“ слоев эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x140); 6 – контакт „столбчатого“ и „паркетного“ слоев эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x250), видны начальные стадии образования „паркетной“ структуры; 7 – призмы „столбчатого“ слоя и паркетный слой эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x520); 8 – полосы роста первого порядка и элементарные линии роста призм „столбчатого“ слоя эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x1680); 9 – элементарные линии роста широких призм „столбчатого“ слоя эктостракума *Ps. cristata* Mik., радиальное сечение (x2200).

Таблица У

1 – слой эндостракума и прикрепленный жемчуг *Pseudocardinia robusta* Mik., J₂, радиальное сечение (x128); 2 – погребенный в эндостракуме жемчуг *Pseudocardinia arkitica* Kol., J₂, радиальное сечение (x252); 3–4 – структура двуядерных жемчужин *Ps. arkitica* Kol., радиальное сечение (x252); 5 – структура погребенной в эндостракуме жемчужины *Ps. arkitica* Kol., радиальное сечение (x252); 6 – структура ядра жемчужины *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x560); 7–8 – структура слоев жемчужины *Ps. arkitica* Kol., радиальное сечение через центр жемчужины (x560); 9 – наклонно–пластинчатый слой эктостракума *Ps. robusta* Mik., радиальное сечение (x560); 10 – перистые щельности перекрещенно–пластинчатого мезостракума *Pseudocardinia magna* Kol., J₂, радиальное сечение (x252).

Таблица У1

1–17 – микроструктура погребенного жемчуга *Plicatorigooides dushiulensa* Mart. et Kol., Cr₁; 1 – раковина с погребенным в перламутровом эндостракуме жемчугом, радиальное сечение (x24); 2, 3, 6, 7 – слои перламутрового эндостракума раковины с погребенными жемчужинами; 4, 8–9 – центральная часть погребенной жемчужины, радиальное сечение (x100), видно ядро с фрагментами ядрышка и все основные слои: конхиолиновый перлюстракум, эктостракум, перламутровые мезо– и эндостракумы; 5 – жемчужина, частично погребенная в экзоперламутре раковины, радиальное сечение (x50); 11–11 – слои погребенной жемчужины, прилегающие к ядру, радиальное сечение (x200); 12 – призматический слой жемчужины на стыке с эндоперламутром, радиальный срез (x420); 13 – призматический слой жемчужины у контакта с конхио-

диновым периостракумом, радиальное сечение (x1260); 14 - мио-стракум раковины, радиальное сечение (x420), видны периостракум и призматический эктостракум; 15 - слой экзоперламутра, радиальное сечение (x70); 16 - призматический слой жемчужины между двумя слоями экзоперламутра, радиальное сечение (x1260); 17 - экзоперламутр жемчужины, радиальное сечение (x1260), видны темные слои конхиолина между слоями экзоперламутра.

Таблица VII

1-8 - гистология мантии *Sainshandia sculpturata* Mart., Cr₁; 1 - участок прижизненно травмированной мантии, радиальное сечение (x250); 2 - участок мантии с „травмирующим“ минеральным зерном, радиальное сечение (x180); 3 - участок мантии в районе „органической“ (слева) и „минеральной“ (справа) травм, увеличенная деталь фиг. 1, (x400); 4 - „травмирующее“ минеральное зерно, частично покрытое веществом протеиновой природы, и амебоциты, увеличенная деталь правой части фиг. 3 (x840); 5 - скопление амебоцитов вокруг травмы, увеличенная деталь левой части фиг. 3, (x840); 6-8 - скопление амебоцитов в разных участках травм, увеличенная деталь фиг. 1, (x840).

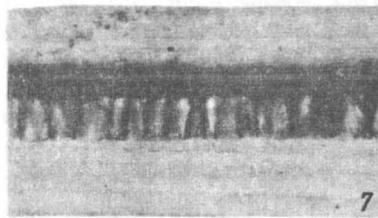
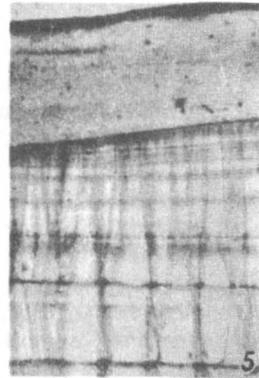
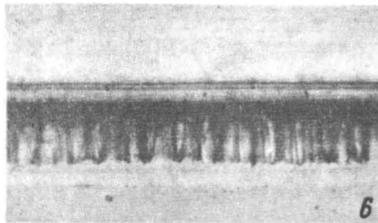
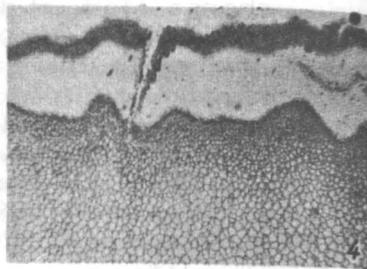
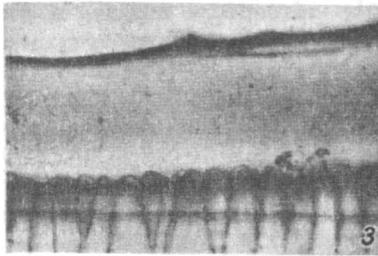
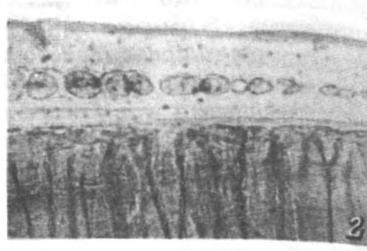
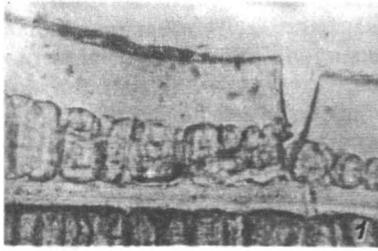
Таблица VIII

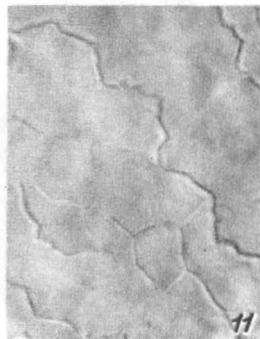
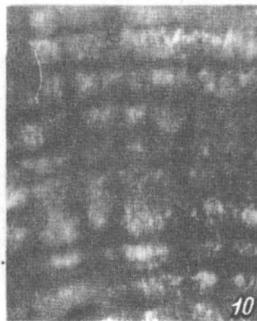
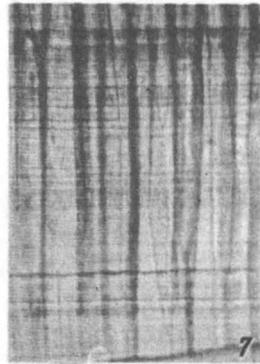
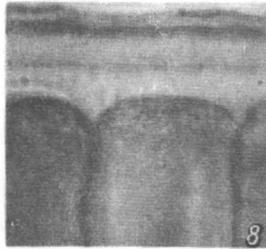
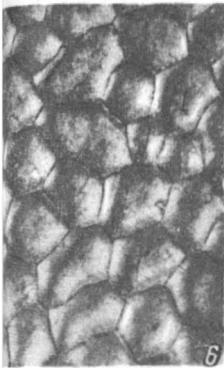
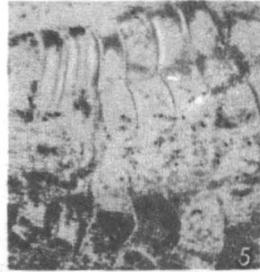
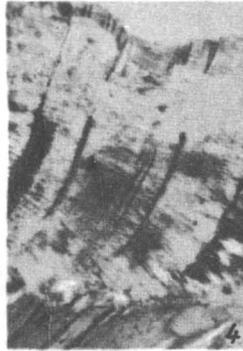
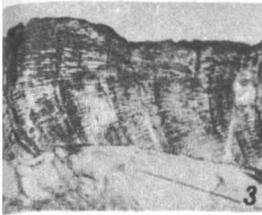
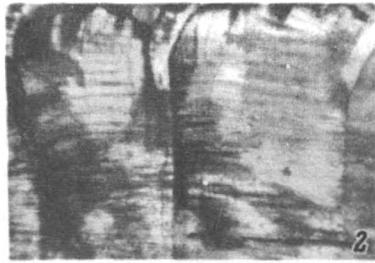
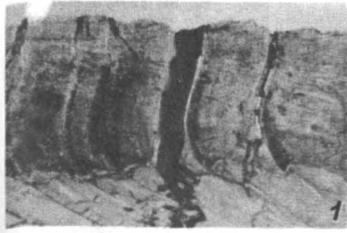
1 - структура замка *Pseudohyria alashanica* Mart., Cr₂, радиальное сечение (x60); 2 - микроструктура участка зуба *Sainshandia sculpturata* Mart., Cr₂, продольное сечение (x90); 3 - микроструктура зубной пластинки *Sainshandia mongolica* Mart., Cr₁₋₂, продольное сечение (x90); 4 - структура перламутровых слоев замка *Pseudohyria burjatika* Kol., Cr₂, радиальное сечение (x120); 5 - структура лигамента и замка *Plicatotrigonioides* sp. 1, Cr₁, радиальное сечение (x48); 6 - микроструктура лигамента *Pseudohyria alashanica* Mart., радиальное сечение (x180); 7 - микроструктура лигамента *Sainshandia sculpturata* Mart., радиальное сечение (x80); 8 - структура лигамента и замка *Buginella kozlovi* Barsb., Cr₂, радиальное сечение (x80); 9 - микроструктура лигамента *Sainshandia sculpturata* Mart., радиальное сечение (x160), видно ступенчатое крепление слоев резилиума к раковине.

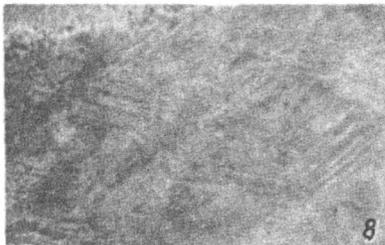
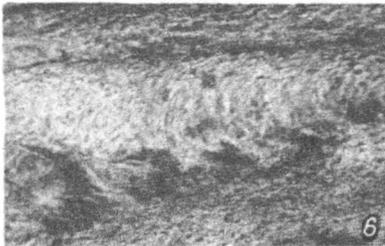
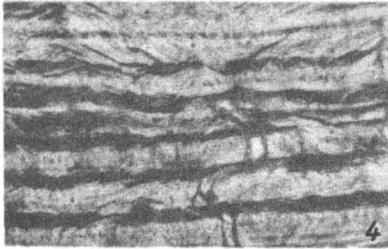
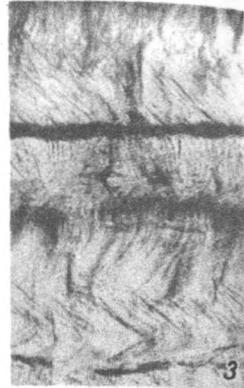
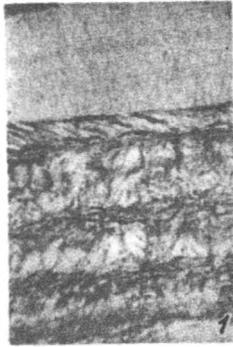
Таблица 1X

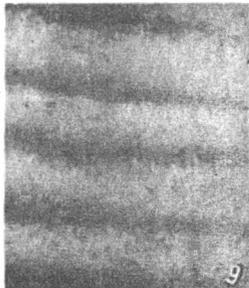
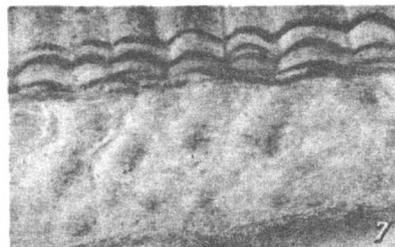
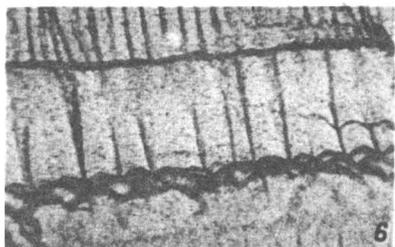
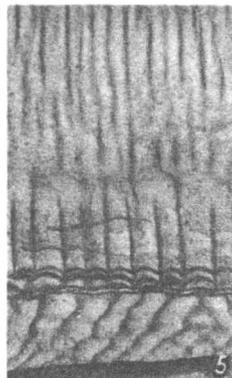
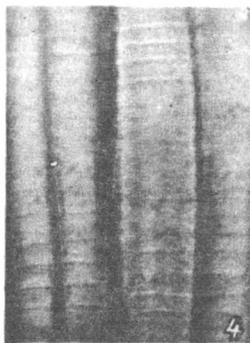
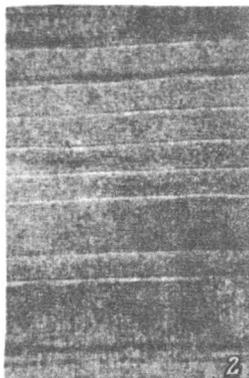
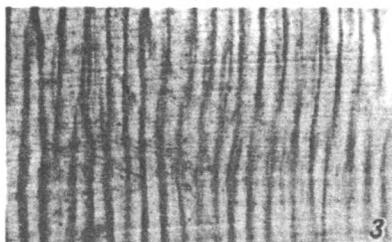
1 - линии роста первого и третьего порядков экт-, мез- и достракумов *Unio sp.*, (x100); 2 - линии роста перламутрового достракума *Sainshandia sculpturata* Mart., четвертого порядка в пределах полосы второго порядка (x650); 3 - линии роста перламутрового мезостракума *Sainshandia sculpturata* Mart., четвертого порядка в пределах полосы второго порядка (x800); 4 - линии роста перламутрового мезостракума *Sainshandia sculpturata* Mart. четвертого порядка в пределах полосы третьего порядка (x800); 5 - линии роста перламутрового мезостракума *Sainshandia sculpturata* Mart. четвертого порядка (суточные) (x400); 6 - линии роста перламутрового мезостракума *Pseudohyria uchensa* Mart. et Kol. четвертого порядка в пределах полосы второго порядка (x800); 7 - полосы роста третьего порядка *Pseudohyria uchensa* Mart. et Kol. (x200); 8 - линии роста перламутрового мезостракума *Pseudohyria burjatika* Kol. четвертого порядка (x2400); 9 - элементарные линии роста перламутра мезостракума *Trigonioides urgalensis* Cr₁₋₂ (x1120); 10 - полосы роста третьего порядка *Pseudohyria uchensa* Mart. et Kol. (x320); 11 - полосы роста перламутрового эндостракума *Pseudohyria burjatika* Kol. третьего порядка (x800).

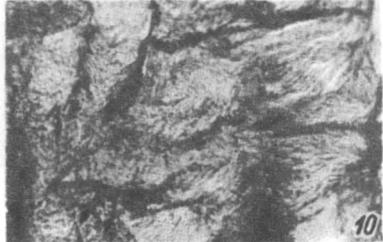
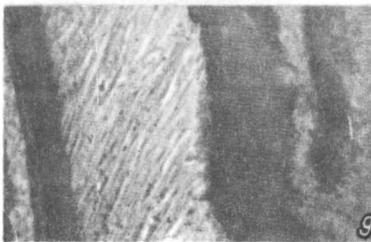
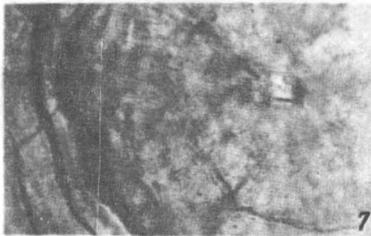
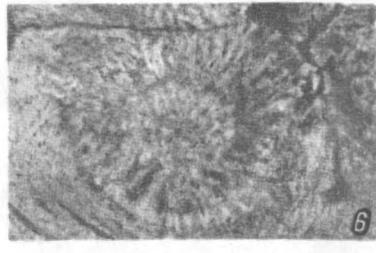
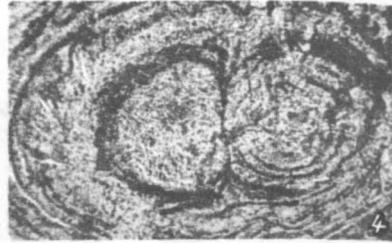
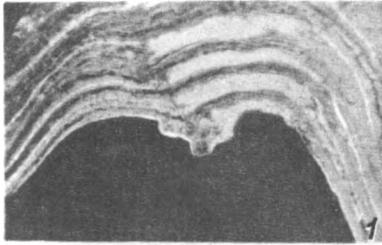
ТАБЛИЦА 1

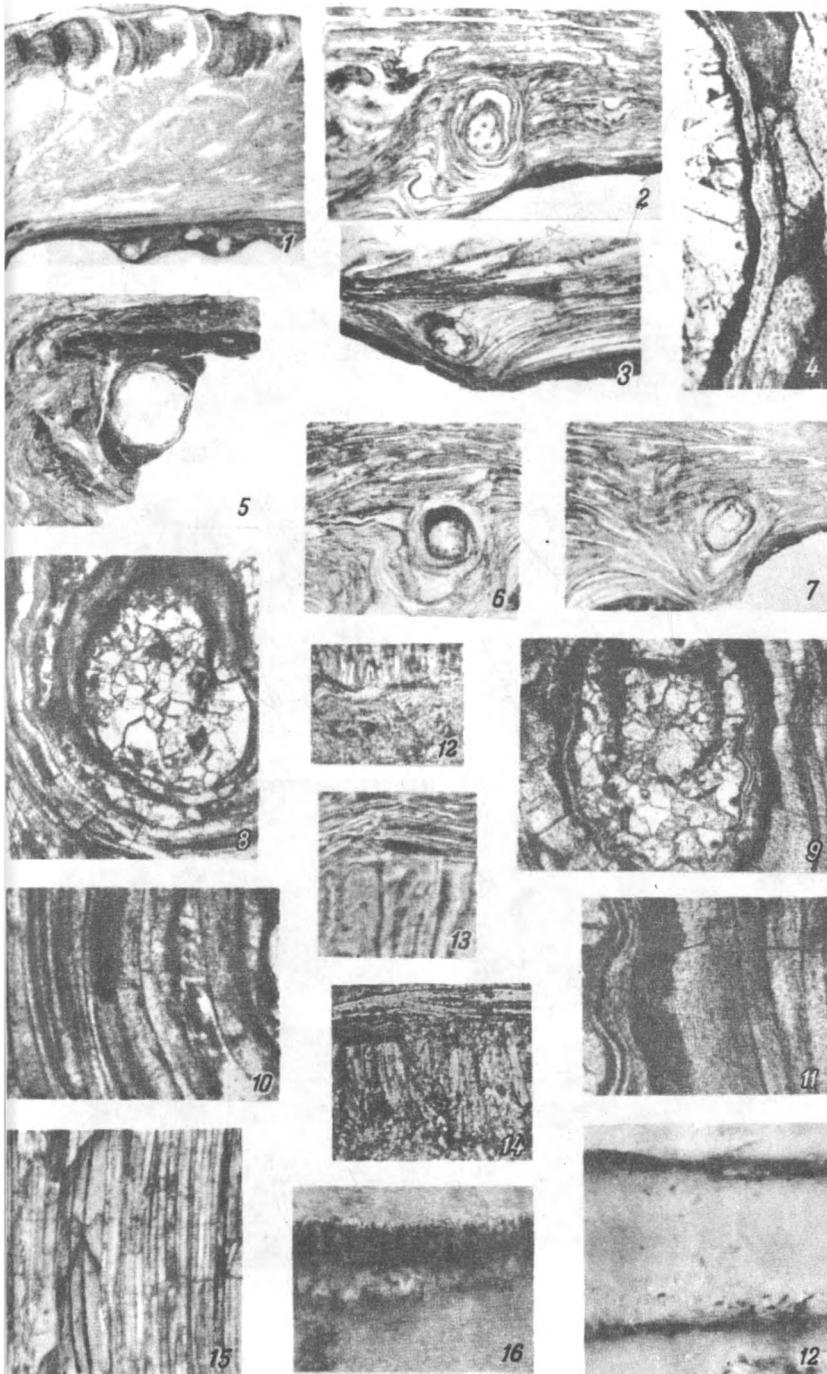


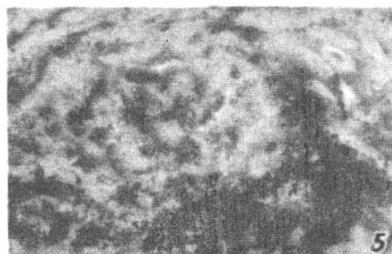
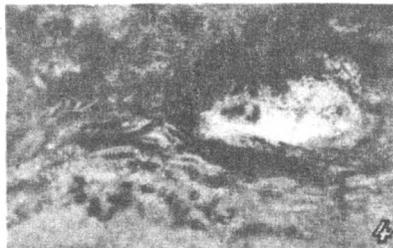
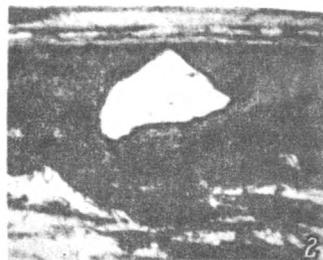
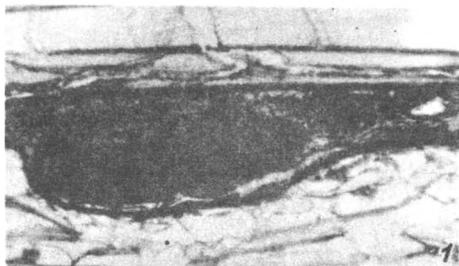


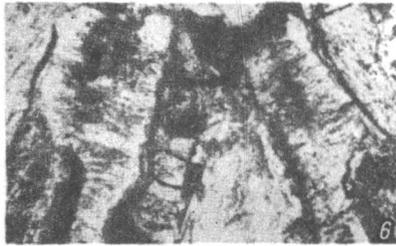
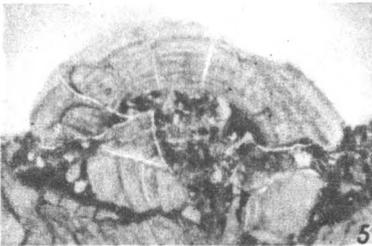
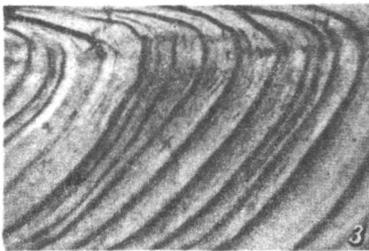
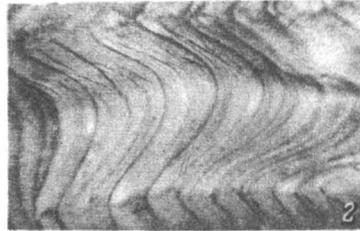
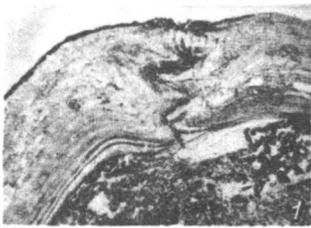


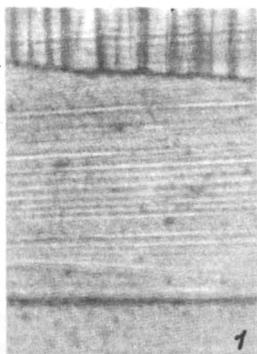




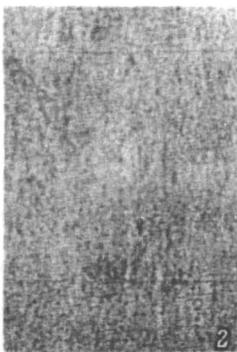








1



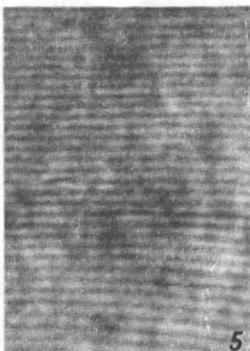
2



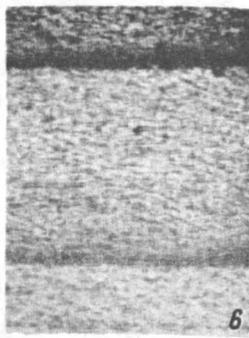
3



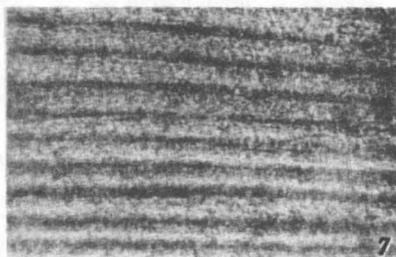
4



5



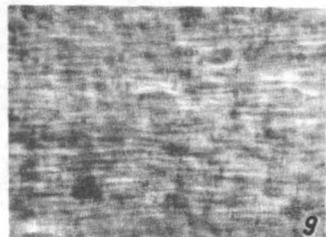
6



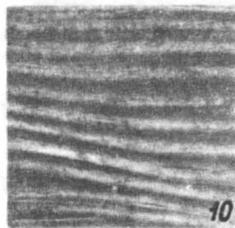
7



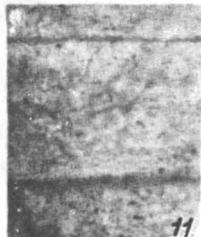
8



9



10



11

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Глава 1. Палеолимнология и ее основные проблемы	3
Глава 2. Палеобиохимические аспекты палеолимнологии	9
Глава 3. Ископаемые остатки палеобиополимеров	25
Глава 4. Методы палеобиохимических исследований	39
Глава 5. Строение и состав экзоскелетов моллюсков континентальных водоемов — основных объектов палеобиохимических и микроструктурных исследований в палеолимнологии	60
1. Эволюция минерального состава и механизмов роста скелетов организмов	60
2. Микростроение экзоскелетов лимнических моллюсков	63
3. Минералогия и химия экзоскелетов моллюсков	79
4. Биохимический состав экзоскелетов моллюсков	85
5. Механизмы роста экзоскелетов моллюсков	87
Глава 6. Таксономические аспекты микроструктур и палеобиохимии экзоскелетов лимнических моллюсков	95
1. Таксономическое значение микроструктур	96
2. Таксономическое значение биохимического состава экзоскелетов лимнических моллюсков	102
Глава 7. Палеоэкологические аспекты палеобиохимии и микроструктур экзоскелетов лимнических моллюсков	109
1. Палеоэкологическое значение палеобиохимии	111
2. Палеоэкологические аспекты микроструктурных и биогеохимических исследований	113
Глава 8. Палеобиохимические аспекты тафономии	118
Глава 9. Геохронологические аспекты в палеолимнологии	130
Заключение	139
Литература	140
Палеонтологические таблицы микроструктур	157

Чарльз Михайлович Колесников

**ПАЛЕОБИОХИМИЧЕСКИЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В ПАЛЕОЛИМНОЛОГИИ**

**Утверждено к печати Институтом озероведения
АН СССР**

**Редактор издательства Г.Л. Кирикова
Художник Л.В. Таубвурцель
Технический редактор Н.И. Каплунова
Корректоры Г.А. Александрова, Ф.Я. Петрова**

**Сдано в производство и подписано к печати 16/IV 1974 г.
Формат бумаги 60 x 90 1/16. Бумага № 1 . Печ. л. 10 1/4 =
= 10, 1/4 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 12.55. Изд. № 5532.
Тип. зак №1231 . М - 25685. Тираж 600. Цена 1 р. 20 к.**

**Ленинградское отделение издательства „Наука“.
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1
1-я тип. издательства „Наука“, 199034,
Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12**

1 р. 20 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ