

УДК 577.1 : 594 : 56.012 : 551.763(571.511)

В. А. ЗАХАРОВ, И. Н. РАДОСТЕВ, И. М. БАЗАВЛУК

## ПАЛЕОПРОТЕИНЫ В РАКОВИНАХ МОЛЛЮСКОВ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФАЦИЙ В РАННЕМЕЛОВЫХ МОРЯХ НА СЕВЕРЕ СРЕДНЕЙ СИБИРИ

Изложены результаты исследования раковинного вещества скелетов морских беспозвоночных, проведенного авторами с целью реконструкции палеосреды с помощью биогеохимических и биохимических методов. Обсуждается распределение количеств палеопротеинов, определенных в раковинах устриц и рострах белемнитов в связи с разными обстановками осадконакопления в раннемеловом море Хатангской впадины.

*Исходные данные и состояние вопроса.* Раковина, или скелет, беспозвоночных — это сложный минерально-органический комплекс. Органическая и минеральная их составляющие возникают в результате метаболических процессов при росте организма. Органическая составляющая играет матричную роль для минеральной на всех или некоторых этапах биоминерализации [2, 8]. В онтогенезе первоначально секретируется органическая матрица, затем минеральная составляющая скелета. Последняя у подавляющего большинства беспозвоночных представлена карбонатом [2]. Органическая матрица скелета тесно связана с внешней средой через биологическую систему организма. Изменение абиотических факторов среды — солёности, температуры, рН — отражается на относительной скорости роста органической и минеральной составляющих скелета вследствие защитной реакции организма. Будучи карбонатной по составу, минеральная часть скелета предохраняет от разрушения мягкое тело и органическую матрицу при увеличении солёности и, следовательно, щёлочности среды. В свою очередь наружный конхиолиновый слой и органическая матрица защищают минеральную составляющую скелета от растворения в более кислых обстановках пониженной солёности. В щелочных условиях повышенной солёности организм интенсивнее наращивает минеральную составляющую, так что раковина становится толще и массивнее; в кислых опресненных обстановках происходит усиление органической матрицы скелета, а также утолщается наружный конхиолиновый слой. Результаты упомянутых процессов фиксируются изменением карбонат-протеинового отношения в скелетах организмов, что, очевидно, может служить показателем солёности среды [11, 12].

*Обзор работ.* Работ, посвященных исследованию особенностей состава и строения органической матрицы скелета с экологических и палеоэкологических позиций, пока очень мало. Возможно, это объясняется тем, что органическую составляющую скелетов изучают химики. Данные анализов интерпретируются ими преимущественно в таксономическом и эволюционном аспектах. Особенно очевидна эволюционная направленность палеобиохимических исследований представителей типа моллюсков [2, 10, 13]. В подобных работах почти не участвуют геологи, которые наиболее заинтересованы в исследовании раковинного вещества в связи с фациями.

Кроме того, бóльшая часть исследований направлена на выявление аминокислотного состава органической матрицы и конхиолина. Однако, по мнению Э. Дегенса, одного из основоположников палеобиохимии, экологический фактор слабо влияет на изменение аминокислотного состава. Действие этого фактора ни в какое сравнение не идет с филогенетическим контролем в распределении аминокислот [2].

В одной из статей Э. Дегенса [12] приведены результаты анализа аминокислотного состава протеинов двухстворок, выполненного методом ионной хроматографии. Двустворки были собраны на Тихоокеанском побережье Северной Америки от Канады до Мексики из обстановок, характеризующихся колебаниями температур воды от  $-2$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ , солености от 10 до 80‰, окислительно-восстановительного потенциала от 100 до 400 мв и глубины от 0,5 до 96 м. Авторы констатируют наличие в равной степени экологического и филогенетического контроля в распределении кислых и основных аминокислот, глицин-аланиновых, фенилаланин-тирозиновых и протеин-карбонатных отношений.

Э. Дегенс и С. Лоув при исследовании раковин планорбид (гастроподы) из миоценовых озер ФРГ (под Вюртембергом) выяснили, что повышение солености вод сопровождалось падением отношения протеина к карбонату [11]. Г. Шеор установил, что содержание аминокислот в раковинах одних и тех же видов миоценовых гастропод из лагунных фаций выше, чем из литоральных: в первых общее содержание органической составляющей 0,30—0,35 мкмоль/г, во вторых — 0,05—0,10 мкмоль/г [15]. В. Минакши и др. на основании изучения состава аминокислот периостракума гастропод и двустворок установили, что при возрастании солености воды содержание глицина снижается, а глютаминовой кислоты возрастает. В периостракуме морских двустворок по сравнению с пресноводными содержание глицина повышенное [14].

Таким образом, в перечисленных работах состав и количество органической части экзоскелетов моллюсков рассматриваются главным образом в связи с соленостью среды обитания. В предлагаемой работе определено общее содержание палеопротеинов в раковинах устриц и рострах белемнитов, собранных по разрезу нижнемеловых отложений на севере Средней Сибири (Хатангская впадина), и эти данные интерпретированы в связи с обстановками осадконакопления и палеосоленостью.

*Методика исследования.* Содержание палеопротеинов (в основном белков и пептидов) в раковинах определялось по суммарному азоту, который в свою очередь определялся методом микрокельдаля в модификации Базавлука [1]. Две навески по 70 мг тонкоизмельченного карбоната раковины (или ростра) после предварительного 2—3-кратного промывания в 1—2%-ной уксусной кислоте и дистиллированной воде сжигались на электроплитке в пробирках  $18 \times 180$  в 5 мл х. ч. концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с несколькими каплями  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{NH}_3$  отгонялся в колбочку с 20 мл 2%-ного раствора борной кислоты. Титрование производилось 0,02 N раствором  $\text{HCl}$ , и коэффициент перехода от титра к содержанию азота был равен поэтому 0,4. В соответствии с аналитическими данными Т. В. Дроздовой по верхнеюрским и верхнемеловым белемнитам [4] коэффициент перехода к палеопротеинам принят равным 0,25. (Вычисленные концентрации палеопротеинов в скелетном веществе моллюсков не являются абсолютными; они лишь отражают характер относительных изменений в содержании палеопротеинов в зависимости от фациальной обстановки.) Предельная ошибка метода определения азота установлена посредством серии анализов стандартных образцов с последующим обчетом результатов

дисперсионным анализом. Она составила +0,01% (в пересчете на протеин).

Материалом для исследования послужили раковины одного вида устриц (*Liostrea anabarensis* Bodyl) и ростры белемнитов различных родов и видов семейства *Cylindroteuthidae*, отобранные из одних и тех же или соседствующих слоев нижнемеловых отложений Хатангской впадины. Непрерывный разрез берриаса, валанжина и нижнего готерива представлен чередующимися глинистыми, алевроитовыми и песчаными породами [7, 9]. Устрицы встречаются только в алевроитово-песчаных разностях, белемниты — почти во всех типах пород. Из 17 слоев было отобрано 19 раковин устриц и 38 ростров белемнитов. Из каждого образца были приготовлены валовые пробы, подвергнутые затем химическому и количественному спектральному анализу на Са,

Таблица 1

Содержание палеопротеинов в исследованных ископаемых образцах

Номер слоя	Возраст	Номер пробы		Среднее содержание палеопротеинов, %	
		устриц	белемнитов	в раковинах устриц	в рострах белемнитов
Пакса, 36-13	Ht <sub>1</sub>	—	746	—	0,035
Пакса, 36-11	»	139	—	0,200	—
Пакса, 36-10	»	136	—	0,110	—
Пакса, 36-9	»	—	742,733, 744,745	—	0,033
XLIII	VIn <sub>2</sub>	135	550,627	0,060	0,048
XLII	»	—	629	—	0,045
XLI	»	142	—	0,085	—
XXXI <sup>б</sup>	VIn <sub>1</sub>	133	—	0,060	—
XXXI	»	107, 130, 138	503,631 639,652	0,060	0,060
XXIX <sup>б</sup>	»	103	—	0,130	—
XXVII	»	116	574,630	0,160	0,045
XXVI	»	112	534,544, 553	0,060	0,050
XXIII <sup>а</sup>	»	106, 115, 134	507,519, 520,525, 531,546, 551,558, 583,640, 666	0,070	0,050
XIX	»	101, 102, 114	562,656	0,083	0,058
XVI <sup>б</sup>	»	111	517,555, 578,619, 626,649, 669	0,130	0,048
Хета, 21-5	Berg	—	651	—	0,070
Хета, 21-4	»	110	—	0,035	—

Примечание. Пакса, 36-13 — обозначение 36 на п-ове Пакса, слой 13, и т. д. Хета, 21-5 — обозначение 21 на р. Хета, слой 5 и т. д. Римскими цифрами обозначены номера слоев в опорном разрезе на р. Боярка (кроме XXXI — р. Б. Романиха, обн. 129).

Mg, Al, Si, Fe, Ti и Mn, а также анализу на общее содержание палеопротеинов по вышеописанной методике. Ошибка химических определений не превышала 3—5%, спектральных анализов — 20%. По результатам анализов подсчитано содержание палеопротеинов в раковинах устриц и в рострах белемнитов (табл. 1).

*Условия постановки работ и принятые допущения.* Для исследований были выбраны нижнемеловые отложения, наиболее детально изученные литолого-геохимическими, палеоэкологическими и биогеохимическими методами. В результате многолетних работ построены качественные модели раннемелового моря Хатангской впадины на разных этапах его существования. Выявлены качественные характеристики абиотических факторов среды конкретных участков палеобассейна в берриасе, валанжине и раннем готериве. Установлено, что в берриасе существовали типично морские обстановки: относительно глубоководные, умеренных глубин и мелководные. Неустойчивый гидродинамический режим преобладал на прибрежных участках валанжинского моря в результате начавшейся в конце берриаса регрессии; прибрежно-мелководные морские обстановки иногда сменялись обстановками подводных песчаных валов и, вероятно, лагунно-морскими. Настоящие лагуны были особенно характерны для раннеготеривского времени [6, 7].

Результаты этих исследований нашли отражение в кривых палеообстановок (рисунок). Позднее для тех же обстановок были определены значения солености. Эти две кривые и послужили своеобразным эталоном при сравнительной оценке фациального контроля количеств палеопротеинов в раковинах устриц и в рострах белемнитов. Кроме того, по рострам последних Ca/Mg методом были подсчитаны палеотемпературы.

Принятые в работе биохимическая и биогеохимическая методики исследования состава скелетных карбонатов мезозойских моллюсков делают неизбежным следующее допущение: в исследуемых раковинах устриц и рострах белемнитов ввиду их превосходной сохранности существенно не изменилось ни первичное карбонат-протеиновое отношение, ни соотношение «малых» элементов (Al, Si, Ti, Mg и др).

*Обсуждение результатов.* По данным анализов палеопротеинов и катионов Ca, Al, Si, Ti, Fe и Mn были подсчитаны отношения кальция к протеину и кальция к протеину и катионам, которые, однако, именуется карбонат-протеиновыми отношениями. Это допустимо по следующим соображениям: в кальцитовых образцах кальций-протеиновые отношения строго пропорциональны карбонат-протеиновым отношениям; существует мнение, что катионы Al, Si, Ti генетически связаны с органической матрицей [2]; вероятно, эти элементы, а также Fe и Mn, образуют органо-металлические комплексы с протеинами.

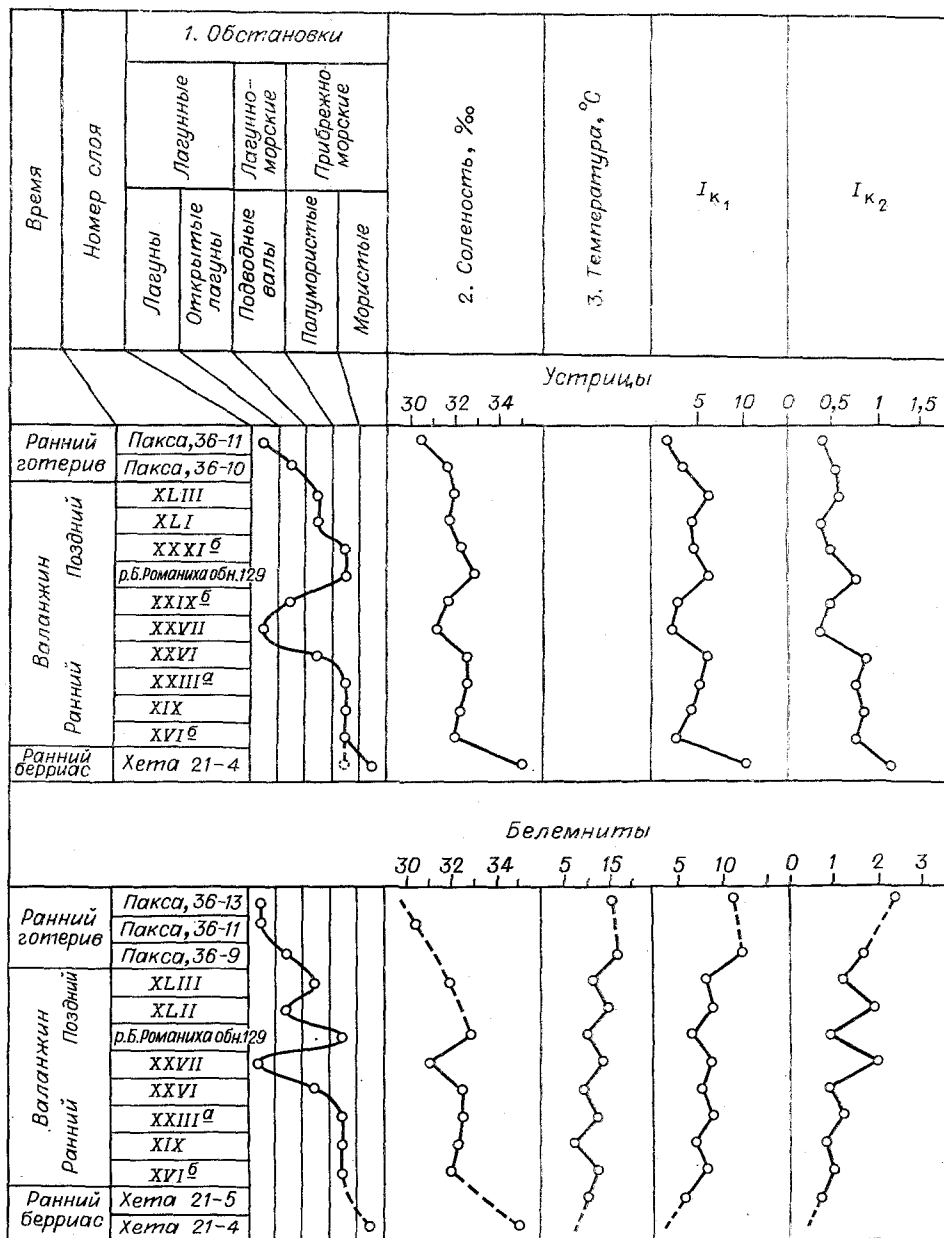
Расчетные формулы представляются в следующем виде:

$$I_{K_1} = Ca/\text{протеин} \cdot 10^2, \quad (1)$$

$$I_{K_2} = Ca/\Sigma(\text{протеин, Al, Si, Ti, Fe, Mn}) \cdot 10^2, \quad (2)$$

$I_{K_1}$  и  $I_{K_2}$  — «индексы карбонатности» раковин устриц и ростров белемнитов, Ca — весовое содержание Ca, %, протеин — среднее содержание палеопротеинов в раковинах устриц и рострах белемнитов, %, (протеин, Al, Si, Ti, Fe, Mn) — среднее содержание органо-металлических комплексов в скелетах, %.

Усредненные результаты анализов (по слоям) и расчетные данные приведены в табл. 2 и на рисунке. Как видно из рисунка, кривая карбонат-протеиновых отношений в раковинах устриц проявляет четкую прямую корреляцию с кривыми палеообстановок и солености. Эта



Изменение «индексов карбонатности» в раковинах устриц и рострах белемнитов в зависимости от изменения обстановки в раннемеловом море Хатангской впадины.

Кривые 1 построены по литолого-палеоэкологическим данным [6, 7] и служат качественной характеристикой изменения обстановки; кривые 2 построены по результатам биогеохимических анализов [5]; кривая 3 — изменение палеотемпературы, определенной Ca/Mg методом [3] по рострам белемнитов; кривые  $I_{K_1}$  и  $I_{K_2}$  построены по данным биохимических анализов.

корреляция еще более повышается в случае использования органо-металлического комплекса и подсчета «индекса карбонатности». Усиленные корреляции позволяют утверждать, что Al, Si, Ti, Fe и Mn действительно входят в состав органической матрицы раковин в виде органо-металлического комплекса с протеинами. Присутствием прочных органо-металлических соединений может быть хорошо объяснена поразительная устойчивость органической составляющей карбонатных скелетов моллюсков в течение длительного геологического времени.

Таблица 2

Содержание по слоям компонент карбонатной и органической составляющей (%) и подсчитанные  $I_{K_1}$  и  $I_{K_2}$

Номер слоя	Палеопротейны	Са	$\Sigma$ (протейн, Al, Si, Ti, Fe, Mn)	$I_{K_1}$	$I_{K_2}$
<i>Раковины устриц</i>					
Пакса, 36-11	0,200	39,50	0,879	2,0	0,4
Пакса, 36-10	0,110	39,33	0,737	3,6	0,5
XLIII	0,060	38,83	0,684	6,5	0,6
XLI	0,085	39,46	1,014	4,6	0,4
XXXI <sup>б</sup>	0,080	38,33	0,768	4,8	0,5
XXXI	0,060	39,11	0,494	6,5	0,8
XXIX <sup>б</sup>	0,130	38,55	0,847	3,0	0,5
XXVII	0,160	39,00	1,091	2,4	0,4
XXVI	0,060	39,22	0,411	6,5	0,9
XXIII <sup>а</sup>	0,070	38,91	0,522	5,6	0,8
XIX	0,083	39,27	0,431	4,7	0,9
XVI <sup>б</sup>	0,130	38,91	0,508	3,0	0,8
Хета, 21-4	0,035	38,55	0,311	11,0	1,2
Среднее	0,097	38,998	0,669	4,9	0,7
<i>Ростры белемнитов</i>					
Пакса, 36-13	0,035	40,14	0,168	11,5	2,4
Пакса, 36-11*	—	—	—	—	—
Пакса, 36-9	0,033	40,22	0,243	12,2	1,7
XLIII	0,048	39,61	0,320	8,2	1,2
XLII	0,045	40,01	0,214	8,9	1,9
XXXI	0,060	39,78	0,430	6,6	0,9
XXVII	0,045	40,04	0,202	8,9	2,0
XXVI	0,050	40,04	0,455	8,0	0,9
XXIII <sup>а</sup>	0,050	39,96	0,341	8,9	1,2
XIX	0,058	40,19	0,513	6,9	0,8
XVI <sup>б</sup>	0,048	39,76	0,381	8,3	1,0
Хета, 21-5	0,070	39,80	0,644	5,7	0,6
Хета, 21-4*	—	—	—	—	—
Среднее	0,049	39,96	0,356	8,6	1,3

\* Слои введены, чтобы достроить кривую солености.

Иная и значительно более сложная картина наблюдается в случае белемнитов. Кривая карбонат-протеиновых отношений проявляет заметную прямую корреляцию с кривой палеотемператур, не показывая какой-либо существенной корреляции ни с кривой палеообстановок, ни с кривой солености. В то же время при введении вместо протеина органо-металлического комплекса и подсчете «индекса карбонатности» кривая изменения последнего проявляет заметную обратную корреляцию с кривой палеосолености и одновременно довольно четкую корреляцию с кривой палеообстановок. Очевидно, что при использовании органо-металлического комплекса кривая изменения «индекса карбонатности» является суммарным отражением реакции организма на колебания как температуры, так и солености среды.

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы.

Содержание палеопротейнов (%) в раковинах устриц 0,035—0,200 (среднее 0,097) вдвое выше такового в рострах белемнитов 0,035—0,070 (среднее 0,049).

Палеопротейны входят в скелеты мезозойских устриц и белемнитов в виде органо-металлических комплексов, составляя определенную часть органической матрицы и соответственно экзо- и эндоскелетов.

Отношение карбонатной и органической составляющих в экзоскелетах устриц проявляет с палеосоленостью хорошую прямую корреляцию при использовании отношения карбоната к протеину и еще лучшую — при использовании отношения карбоната к органо-металлическому комплексу; это подтверждает гипотезу о защитной функции карбонатной и органической составляющих в соответствующих обстановках (карбонатной — в более соленых и щелочных средах, органической — в опресненных более кислых обстановках) [8].

Величины карбонат-протеиновых отношений в эндоскелетах белемнитов проявляют достаточно высокую прямую корреляцию со значениями палеотемператур, а величины отношения карбоната к органо-металлическому комплексу — четкую обратную корреляцию с палеообстановками.

Защитный механизм белемнитов качественно отличается от такового устриц и выражен в изменении толщины органо-металлического слоя органической матрицы эндоскелетов.

Кривая отношения карбоната к органо-металлическому комплексу в эндоскелетах белемнитов есть суммарное отражение реакции их организмов на колебания как температуры, так и солености среды и может быть поэтому названа термогалинной характеристикой разреза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Базавлук И. М. Ускоренный метод полумикрокьюльдаля для определения азота в растительном материале при генетических и селекционных исследованиях. Цитология и генетика, 1968, т. II, № 3.
2. Барсков И. С. Биохимические и микроструктурные методы в палеонтологии. Итоги науки и техники. Сер. Стратиграф. и палеонт., 1975, т. 6.
3. Берлин Т. С., Хабиков А. В. Результаты сравнения Ca/Mg отношений и температур по изотопам  $O^{18}/O^{16}$  в рострах юрских и раннемеловых белемнитов. Геохимия, 1970, № 8.
4. Дроздова Т. В. Органическое вещество раковин современных и ископаемых моллюсков. Тр. Биогеохим. лаб. им. В. И. Вернадского, 1974, т. 13.
5. Захаров В. А., Радостев И. Н. Соленость вод раннемелового моря на севере Средней Сибири по палеобиогеохимическим данным. Геол. и геофиз., 1975, № 2.
6. Захаров В. А., Санин В. Я. и др. Зональное расчленение, литолого-геохимическая и палеоэкологическая характеристика нижнемеловых отложений северной части п-ова Пакса, Анабарский залив (север Средней Сибири). Тр. ИГиГ СО АН СССР, 1974, вып. 267.
7. Захаров В. А., Юдовный Е. Г. Условия осадконакопления и существования фауны в раннемеловом море Хатангской впадины. Тр. ИГиГ СО АН СССР, 1974, вып. 80.
8. Колесников Ч. М. Палеобиохимические и микроструктурные исследования в палеолимнологии. Л., «Наука», 1974.
9. Сакс В. Н., Басов В. Я. и др. Стратиграфия верхнеюрских и нижнемеловых отложений Хатангской впадины. В кн. Стратигр. и палеонт. мезозойских отлож. севера Сибири. «Наука», 1965.
10. Degens E. T. Die Paläobiochemie, ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionsforschung. Z. Dtsch. geol. Ges., 1965, v. 117, № 2—3.
11. Degens E. T., Love S. Comparative studies of aminoacids in shell structures of *Gyraulus trochiformis*, Stahl, from the Tertiary of Steinheim, Germany. Nature, 1965, v. 205, № 4974.
12. Degens E. T., Parker R. H. Significance of shell protein variation to environment and molluscan phylogeny. Geol. Soc. America Spec. Papers. 1966, № 87.
13. Degens E. T., Schmidt H. Die Paläobiochemie, ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionsforschung. Paläontol. Z., 1966, v. 40, № 3—4.
14. Meenakshi V. R., Hare P. E. et al. The chemical composition of the periostracum of the molluscan shell. Biochem. Physiol. v. 29, № 2, 1969.

15. Sz ö ö r G. Fáciesindicáció lehetősége mollusca héjak fizikai és kémiai vizsgálatával.  
Acta Univ. Debrecen. Ser. geon. 1969—1970. 1971.

ИГГГ СО АН СССР  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
25 декабря 1975 г.

---

V. A. Zakharov, I. N. Radostev, I. M. Bazavluk

**PALEOPROTEINS FROM MOLLUSK SHELLS  
AS INDICATORS OF EARLY-  
CRETACEOUS SEA FACIES IN CENTRAL SIBERIA**

The results of studies of the shell matter of skeletons of marine invertebrae carried out by the authors with the purpose of reconstructing paleomedium and environment by biogeochemical and biochemical methods are reported. The distribution of paleoproteins is discussed as estimated from the Oyster shells and Belemnites rostra in the light of various environments of sedimentation in the Early-Cretaceous Sea of Khatanga Depression.

---