

И. С. БАРСКОВ

ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СКЕЛЕТА ДЛЯ ЕГО МИНЕРАЛОГИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В последние годы в отечественной литературе появилось значительное число работ, посвященных биогеохимическому изучению скелетных остатков различных ископаемых и субфоссильных организмов [1, 3, 4, 5, 7, 8, 9—16]. Изучаются особенности минералогического состава и сравнительное содержание малых элементов в раковинах с помощью спектрального и реже химического анализов. Целями таких исследований являются попытки определить систематическое (для таксонов разного ранга), палеоклиматическое, палеобиозоогеографическое значение количественных вариаций в содержании малых элементов у разных групп ископаемых. Как показывает знакомство с этими работами, теоретической основой их, как правило, являются высказанные еще в 20—30-х годах основоположниками биогеохимии [6, 7] весьма общие соображения о зависимости элементарного состава организмов от их систематического положения и от среды обитания, а сами работы представляют собой лишь изложение результатов анализов. В последнее десятилетие накопился обширный материал по биогенной минерализации в различных группах организмов, опубликованный часто в биологических изданиях и поэтому ускользающий от внимания палеонтологов, геохимиков и геологов. В отечественной литературе проблемы биоминерализации в геохимическом и палеонтологическом аспектах практически совсем не обсуждались. В зарубежной литературе в последнее двадцатилетие [17—19, 31, 35, 39, 41, 42, 45—47, 50—52] вопросы распределения органики и ее значение для образования скелета обсуждаются интенсивно.

Органическая фаза костей и раковин представлена протенами — белками (полимерами аминокислот), хитином (полимером аминосахаров) или смешанным белково-полисахаридным комплексом (гликопротенами). Органические молекулы скелета сами по себе не содержат элементов, кроме углерода, водорода, кислорода, азота и в некоторых случаях серы (некоторые из аминокислот). Однако специфические свойства органических молекул скелетной ткани обуславливают порядок, форму выделения и строение минеральной фазы скелета, а также и распределение малых элементов.

Процесс образования скелета от возникновения первичных органических мембран до его минерализации довольно детально прослежен на

моллюсках. Современные представления об этом процессе обобщены в «Физиологии моллюсков» [51]. Закономерности биохимической минерализации скелета и связи ее со строением органической фазы суммированы в [45, 46].

В работах последних лет, выполненных с помощью электронного микроскопа, выяснены многие ультраморфологические детали биохимической минерализации перламутрового слоя у разных моллюсков [27, 38, 51]. Схема морфологических соотношений между органической и минеральной фазами скелета и секретирующей их мантией показана на рис. 1.

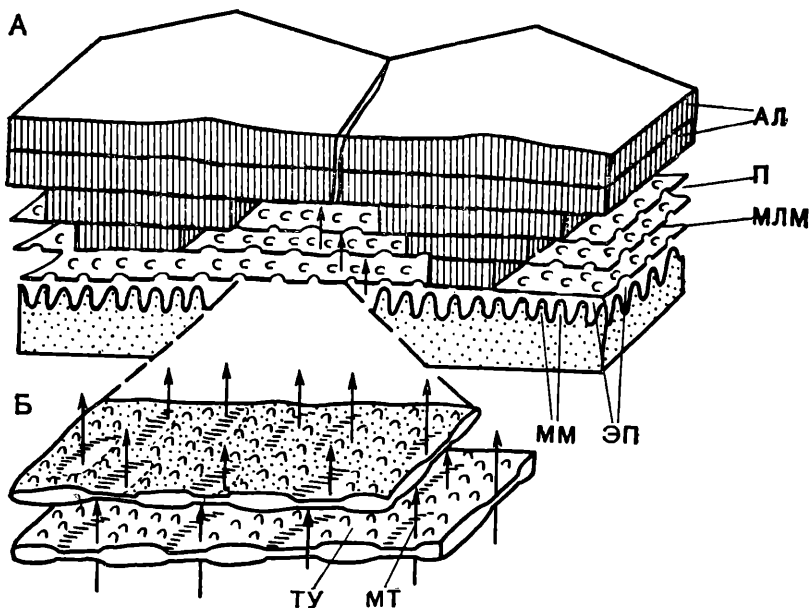


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая процесс образования перламутрового слоя раковины моллюсков (по Мутвею [38]):

АЛ — аргонитовые ламеллы; МЛМ — межламеллярные конхиолиновые мембраны; ММ — микроворсы эпителиальных клеток мантии; МТ — межтрабекулярные участки конхиолиновой мембраны; П — промежутки между конхиолиновыми мембранами; ТУ — трабекулярные участки конхиолиновой мембраны; ЭП — экстрапаллиальное пространство. Стрелками показаны пути транспортировки ионов кальция через межтрабекулярные участки конхиолиновых межламеллярных мембран. А — увеличение около 30 000; Б — около 150 000

Образование скелета является внеклеточным энзиматическим процессом. Эпителиальные клетки складок края мантии выделяют так называемую экстрапаллиальную жидкость, содержащую растворенные пептиды, мукополисахариды, неорганические ионы и необходимые биологические ферменты. Процесс внеклеточного взаимодействия неорганических ионов с органической молекулой, проявляющийся первоначально в образовании первичных ядер минерализации (нуклеация), получил название эпитакса [51]. В химическом отношении формирование скелета складывается из цепи специфического соединения (полимеризации) пептидов (или пептидов и моносахаридов) в молекулы нерастворимых протеинов (или гликопротеинов). Катионы и анионы минеральной фазы присоединяются (ион-дипольное взаимодействие?) к определенным

участкам органических молекул, строение и свойства которых контролируют кристаллографическую форму выделяющегося минерального скелета, производят «отбор» элементов для его образования. Согласно схеме карбонатной минерализации [35] ионы кальция улавливаются концевыми группами ($R - COO^-$) кислотных аминокислот (аспаргиновая кислота, глутаминовая кислота), анионы CO_3 ассоциируются с концевыми группами ($R - NH_4^+$) основных аминокислот (лизин, гистидин, аргинин) или аминсахаров.

Особенности фосфатной минерализации рассматривались Невеселовым [39]. Судя по тому, что в органической фазе фосфатных скелетов позвоночных, беззачемковых брахиопод значительную роль играют аминокислоты — оксипролин и оксилизин, вполне вероятным является ассоциирование фосфатной группы именно с этими аминокислотами.

Образование валентностных связей между катионами и анионами приводит к структурной перестройке самой органической молекулы. Таким образом, скелетная ткань представляет собой сложное минерально-органическое высокомолекулярное соединение, своего рода твердый раствор, подобный органическому стеклу [35].

Образование минеральной фазы скелета является вторичным процессом как при формировании скелета в онтогенезе, так и по времени появления в историческом развитии органического мира. Зная биохимические особенности и закономерности возникновения скелета в онтогенезе, можно выявить и закономерности возникновения скелетной фауны на рубеже протерозоя и палеозоя. На конкретных экспериментальных данных построена гипотеза, объясняющая появление скелетной фауны в результате биохимической перестройки покровных тканей [35]. Перестройка покровных протеинов, приводящая к минерализации, может происходить под влиянием незначительных, но направленных изменений среды (соленость, температура, pH, Eh и др.). Биохимическая гипотеза появления скелетной фауны открывает принципиальные возможности экспериментальной проверки этого кардинального события в истории органического мира. Моделируя условия среды, приводящие к минерализации скелета у организмов, появившихся в скелетной форме в разное геологическое время, можно выяснить направленность изменений среды в геологическом прошлом и параметры среды. Это принципиальные перспективы изучения органической ткани скелета.

Органика, входящая в состав скелета, гетерогенна, что показано морфологическими [27, 28, 38, 41, 42, 48] и химическими [30, 42] методами. В составе каждого из слоев раковины выделяются три или более типов органических матриц, обладающих различной морфологией и различными свойствами [27, 38, 47]. В перламутровом слое — это межламельлярные, межкристаллические и внутрикристаллические мембраны. В призматическом слое — органика, прослаивающая агрегаты призм, органика чехлов призм, органика внутри призм. Разные элементы органики играют разную роль в минерализации скелета и обладают разными свойствами. По мнению Рансона [41, 42], органика, заключенная внутри кристаллической фазы, имеет видовую специфичность, характеризуется кислотными свойствами, органика чехлов призм имеет щелочные свойства и близка к периостракуму. Морфологически различны межламельлярные матрицы перламутрового слоя в разных классах моллюсков [27, 38]. В [38] показано, что тип межламельлярной органической матрицы прямо влияет на кристаллическую форму арагонитовых слоев (рис. 2). Весьма сложные взаимоотношения между кристаллической и органическими фазами установлены в перламутровом слое *Nautilus* (рис. 3) [38], в призматическом слое *Mytilus* (рис. 4) [48].

Изложенное показывает, что скелет представляет собой весьма сложную многокомпонентную систему. Хотя сама по себе скелетная органика не содержит химических элементов, которые являются предметом биогеохимических исследований, она непосредственно влияет на минералогию скелета и, вероятно, на геохимический цикл некоторых малых элементов.

Попытаемся рассмотреть это более подробно.

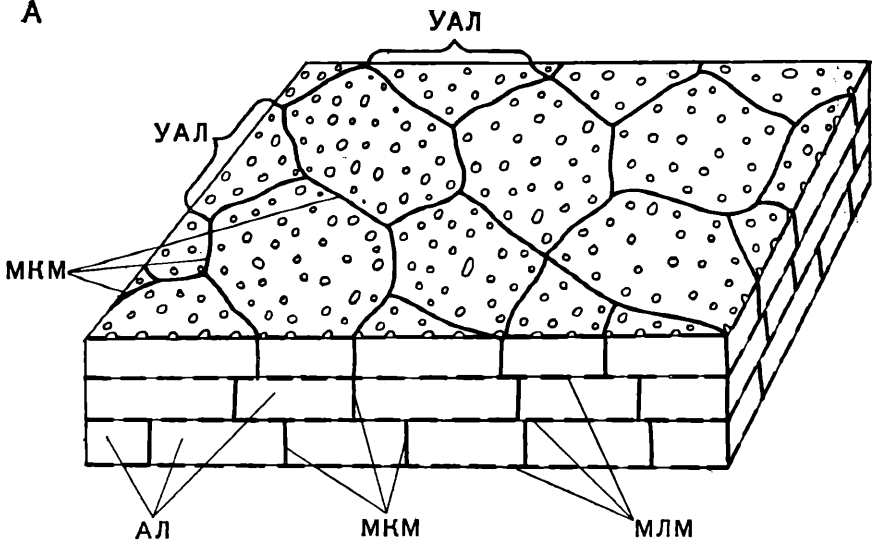
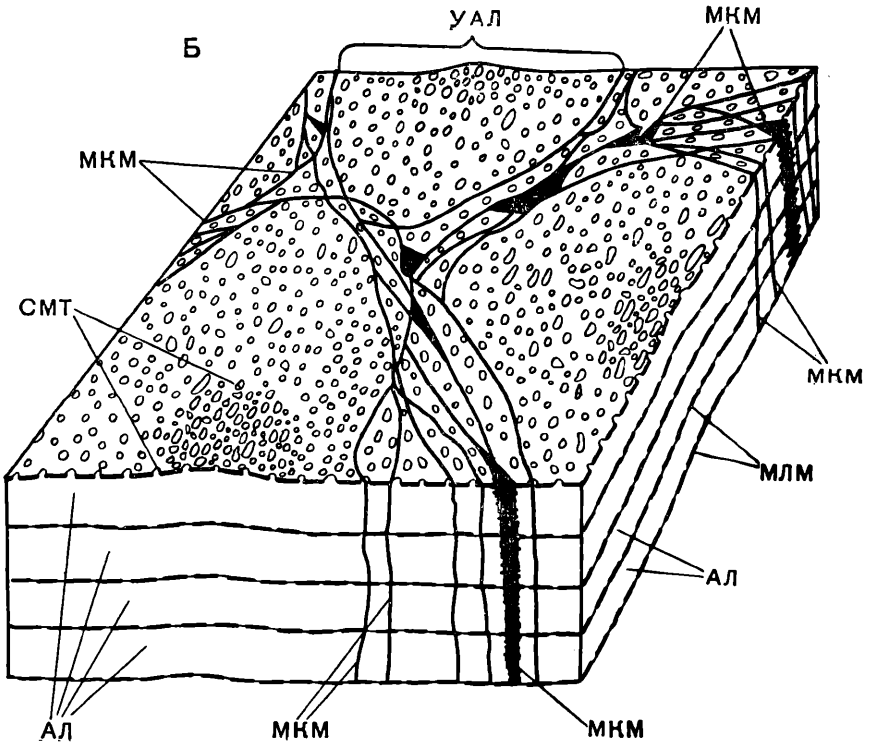
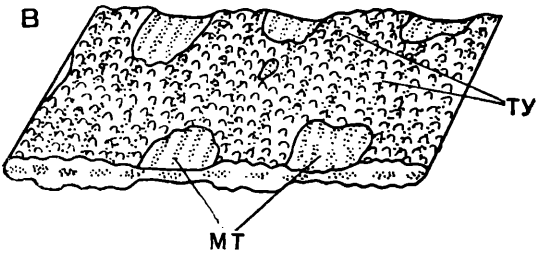
Несколько слов относительно минералогии. Присутствие кальцита или арагонита в раковине обусловлено кардинальными свойствами органических матриц скелета. Весьма показательны в этом отношении эксперименты по подсадке деминерализованных «арагонитовых матриц» между мантией и раковиной устрицы, вырабатывающей кальцитовый скелет [52]. Через некоторое время на подсаженной матрице было зафиксировано образование арагонита. «Таксономическое» значение минералогического состава раковины у моллюсков имеет ранг, вероятно, не ниже, чем семейство. Поэтому не следует придавать филогенетического значения тому факту, что некоторые ископаемые виды какого-то рода в отличие от современных имеют в составе раковины кальцит. Учитывая метастабильность арагонита, следует объяснять присутствие кальцита в этих случаях не эволюционными преобразованиями, а вторичными процессами, вариации его содержания — локальными особенностями диагенеза, особенностями микроструктуры, облегчающими или затрудняющими диагенез.

Вопрос о значении скелетной органики для распределения малых элементов в скелете сложен и фактически не изучен. Теоретические аспекты этой проблемы могут представляться следующими.

Для появления химических элементов в составе скелета необходимо, во-первых, чтобы они были в составе экстрапаллиальной жидкости и, во-вторых, чтобы им «нашлось место» в сложном минерально-органическом комплексе, каковым является скелет.

Особую проблему составляет то, каким путем доставляются неорганические ионы к своему «месту». Для кальция — основного элемента минерального скелета — был предложен [35] вариант транспортирования в виде сорбента с молекулой полисахарида, где атом кальция окружен двумя гексозаминовыми кольцами. По своему ионному радиусу кальций может находиться в этом месте [35]. Однако более старые гистохимические исследования свидетельствуют об отсутствии сахаридов на границе эпителия и вырабатываемой органической мембраны скелета [17]. Авторы полагают, что кальций поступает в скелет в виде растворенного фосфата, но фосфатный ион не входит в состав скелета моллюсков, т. е. в настоящее время еще нельзя уверенно сказать, каким путем попадает тот или другой неорганический ион в состав скелета. Выяснение этого вопроса составляет чисто биохимическую, а не геохимическую задачу, но отсутствие или повышенная активность органического «транспортера» неорганических ионов (вызванные или физиологическими особенностями организма, или действием факторов среды) будет влиять на присутствие и распределение элементов в скелете.

В настоящее время нет конкретных данных об элементарном химическом составе экстрапаллиальной жидкости. Можно, однако, предположить, что состав ее, отличаясь набором энзимов от состава цитоплазматического содержимого мантийных клеток и крови, вряд ли сильно отличается от них элементарным химическим составом, хотя экстрапаллиальная жидкость в отличие от них должна постоянно пополняться некоторыми химическими элементами. Хорошо известно, что элементарный химический состав крови и мантии подавляющего большинства мор-

А**Б****В**

ских беспозвоночных близок к составу морской воды. С другой стороны, в развитии органического мира наблюдается отчетливая общая тенденция к приобретению в процессе эволюции все большей независимости от среды, к поддержанию внутреннего гомеостаза. Если с этой точки зрения проанализировать состав скелета у морских беспозвоночных, то очевидно, что от примитивных групп к более высокоорганизованным

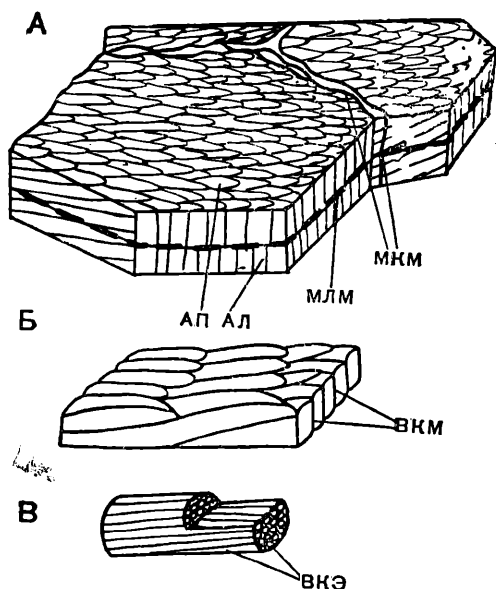


Рис. 3. Схема взаимоотношения кристаллической и органической фаз в перламутровом слое *Nautilus* (по Мутвею [38]):

А — схема строения табличатых кристаллов арагонита в двух соседних ламелях. Каждый кристалл состоит из отдельных более мелких «планок», ориентировка длинной оси которых совпадает с а-осью кристалла, увеличение около 25 000; Б — схема строения части кристалла, показывающая расположение арагонитовых «планок», увеличение около 75 000; В — схема строения отдельной арагонитовой «планки», показывающая расположение еще более мелких кристаллических элементов, увеличение около 170 000. АП — арагонитовые «планки»; ВКМ — внутрикристаллические конхиолиновые мембраны; ВКЭ — внутренние кристаллические элементы. Остальные обозначения на рис. 1 и 2

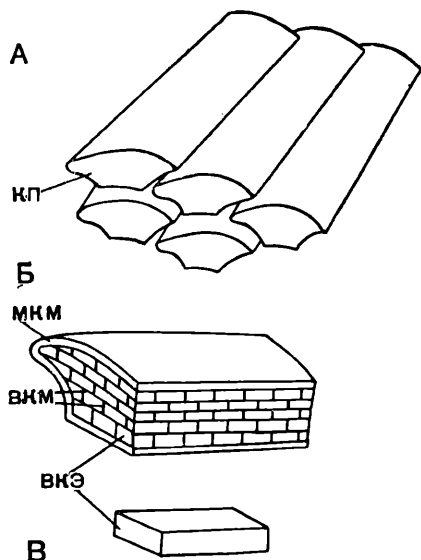


Рис. 4. Схема взаимоотношений кристаллической и органической фаз в призматическом слое *Mutilus* (по Трэвис и Гонсалвес [48]):

А — часть призматического слоя; Б — строение отдельной призмы; В — отдельный внутрикристаллический элемент. КП — кальцитовые призмы. Размеры: поперечник призмы около 2—8 мк; внутренние кристаллические элементы 0,03—0,3 мк

Рис. 2. Соотношение между кристаллами, межламеллярной и межкристаллической матрицами в перламутровом слое раковин моллюсков (по Мутвею [38]):

А — перламутровый слой двустворок; Б и В — перламутровый слой гастропод и цефалопод; МКМ — межкристаллические конхиолиновые мембраны; УАЛ — участки межламеллярной мембраны, соответствующие одной арагонитовой ламеле; СМТ — места сгущения межтрабекулярных участков мембраны. Остальные обозначения на рис. 1. А и Б — увеличение около 10 000; В — около 100 000

должно прослеживаться уменьшение разнообразия и уменьшение размаха колебаний в содержании элементов в скелете (исключая кальций). Существование этой закономерности прекрасно подтверждается аналитическими данными [21, 33]. Так, содержание магния в кальцитовых скелетах разных организмов от простейших до членистоногих уменьшается у эволюционно более высоких групп [21]. Особенно важно то, что наблюдается отчетливое уменьшение зависимости содержания магния в скелете от температуры среды [20, 21]. Таким образом, вариации в содержании малых элементов в скелете не могут быть прямо связаны с содержанием этих элементов в среде, а очень сильно опосредованы физиологией. И чем организмы более высокоорганизованы, тем эта связь будет слабее.

Наиболее хорошо изучено распределение магния и стронция в скелетных остатках беспозвоночных. Обзор по стронцию дан в [25]. Влияние органической фазы скелета на количество магния и стронция в карбонатной фазе выражается резче всего через кристаллографический тип карбоната. В кальцитовых скелетах всегда больше магния, в арагонитовых скелетах больше стронция. Выделение же кальцита или арагонита связано со строением органических матриц. Влиянием органической фазы должны быть объяснены различия в содержании стронция в зависимости от температуры среды. С повышением температуры (или связанной с этим скорости метаболизма [37]) в кальцитовых скелетах наблюдается увеличение содержания стронция [23, 24, 34], в арагонитовых раковинах содержание стронция с повышением температуры уменьшается [23—25, 29, 33]. В настоящее время неясны детали и причины таких различий, но несомненно, что они связаны со строением органической основы скелета.

Скелетная органика является своего рода фильтром, не допускающим сколько-нибудь значительных изменений в составе минеральной фазы скелета, зависящих от изменений внешних условий формирования скелета. Так, ни для одного из малых элементов не доказана зависимость его содержания в скелете от содержания в воде или от ее солёности. По-видимому, можно с уверенностью говорить об отсутствии такой зависимости. Установленная экспериментально прямая связь содержания стронция в скелете с содержанием этого элемента в воде и поддержанная (в известной мере априори) некоторыми исследователями [32] не подтверждается исследованиями на материале раковин, обитающих в современных морях с различным количеством этого элемента в воде [29, 33, 43].

Величина солёности также, видимо, не влияет на содержание стронция в раковинах [25]. Полученные некоторыми авторами [24, 34] данные по зависимости отношения кальцит/арагонит (у форм, имеющих смешанную минералогию скелета, например *Mytilus*) и, следовательно, зависимости распределения магния и стронция от солёности воды подвергаются сомнению вполне обоснованными исследованиями других авторов [26].

Столь же противоречивы данные и относительно зависимости содержания магния в скелетах от его содержания в воде и от ее солёности. В настоящее время трудно назвать элементы, количественное содержание которых было бы индикатором даже для различия форм, обитающих в пресных и морских водоёмах. Все это свидетельствует о существовании достаточно прочного элементного гомеостаза у морских беспозвоночных. Организмы не берут из среды больше элементов, чем это необходимо для построения скелета, и количество их, очевидно, регулируется строением органической фазы скелета.

Изложенное заставляет очень осторожно относиться к высказываниям о возможности зоогеохимического районирования водоемов на основе анализа распределения элементов в скелетах беспозвоночных [10, 11]. Существование «элементного» гомеостаза делает невозможным проведение такого районирования.

Что касается элементов, концентрации которых в скелетах существенно ниже, чем концентрация магния и стронция, то до сих пор остаются неясными не только пути их поступления в скелетах, но и место, которое они могут занимать в скелетном комплексе минерал—органика. Можно предполагать, что барий, марганец, железо связаны с собственно минеральной фазой и подобно магнию и стронцию входят в состав кристаллической решетки карбоната или в виде твердого раствора или примеси, или в виде статистически постоянного дефекта решетки.

Место других элементов, постоянно присутствующих в карбонатных скелетах — медь, натрий, алюминий, кремний, титан, — очень трудно, если не невозможно, найти в минеральной фазе скелета. Эти элементы не входят в карбонатную фазу скелета. Вследствие своего малого содержания они, вероятно, не могут образовывать собственной минеральной фазы. Следовательно, они ассоциируются со скелетной органикой. Но каким образом и в каком виде? Определенного ответа на этот вопрос в настоящее время нет.

Можно высказывать лишь некоторые общие соображения. Элементы, проявляющие себя обычно как катионы (медь, натрий, железо), могут так же, как и кальций, ассоциироваться с боковыми группами ($R-COO^-$) кислотных аминокислот, координируя некоторые из поперечных связей органических молекул. Не исключено, что они могут образовывать даже валентностные связи с ними, формируя соли органических кислот. Элементы, обычно проявляющиеся в виде анионов (кремний, алюминий, титан, иногда марганец, бор), видимо, должны ассоциироваться с боковыми группами ($R-NH_4^+$) основных аминокислот или аминокислотами. Связь неорганических ионов с органическими способствует стабилизации последних, что представляет собой чрезвычайно интересный с химической и биохимической точек зрения природной феномен.

Очевидно, что отбор элементов неорганических ионов контролируется строением органических молекул, наличием в их молекулярной решетке «подходящих» для каждого данного элемента участков. Вполне вероятно, что строение органических молекул специфично для каждого вида. В силу этого набор элементов, их количество и распределение в скелетном минерально-органическом комплексе также должны быть специфичными. Однако совершенно ясно и другое: количество неорганических ионов, не являющихся минералообразующими, а связанных с органикой, весьма ограничено. Следовательно, еще более незначительными являются и различия в количестве этих ионов (и значит, элементов) в разных органических молекулах, у разных видов. Отсюда можно сделать важный для практической работы вывод: обнаружение видовых различий в содержании элементов в скелетах морских беспозвоночных требует исключительной точности аналитических методов, недоступной для ординарного спектрального анализа, тем более для полуколичественного анализа, с помощью которого в настоящее время часто пытаются решать подобные задачи [9, 13, 14]. Следует также добавить, что скорее всего эти различия являются не абсолютными, а статистическими, что еще более усложняет методику аналитической работы.

Если то, что говорилось здесь о теоретически возможном механизме распределения малых элементов в скелете, в какой-то мере отвечает

действительности, то исследование по биогеохимии малых элементов скелета должно проводиться с помощью современной аналитической техники. Только с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора можно получать корректные данные по малым элементам.

Диagenетические колебания содержаний малых элементов в скелетных тканях не могут рассматриваться в отрыве от органики, входящей в состав скелета. Более того, детальные исследования начальных этапов диагенеза [22, 40, 49] показывают, что существенные изменения в содержании элементов в раковинах происходят до перекристаллизации до какого-либо визуально или минералогически наблюдаемого изменения структуры раковины. По свидетельству [22], химические изменения первоначально происходят в той части раковины, которая занята органикой. Не касаясь вопросов изменения элементарного скелета при перекристаллизации и переходе арагонита в кальцит, кальцита в доломит и т. п., отметим только те изменения, которые могут быть обусловлены присутствием органики. Наиболее резкие диагенетические изменения — увеличение содержания меди — несомненно связаны с органикой. Наиболее частое явление — образование пиритовых или марказитовых конкреций в раковине — может происходить за счет разрушения межламельлярной органики бактериями [8] или за счет мобилизации серы из серусодержащих аминокислот (цистеин, метионин). Эти аминокислоты иногда в значительных количествах входят в состав скелетных протеинов (в частности, у кардиид). С этими же процессами, вероятно, связано появление и увеличение содержания кобальта и никеля в ископаемых*.

Не исключено прямое влияние органики на увеличение в ископаемых скелетах содержания серебра, бария, марганца, бора. Но чаще всего значительное обогащение барием и марганцем связано с уже более поздними процессами перекристаллизации и химическими реакциями обмена в твердом состоянии. Интересно отметить, что имеются сведения о закономерном увеличении содержания марганца в составе скелета позвоночных в зависимости от древности остатков [44]. Авторы предлагают использовать это положение для определения геологического возраста костей в пределах кайнозоя.

Диagenетическое появление в составе ископаемых скелетных остатков некоторых редкоземельных элементов — германия, гафния и других — также, вероятно, связано с органикой и, скорее всего, не с протеиновой, а с углеводной ее фракцией.

Таким образом, изучение геохимии биогенных минералов и элементов немислимо без чисто биохимического изучения распределения и эволюции скелетной органики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев С. А. Химический элементарный состав раковин понтических моллюсков Восточного Азербайджана. «Тез. докл. I Всес. совещ. по палеогеобиохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.
2. Барсков И. С. Значение органической фазы скелета для их минералогии и распределения малых элементов. «Тез. докл. I Всес. совещ. по палеогеобиохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.

* Увеличение содержания железа может быть, как и меди, связано с разрушением органики, но может быть обусловлено и прямой сорбцией его из воды или из грунта. Интенсивность адсорбции связана с особенностями микро- и ультрапор. Экспериментальные работы [36] свидетельствуют о существовании такого механизма обогащения раковины брахиопод железом.

3. Барсков И. С., Артамонов В. А. Изучение состава скелета цефалопод. Об элементарном химическом составе ростров белемнитов. «Бюлл. МОИП», отд. геол., 1968, вып. 5.
4. Бессонов О. А., Галатина В. И. Геохимические исследования современных и ископаемых раковин *Cardium edule* и *Mytilus galloprovincialis* Азовского моря. «Тез. докл. I Всес. совещ. по палеогеобиохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.
5. Берлин Т. С., Хабаков А. В. Химико-аналитическое определение отношения кальция и магния в рострах белемнойды как метод оценки температуры среды обитания в морях мелового периода СССР. «Геохимия», 1966, № 11.
6. Вернадский И. В. Эволюция видов и живое вещество. «Природа», 1928, № 9.
7. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. М., Изд-во АН СССР, 1944.
8. Кизельштейн Л. Я., Бессонов О. А. Минеральные новообразования в скелетах азовского *Cardium*. «Тез. I Всес. совещ. по палеогеобиохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.
9. Кудрин Л. Н., Сивкова А. С., Мартынова С. С. О химизме, составе и малых элементах раковин моллюсков. «Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва», 1961, № 15.
10. Лапчинская Л. В., Кац Ю. И., Макридин В. П. Значение биогеохимических исследований для палеозоогеографического районирования морских бассейнов. «Тез. I Всес. совещ. по палеобиогеохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.
11. Лапчинская Л. В. К вопросу о биогеохимических исследованиях раковин позднемеловых брахиопод. «Вестн. Харьковск. ун-та», сер. геол., 1970, вып. 1.
12. Ладыженский Г. М., Кириченко И. П. О минеральном составе малых элементов и строении верхнемеловых и палеогеновых раковин и скелетов морских организмов Бахчисарайского района Крымской области. ДАН УССР, 1968, № 7.
13. Прокофьев В. А. Элементарный химический состав раковин палеозойских брахиопод по данным спектрального анализа. «Геохимия», 1964, № 1.
14. Султанов К. М., Исаев С. А. К вопросу о сравнительном изучении химического элементарного состава раковин современных и ископаемых беспозвоночных. «Уч. зап. Азерб. ун-та», сер. геол.-геогр., 1967, № 2.
15. Султанов К. М., Халифа-заде Ч. М., Оглоблин К. Ф. Распространение урана в раковинах современных и ископаемых моллюсков Азербайджана. «Тез. докл. I Всес. совещ. по палеобиогеохимии и палеоэкологии». Баку, 1969.
16. Султанов К. М., Эфендиев Х. М. Распределение свинца в раковинах современных и ископаемых пелеципод апшеронского яруса и современного Каспия. «Уч. зап. Азерб. ун-та», сер. геол.-геогр., 1969, № 3.
17. Bevelander G., Benzer P. Calcification in marine molluscs. «Biol. Bull.», 1948, vol. 94.
18. Bevelander G., Nakahara H. An electron microscopic study of the formation of the nacreous layer in the shell of certain bivalve molluscs. «Calc. Tiss. Res.», 1969, vol. 3.
19. Beedham G. E. Observation on the noncalcareous components of the shell of the *Lamellibranchia*. «Quart. J. Microscop. Sci.», 1958, vol. 99.
20. Chave K. E. Aspects of the biogeochemistry of magnesium. I. Calcareous marine organisms. «J. geol.», 1954, vol. 62, No. 3.
21. Clarke F. W., Wheeler W. C. The inorganic constituents invertebrates. «U. S. Geol. Survey Prof. Paper», 1917, vol. 102.
22. Curtis C. D., Krinsley D. The detection of minor diagenetic alteration in shell material. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1965, vol. 29, No. 2.
23. Dodd J. R. Environmental control of strontium and magnesium in mytilus. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1965, vol. 29.
24. Dodd J. R. The influence of salinity on mollusk shell mineralogy (Discussion). «J. Geol.», 1966, vol. 74, No. 1.
25. Dodd J. R. Magnesium and strontium in calcareous skeletons. A review. «J. Paleontol.», 1967, vol. 41, No. 6.
26. Eisma D. The influence of salinity on mollusk shell mineralogy (Discussion). «J. Geol.», 1966, vol. 74, No. 1.
27. Gregoire Ch. Further studies on structure of the organic components in mother-of-pearl, especially of pelecypods (part. I). «Bull. Inst. roy. Sci. natur. Belg.», 1960, vol. 36.
28. Gregoire Ch. Structure of the case of the prisms in *Mytilus edulus* Linne. «Jour. Biophys. Biochim. Zytology», 1961, vol. 9.
29. Hallam A., Price N. B. Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1968, vol. 32, No. 3.
30. Hare P. E. Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shell of *Mytilus californianus*. «Science», 1963, vol. 139.

31. Ijiri S., Kobayashi S. Action of proteinasa and hyalinasa on the dentin matrix of human and some fossil mammalian teeth and their calcification in vitro. «Proc. Japan Acad.», 1960, vol. 36, No. 1.
32. Kulp J. L., Turekian K., Boyd D. Strontium content of limestone and fossils. «Bull. Geol. Amer.», 1952, vol. 63.
33. Leutwein E., Waskowiak R. Geochemische Untersuchungen an rezenten marinen Molluskenschalen. «Neues Jb. Min. Abh.», 1962, Bd. 99, Nr. 1.
34. Lowenstam H. Factors affecting the aragonite calcite ratio in carbonate-secreting marine organisms. «Jour. Geol.», 1954, vol. 62.
35. Matheja J., Degens E. T. Molekulare Entwicklung mineralisationsfähiger organischen Matrizen. «Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Monatsch.», 1968, Nr. 4.
36. Mc'Cammon Helen M., Auld Judith A., Watson Joseph A. Adsorption of iron to the shells of brachiopods. «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1969, vol. 80, No. 3.
37. Moberly Ralph. Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis. «Sedimentology», 1968, vol. 11, No. 1—2.
38. Mutvei H. Ultrastructure of the mineral and organic components of molluscan nacreous layer. «Biom mineralization Res. reports», 1970, vol. 2.
39. Newesely. Die mineralogisch-geochemische und die biogene Kristallisation des Apatit. «Biom mineralisation Res. reports», 1970, vol. 2.
40. Pilkey O. H., Goodell H. L. Comparison of the composition of fossil and recent molluscs shell. «Bull. Geol. Soc. America», 1964, vol. 75, No. 3.
41. Ranson G. Les huître et la calcaire et substratum chez les mollusques et quelques invertebrata marines. «Compt. Rend. Acad. Sci. Paris», 1952, t. 234, No. 14.
42. Ranson G. Substratum organique et matrice organique des de la cuche prismatique de la coquille de certains mollusques lamellibranches. «Compt. Rend. Acad. Sci. Paris», 1966, t. 262, n. 11.
43. Rucker J. B., Valentine J. W. Salinity response of trace element concentration in *Crassostrea virginica*. «Nature», 1961, vol. 190.
44. Shimoda Nobuo, Ozaki Hiroshi. Chemical studies on minor constituents in fossil bones. On the relation between the manganese content and the age of the bone from Tsochen. Formosa (Taiwan). «Bull. Nat. Sci. Museum», 1967, vol. 10, No. 3.
45. Sognnaes R. F. (edd). Calcification in biological systems. «Amer. Assoc. Adv. Sci.», 1960, Publ. 65.
46. Sognnaes R. F. (edd). Mechanism of hard tissue destruction. «Amer. Assoc. Adv. Sci.», 1963, Publ. 75.
47. Towe K. M. Invertebrate shell structure and the organic matrix concept. «Biom mineralisation Res. reports», 1972, vol. 4.
48. Travis D., Gonsalves M. Comparative ultrastructure and organization of the prismatic region of two Bivalves and its possible relations to the chemical mechanism of boring. «Am. Zoologist», 1969, vol. 9.
49. Turekian K. K., Armstrong R. L. Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from the Fox Hill formation South Dakota (Cretaceous). «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1966, vol. 72.
50. Watabe N., Wilbur K. M. Influence of the organic matrix on crystal type in mollusks. «Nature», 1960, vol. 188.
51. Wilbur K. M. Shell formation and regeneration. «Physiology of Mollusca». N. Y., 1964.
52. Wilbur K. M., Watabe N. Experimental studies on calcification in molluscs and the alga *Coccolithus huxleyi*. «Ann. N. Y., Acad. Sci.», 1963, vol. 109.

Поступила в редакцию
19.12 1972 г.

Кафедра
палеонтологии