

БИОГЕОХИМИЯ

А. П. ВИНОГРАДОВ

**О ПРИЧИНЕ ОТСУТСТВИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ (из  $\text{CaCO}_3$ ) СКЕЛЕТОВ  
У ДОКЕМБРИЙСКИХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 19 II 1940)

1. Утверждение, что докембрийские\* беспозвоночные были лишены известкового скелета (кальцитового или арагонитового), основано на двух главных фактах: 1) на нахождении в докембрийских пластах фоссилизированных остатков беспозвоночных, не имевших известкового скелета, и 2) на относительно малом содержании  $\text{CaCO}_3$  в виде известняков, мраморов и других аналогичных пород в докембрийских пластах, по сравнению с более молодыми.

Заметим, однако, что в докембрийских осадках были обнаружены разнообразные известковые водоросли—*Cryptozoon*, *Collenia*, *Newlandia* и др. (сине-зеленые, бурые?).

Но беспозвоночные приобретают способность строить известковые скелеты, повидимому, только в нижнем кембрии. В кембрии, как известно, были представлены все типы беспозвоночных (кроме *Chordata*?). В кембрии имеют известковые скелеты археоциаты, некоторые моллюски, цистоидеи и др., хотя среди них еще преобладают трилобиты, беззамковые брахиоподы, граптолиты и другие организмы, имевшие хитиновый или роговой скелет, и организмы с кремниевым скелетом—губки, радиолярии.

Предшествовавшая им докембрийская фауна, сколько можно судить по современным палеонтологическим находкам, была весьма разнообразной и включала многие типы беспозвоночных, скелеты которых были либо из органического вещества (хитиноподобного), либо кремниевые.

После известных работ Walcott по докембрию Большого Каньона и бельтской свиты штата Montana в Северной Америке, обнаруживших следы сегментированных червей, брахиопод и даже остатки ракообразного *Beltina danai*, в разных странах были найдены в этом направлении новые доказательства существования разнообразной жизни в докембрии. Сауеих в докембрийских углистых сланцах Бретани показал нахождение радиолярий с кремниевым скелетом, корненожек, спикул кремниевых губок. Van Gundy (1936) нашел в пластах красного песчаника (альгонк) Большого Каньона США отпечаток большой медузы (диаметр 18 см) и др.

David and Tillyard (1936) в докембрии Южной Австралии (Adelaide series) обнаружили следы ракообразных—*Protadelaidea howchini*, близких к *Eurypterida*, хорошо известных в кембрии, но следы которых описывались

\* Под этим общим названием мы здесь имеем в виду протерозойскую эру.

и в сланцах из синийской свиты (протерозой) Северного Китая. Следы беспозвоночных открыты и в других местах—в Ятулии (Финляндия), в Гренландии.

Углистые сланцы, шунгиты, антракосолиты, графиты, встречающиеся в осадочных породах докембрия, также являются свидетелями этой своеобразной жизни.

II. Многие ученые, пытавшиеся объяснить отсутствие известковых скелетов у докембрийских беспозвоночных, исходили из представления о существовании в геологическом прошлом Земли, так называемой первичной атмосферы и первичного океана, иными словами, допускали изменения во времени химического состава атмосферы и солевой массы океана. В настоящем сообщении мы лишены возможности сколько-нибудь полно затронуть этот вопрос и касаемся его лишь в такой мере, в какой это здесь необходимо.

Все предложенные гипотезы могут быть объединены в три группы. Первая группа гипотез объясняла кажущееся отсутствие известковых скелетов у докембрийских беспозвоночных их разрушением в результате глубокого метаморфизма пород, иными словами, известковые скелеты существовали, но не сохранились. Sederholm высказал наиболее определенную мысль в этом направлении—о растворении известковых скелетов  $\text{CO}_2$ , которой в атмосфере докембрия было больше, чем теперь. Универсального значения эти взгляды не имеют, так как 1) в докембрии известны нормальные осадочные образования, 2) в них сохранились следы медуз и других организмов и 3) сохранились остатки известковых водорослей. Авторы второй группы допускали значительное содержание Ca в море (Doubrée St. Hunt, Lane и др.) и вместе с тем считали, что вода океана была кислой в результате влияния первичной атмосферы, содержавшей HCl, что препятствовало образованию известковых скелетов. В воде было мало Na, но преобладал  $\text{CaCl}_2$ . Эти соображения основаны на полном недоразумении. Они возникли, в частности, в связи с изучением состава буровых хлоркальциевых вод кьюиноуской свиты США (Мичиган). Эти хлоркальциевые воды, встречающиеся ныне в пластах различного возраста, непосредственного отношения к воде океана не имеют. Их генезис связан с глубоким метаморфизмом морских иловых вод, обменом между их NaCl с кальцием различных горных пород. Невозможно говорить и о кислом характере воды (в результате растворения HCl) по следующим простым соображениям. Можно показать, что около 50% по весу массы солей океана произошли из вулканических газов (HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , HF, B). Но, во-первых, у нас нет никаких оснований утверждать, что в протерозое атмосфера содержала HCl (или HF,  $\text{SO}_2$ ) больше, чем теперь. Дожди и другие осадки полностью давно очистили бы атмосферу от HCl. Во-вторых, и в наше время вулканы, например Katmai, выбрасывают ежегодно миллионы тонн HCl, сотни тысяч тонн HF в воздух, но мы не можем заметить каких-либо изменений кислотности воды океана. Очевидно, привнос  $\text{SO}_2$ , HCl из атмосферы таким образом шел в течение всего геологического времени. Вместе с тем карбонат-бикарбонатная буферная система океанической воды препятствовала резким изменениям pH.

Для третьей группы гипотез общим является признание малого содержания  $\text{Ca}^{++}$  в воде океана (MacCollum, Daly, Walcott, Chamberlin и др.), причем два последних автора считали, что жизнь создалась на суше или в пресных водах, бедных  $\text{Ca}^{++}$ , а затем мигрировала в море. Brooks полагает, что организмы докембрия были, главным образом, планктонные, и видит целесообразность появления известковых скелетов у сидячих, прикрепленных форм организмов, появившихся в кембрии. Raymond это связывает с потерей активности (подвижности) у организмов.

Наиболее убедительно на первый взгляд основную идею гипотезы—недостаточности  $\text{Ca}^{++}$  (и  $\text{Mg}^{++}$ ) в докембрийском океане—развивал Daly. Он также считал, что жизнь развивалась от условий пресных водоемов к соленым.  $\text{Ca}^{++}$  в море было мало потому, что процессы выветривания в докембрии были менее значительны, чем теперь\*. Существование известняков в докембрийских пластах он объяснял химическим процессом осаждения  $\text{Ca}^{++}$  аммиаком, который образовался в результате деятельности бактерий. В конце протерозоя произошли решительные изменения в смысле приноса Са в море вследствие развития горообразовательных процессов и вместе с тем увеличения поверхности эрозии.

Малое содержание  $\text{Ca}^{++}$  могло влиять на образование известковых скелетов, но это не объясняет, почему все же водоросли отлагали  $\text{CaCO}_3$ . Объяснение же Daly (химические осадки, действие  $\text{NH}_4^+$ ) совершенно неприемлемо. Затем во всех случаях объяснения недостатка  $\text{Ca}^{++}$  в воде докембрийского моря мы не должны забывать, что процессы выветривания пород в докембрии привели к образованию толщи осадочных пород большей, чем за все последующее геологическое время. Их интенсивность была значительно выше вследствие агрессивного действия  $\text{CO}_2$ , которой было в атмосфере докембрия больше, чем теперь. Иными словами, главная масса Са могла быть снесена в океан в это время.

III. В морской воде в настоящее время содержится в среднем 0,42 г Са в 1 л. Растворимость кальция зависит прежде всего от концентрации в морской воде  $\text{CO}_2$  (находящейся в равновесии с  $\text{CO}_2$  атмосферы) и продуктов ее диссоциации  $\text{CO}_3^{=}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Пользуясь равенством\*\*

$$\gamma_{\text{CO}_3^{=}} \cdot [\text{CO}_3^{=}] \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}} \cdot [\text{Ca}^{++}] = 0,52 \cdot 10^{-8},$$

числовые величины в котором известны, можно показать, что в поверхностном слое морской воды часто  $\text{CaCO}_3$  находится в насыщении или даже морская вода им пересыщена. Качественно это можно показать, встряхивая воду с порошком мрамора. Пересыщение воды  $\text{CaCO}_3$  создается в результате повышения температуры, уменьшения парциального давления  $\text{CO}_2$ , уменьшения концентрации солей, увеличения гидростатического давления и других факторов.

Wattenberg дал картину насыщения  $\text{CaCO}_3$  океанических вод. Он наблюдал в тропических областях, в верхнем слое воды моря пересыщение 150% и больше. Наоборот, в холодных областях океана наблюдается недосыщение воды  $\text{CaCO}_3$ . Н. Чигирин наблюдал, например, насыщение в Карском море лишь до 90%. В более глубоких слоях моря, вследствие повышения содержания  $\text{CO}_2$  (понижение температуры и изменение других факторов), воды становятся ненасыщенными по отношению к  $\text{CaCO}_3$ . Благодаря этому придонные воды (например Атлантического океана) растворяют  $\text{CaCO}_3$  донных осадков и т. п. Подобной агрессивностью обладают и пресные—мягкие воды суши.

Посмотрим с этой точки зрения на распределение в море беспозвоночных с известковым скелетом. Главные порообразователи—планктонные известковые водоросли рабдосферы, известковые фораминиферы и др.—распространены в тропических областях; кораллы живут в узкой полосе около экватора от 20° с. ш. до 20° ю. ш. и т. п. По мере удаления от экватора в океаническом планктоне постепенно убывают организмы с известковым скелетом. В областях недосыщения вод  $\text{CaCO}_3$ —в высоких широтах—дно океана покрыто скелетами диатомовых и других кремниевых организмов.

\* Поверхность суши была меньше.

\*\* Число  $0,52 \cdot 10^{-8}$  выведено из термодинамических данных Johnston и др.

С глубиной число видов с известковым скелетом также резко уменьшается. Кораллы живут, главным образом, в пределах верхних 50—100 м. На больших глубинах организмы имеют либо органический скелет (хитиновый, роговой), либо кремниевый. Раковины моллюсков, живущих в теплых водах (с малым содержанием  $\text{CO}_2$ ), толстые; наоборот, из холодных и глубоких слоев—тонкие и т. п.

Известны случаи частичного растворения раковин моллюсков при их жизни вследствие высокого парциального давления  $\text{CO}_2$  в окружающей среде.

Напоминая эти факты, мы хотели сказать, что насыщение (пересыщение) и недосыщение  $\text{CaCO}_3$  воды имеет и сейчас огромное значение в жизни современных беспозвоночных моря.

Ткани морских беспозвоночных проникнуты раствором морской воды,  $\text{Ca}^{++}$  потребляется ими непосредственно из воды. Насыщение их  $\text{CaCO}_3$  регулируется прежде всего теми же условиями, что и в морской воде\*. Известковые скелеты у первых беспозвоночных могли возникнуть лишь при условии насыщения среды  $\text{CaCO}_3$ .

Отсюда мы делаем вывод, что в докембрийском море существовали примитивные беспозвоночные без известкового скелета, вследствие высокого относительно содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе и воде создававшие недосыщение морской воды  $\text{CaCO}_3$ . Абсолютное содержание  $\text{CaCO}_3$  в морской воде имело второстепенное значение. Если недосыщение воды моря  $\text{CaCO}_3$  препятствовало беспозвоночным отлагать  $\text{CaCO}_3$  в их тканях, то это не могло помешать фотосинтезирующим водорослям докембрия, потреблявшим свободную и бикарбонатную углекислоту из раствора, создавать условия пересыщения  $\text{CaCO}_3$  в областях их обитания и также откладывать  $\text{CaCO}_3$  в своих тканях. Последнее обстоятельство объясняет находение в докембрии известковых водорослей (последние могли строить рифы).

Допущение более высокого содержания в атмосфере докембрия  $\text{CO}_2$ , чем теперь, как нам кажется, не потребует от нас особых доказательств. Многими учеными это принимается как аксиома\*\*. Достаточно напомнить, что если весь углерод известняков, сланцев, углей, нефтей и т. п. возвратит в виде  $\text{CO}_2$  в атмосферу, то количество ее возрастет здесь в тысячи раз. Одни известняки, нефти и т. д. кембросилура могли бы увеличить содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере во много раз.

В ы в о д ы. 1) Причиной отсутствия известковых скелетов у докембрийских беспозвоночных являлась ненасыщенность морской воды  $\text{CaCO}_3$  вследствие более высокого содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе и воде. 2) Образование известковых скелетов у беспозвоночных возникло в условиях насыщения (или пересыщения) морской воды  $\text{CaCO}_3$ . В настоящее время процесс образования этих скелетов у беспозвоночных регулируется насыщением воды  $\text{CaCO}_3$ . 3) Фотосинтезирующие докембрийские водоросли, потребляя  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , создавали условия пересыщения  $\text{CaCO}_3$  и в своих тканях отлагали  $\text{CaCO}_3$ .

Биогеохимическая лаборатория  
Академия Наук СССР

Поступило  
19 II 1940

\* У примитивных беспозвоночных нет автономной кровяной системы.

\*\* С высоким содержанием  $\text{CO}_2$  в воздухе докембрия связывают своеобразие геологических процессов того времени—образование огромных масс железокarbonатных руд и др.