

УДК 551.465:551.35

## АККУМУЛЯЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ БИОМИНЕРАЛАХ АТЛАНТИКИ

© 2016 г. Л. Л. Демина, Н. С. Оськина, С. В. Галкин

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва**e-mail: l\_demina@mail.ru, nsoskina@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.06.2015 г.

Приводятся новые данные по распределению микроэлементов (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb) в разных группах карбонатных биоминералов, формирование которых происходит в разных геохимических обстановках океана. Исследованы раковины шельфовых и глубоководных гидротермальных двустворчатых моллюсков-митилид, а также микрофоссилии планктонных фораминифер и птеропод центральной части Атлантического океана. Вариабельность содержания большинства микроэлементов между группами кальцифицирующих организмов находится как правило в пределах одного порядка величин, за исключением железа и марганца, повышенное накопление которых в микрофоссилиях обусловлено процессами постседиментационного преобразования. В процессе биоминерализации и фоссилизации в осадочной толще разные группы кальцифицирующих организмов проявляют геохимическое единообразие в накоплении микроэлементов.

DOI: 10.7868/S0030157416010032

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что микроэлементы играют важную роль в процессах фотосинтеза. Фитопланктон служит основой трофической цепи для зоопланктона, при этом органический углерод экспортируется в глубинные воды океана и служит пищей для донных сообществ. Основным путем карбонатной седиментации в открытом океане служит биоминерализация, в ходе которой кальцифицирующие организмы превращают растворенные в воде бикарбонат-ионы и ионы кальция в твердый карбонат (минеральные фазы кальцита или арагонита). Главными карбонатообразующими организмами являются фитопланктонные водоросли кокколитофориды (нанопланктон с размером раковинок 5–20 мкм, кальцитовый скелет), а также зоопланктонные организмы – фораминиферы (с размером раковин 50–500 мкм, кальцитовый скелет) и планктонные моллюски птероподы (с раковинами до нескольких мм, арагонитовый скелет). Последние распространены преимущественно в теплых тропических и экваториальных водах. Среди макрозообентоса наиболее массовыми представителями кальцифицирующих организмов всех климатических зон служат двустворчатые моллюски [10]. Способность митилид к концентрированию из воды тяжелых металлов определяет выбор этого таксона в качестве биоиндикатора загрязнения прибрежной морской среды.

С точки зрения литологии и геохимии Атлантический океан характеризуется двумя особенно-

стями: 1) донные осадки, представленные карбонатными фораминиферо-кокколитофоридовыми илами с высоким содержанием  $\text{CaCO}_3$  (>50%), покрывают ~90% площади его дна [1, 9, 10, 12, 13]; 2) на глубинах 1000–3000 м от 60 до 70% площади дна приходится на Срединно-Атлантический хребет (САХ). В областях гидротермальных проявлений, приуроченных к срединно-океаническим рифтовым хребтам, двустворчатые моллюски-митилиды также доминируют [11, 19]. Число исследований по аккумуляции тяжелых металлов в карбонатных раковинах как в мелководных, так и глубоководных гидротермальных мидий во много раз меньше аналогичных работ по мягким тканям. Имеющиеся данные свидетельствуют о значительном обеднении раковин Cu, Cd, Pb, As, Se, Zn, Mn и Fe относительно мягких тканей [5, 8, 16, 18, 22]. Принимая во внимание, что сухая масса раковин-митилид значительно ( $\geq 10$  раз) превышает таковую мягких, можно заключить, что геохимическая роль раковин в биоаккумуляции металлов еще недостаточно понята и оценена. Распределение микроэлементов в процессах карбонатной биоминерализации, осуществляемой фораминиферами, изучено в немногочисленных работах [6, 7, 14, 15, 17].

Цель данной работы – количественная оценка карбонатной биоминерализации в накоплении группы микроэлементов (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb) в группах кальцифицирующих организмов, отобранных в геохимически различных областях океана – это мелководные мидии, дву-

створчатые моллюски-митилиды глубоководных гидротермальных полей САХ, а также планктонные фораминиферы и птероподы из глубоководных донных осадков Атлантического океана.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для исследования были отобраны в экспедициях Института океанологии им. П.П. Ширшова в Атлантическом океане. Образцы мидий *Mytilus galloprovincialis* ( $n = 58$ ) были собраны вручную в Голубой бухте Черного моря. Для отбора мидий из глубоководных гидротермальных полей САХ – Менез-Гвен ( $37^{\circ}51'$  с.ш.,  $31^{\circ}31'$  з.д., глубина 840–875 м) и Рейнбоу ( $36^{\circ}13'$  с.ш.,  $33^{\circ}54'$  з.д., глубина 2260–2350 м), использовались манипуляторы ГОА “Мир” с дополнительными устройствами – сачками из мельничного сита (квадратный  $20 \times 20$  см и круглый диаметром 20 см) и всасывающим устройством “слэп-ган”. Полученные пробы ополаскивали бидистиллятом и препарировали (вычленение отдельных органов и тканей организмов, удаление кишечника), затем образцы промывали дистиллированной водой, высушивали в чашках Петри в термостате при  $55^{\circ}\text{C}$ . В стационарной лаборатории были измерены размеры и вес каждого экземпляра.

Планктонные фораминиферы рода *Globigerina*, *Globobotalia*, *Globigerinoides* и др., а также птероподы были выделены из верхне-плейстоценово-голоценовых донных осадков (поверхностных и колонок, фракция  $>0.1$  мм) центральной части Атлантического океана в пределах координат  $19^{\circ}28.21'$  с.ш. –  $25^{\circ}51.6'$  ю.ш.;  $4^{\circ}44.3'$  з.д. –  $45^{\circ}06.40'$  з.д. на глубинах от 2623 до 4380 м, т.е. в продуктивной тепловодной зоне преимущественно биогенного карбонатакопления. Исследование морфологии и макросостава раковин проведено на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3 TESCAN с энерго-дисперсионной приставкой выявило их хорошую сохранность без признаков переотложения и растворения. Содержание карбонатного углерода ( $C_{\text{карб}}$ ) определяли на Экспресс-анализаторе углерода АН-2975-М с точностью  $\pm 0.1\%$ .

Содержание химических элементов в карбонатных биоминералах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Agilent 7500a. Химическая подготовка образцов включала измельчение раковин с помощью растирочной машины (FRITSH pulverisetteb, Германия) с последующим полным разложением растертых проб (навеска 500 мг) в смеси из 1 мл  $\text{HNO}_3$  (super pure MERCK) и 0.5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) в тefлоновых сосудах микроволновой системы MWS-2 (Berghof, Германия) при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и избыточном давлении, ин-

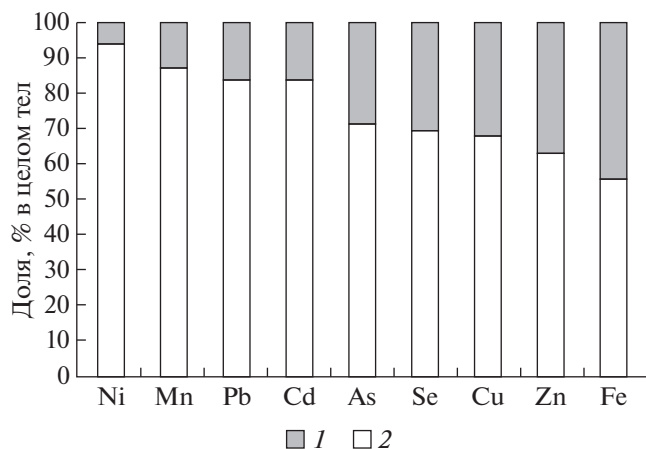
дуцированным магнетроном (мощностью 1.5 кВт). После охлаждения к растворам проб добавляли 18.5 мл деионизованной воды и переносили пробу в пластиковый флакон HDPE (Wheaton, США). Таким образом, в раковинах определялась общая концентрация микроэлементов, включающая их суммарное нахождение в кристаллической решетке, периостракуме, органической матрице и в составе адсорбированного комплекса. Контроль правильности анализа металлов проводили с помощью международных стандартных образцов Национального института стандартов Канады SRM NIST 976 mussel tissues. Расхождения с аттестованными значениями не превышали 25%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

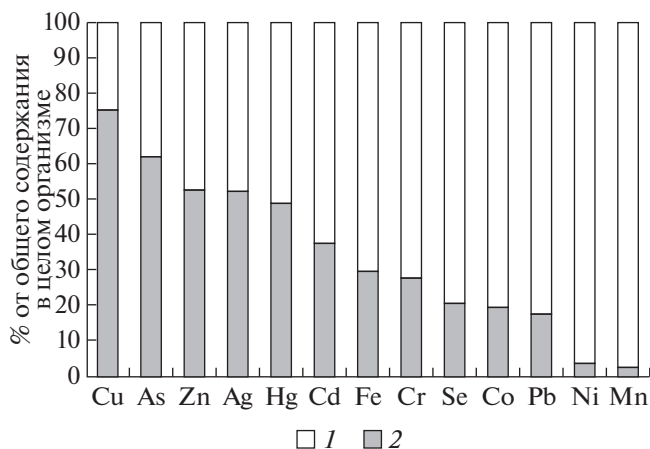
Среднее содержание карбонатного углерода ( $C_{\text{карб}}$ ) в образцах изученных нами карбонатных биоминералов составляет  $(14.4 \pm 1.8)\%$ , варьируя от 11.6 (мидии шельфа) до 15.0% (фораминиферы). Содержание  $\text{CaCO}_3$  в карбонатных раковинах моллюсков-митилид, рассчитанное на основании анализа  $C_{\text{карб}}$ , составляет от 85 до 98% в зависимости от минеральной фазы. По нашим данным, в составе карбонатного скелета митилид *Mytilus* sp. преобладает минеральная фаза кальцита (85–98%), аналогичные значения (87–96%) характерны и для гидротермальных митилид *Bathymodiolus azoricus* [8]. Среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  в раковинах составляет 1.47% при варибельности от 0.3 до 2.9%, что говорит о наличии органической матрицы (конхиолин) в составе карбонатного скелета. Геохимическими предпосылками накопления элементов в карбонатных биоминералах служат два основных процесса: изоморфное замещение Са в кристаллической решетке кальцита или арагонита, которое определяется близостью ионных радиусов Са (1.04 Å) и металлов в пределах  $\pm(15\text{--}30)\%$  [26], а также адсорбция на поверхности раковин.

В табл. 1 приведены средние содержания металлов в раковинах и мягких тканях черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*. Количественная оценка вклада раковин в биоаккумуляцию рассчитывается путем умножения содержания металлов в мкг/г сухой массы мягких тканей или раковин на их массовую долю в целом теле митилид [3]. Анализ большого массива литературных и собственных данных показал, что в целом теле мидии *Mytilus* spp. со средней длиной раковин ( $35 \pm 15$ ) мм сухая масса мягких тканей составляет в среднем 10%, тогда как на долю раковины приходится 90% сухой массы целой мидии. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, преобладающая часть массы изученных микроэлементов сосредоточена



**Рис. 1.** Соотношение накопления микроэлементов в раковине и мягких тканях черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* (Голубая бухта Черного моря): 1 – мягкие ткани; 2 – раковины.



**Рис. 2.** Соотношение доли раковин и мягких тканей в содержании микроэлементов в целом теле моллюсков *Bathymodiolus azoricus* (поле Рейнбоу САХ): 1 – раковины; 2 – мягкие ткани.

в карбонатных раковинах, причем наибольшая доля (>80%) определена для Ni, Mn, Pb и Cd. Напомним, что Ni и Mn обладают ионным радиусом, близким к ионному радиусу Ca, что обеспечивает изоморфное замещение кальция в кристаллической решетке кальцита. Пониженная роль раковин (55–70%) и соответственно повышенная – мягких тканей – выявлена для Fe, Zn и Cu, т.е. эссенциальных микроэлементов, склонных к образованию металлоорганических соединений в ходе биоассимиляции. Важно отметить, что токсичные тяжелые металлы Pb, Cd и As накапливаются преимущественно за счет биоминерализации – 70–85% от общего содержания в массе целого моллюска.

Результаты изучения химического состава (включая Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Ag, Ni, Cr, Co, As, Se, Sb и Hg) карбонатных раковин эндосимбиотрофных моллюсков, функционирующих в анаэробных условиях зоны хемосинтеза, и проб воды биотопов глубоководных гидротермальных полей позволили выявить основные особенности их аккумуляции в зависимости от условий среды обитания и некоторых биологических параметров, в частности, стадии онтогенеза [8]. Отмечена значительная вариабельность содержания метал-

лов в раковинах моллюсков, обитающих на полях с высоко- и низкотемпературными гидротермальными источниками, что свидетельствует о влиянии динамичной среды обитания, главным образом, состава воды биотопа, на биоаккумуляцию. Пониженные содержания Fe, Mn, Zn, Ni, Co отмечены в раковинах моллюсков *Bathymodiolus* на поле Менез-Гвен САХ с низкотемпературными источниками, где вода биотопов обеднена металлами по сравнению с биотопами полей с высокотемпературными источниками САХ – Рейнбоу, Брокен-Спур и Снейк-Пит. Как видно из табл. 2, раковины моллюсков с поля Рейнбоу, связанного с серпентинитами, особенно обогащены никелем (почти в 25 раз), относительно таковых с поля Менез-Гвен, что является отражением высокого содержания Ni в исходных флюидах [20] и воде биотопов [5] поля Рейнбоу.

На ранних стадиях онтогенеза митилид *Bathymodiolus* отмечается более интенсивное накопление в раковинах биохимически важных металлов Fe, Mn, Ni и Cu. Коэффициенты накопления большинства металлов ( $n \times 10^2$ – $n \times 10^4$ ) свидетельствуют о высокой концентрационной функции карбонатных раковин двусторчатых моллюсков (рис. 2). Пассивное накопление металлов

**Таблица 1.** Среднее содержание (медиана ± стандартное отклонение) металлов (мкг/г сух. в.) в черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*

|                       | Fe        | Mn        | Zn         | Cu          | Pb          | Cd            | Ni          | As          | Se           |
|-----------------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| Раковины (n = 58)     | 65 ± 21   | 4.8 ± 1.8 | 23.6 ± 7.3 | 2.15 ± 0.57 | 1.76 ± 0.98 | 0.012 ± 0.007 | 4.12 ± 1.77 | 1.75 ± 0.59 | 0.01 ± 0.007 |
| Мягкие ткани (n = 58) | 730 ± 212 | 8 ± 5     | 124 ± 83   | 8.83 ± 2.71 | 3.07 ± 0.85 | 0.13 ± 0.02   | 2.1 ± 1.15  | 6.03 ± 1.15 | 0.03 ± 0.01  |

**Таблица 2.** Среднее содержание (медиана  $\pm$  стандартное отклонение) металлов (мкг/г сух.в.) в раковинах двусторчатых моллюсков-митилид глубоководных гидротермальных полей САХ

| Металл | <i>Bathymodiolus azoricus</i> *<br>низкотемпературное поле Менез-Гвен (n = 12) | <i>Bathymodiolus azoricus</i> **<br>высокотемпературное поле Рейнбоу (n = 34) |
|--------|--|---|
| Fe     | 56 $\pm$ 24  | 270 $\pm$ 75  |
| Mn     | 1.2 $\pm$ 0.3  | 7 $\pm$ 4   |
| Cu     | 2.3 $\pm$ 0.3  | 9.62 $\pm$ 4.15   |
| Ni     | 0.83 $\pm$   | 21.8 $\pm$  |
| Co     | 1.21 $\pm$   | 6.35 $\pm$  |
| Cr     | 1.12 $\pm$   | 2.13 $\pm$  |
| Zn     | 3.30 $\pm$ 1.14  | 12.5 $\pm$ 2.54   |
| As     | 1.12 $\pm$ 0.17  | 1.88 $\pm$ 0.97   |
| Cd     | 0.21 $\pm$ 0.11  | 3.32 $\pm$ 0.21   |
| Pb     | 4.21 $\pm$ 1.15  | 3.32 $\pm$ 0.56   |

Примечание. Средняя длина раковины, мм.

\* (22  $\pm$  10).

\*\* (35  $\pm$  9).

**Таблица 3.** Среднее содержание (медиана  $\pm$  стандартное отклонение) химических элементов (мкг/г сух.в.) в планктонных фораминиферах и птероподах из донных осадков центральной Атлантики

| Элемент | Фораминиферы рода <i>Globigerinoides</i> (n = 64) | Птероподы (n = 6) |
|---------|---|-------------------|
| Fe      | 3000 $\pm$ 1530                                   | 3028 $\pm$ 1107   |
| Al      | 1600 $\pm$ 370                                    | 1548 $\pm$ 421    |
| Mn      | 186 $\pm$ 147                                     | 159 $\pm$ 115     |
| Cu      | 18.4 $\pm$ 10.3                                   | 10.68 $\pm$ 4.57  |
| Ni      | 6.93 $\pm$ 2.15                                   | 3.36 $\pm$ 0.97   |
| Cr      | 3.86 $\pm$ 1.75                                   | 1.35 $\pm$ 0.21   |
| As      | 2.97 $\pm$ 1.54                                   | 2.25 $\pm$ 1.00   |
| Pb      | 1.55 $\pm$ 1.0                                    | 3.49 $\pm$ 1.75   |
| Co      | 1.33 $\pm$ 0.74                                   | 9.07 $\pm$ 5.32   |
| Cd      | 0.13 $\pm$ 0.09                                   | 0.06 $\pm$ 0.03   |

за счет адсорбции на поверхности раковин, которое оценено экспериментально (экстракция 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), не превышает 45% общего содержания, варьируя от 14 (Fe) до 45% (Mn) [8].

Коэффициент накопления микроэлементов ( $K_{\text{нак}}$ ) в раковинах варьирует в пределах  $10^2$ – $10^4$ . Железо показывает максимальный  $K_{\text{нак}}$  ( $n \times 10^4$ ), на порядок меньшие значения установлены для Cr, Ni и Co. Еще меньше аккумулируется в раковинах группа металлов, включающая Zn, Mn, Cu,

Ag, Cd, Pb и Hg. Очень слабо ( $K_{\text{нак}} \leq 20$ ) накапливаются металлоиды As и Sb [8].

Морфометрия моллюсков-митилид *Bathymodiolus azoricus* показала, что в среднем 87%, т.е. подавляющая масса целого тела, представлена карбонатной раковиной. Соответствующий расчет показал, что для большинства микроэлементов биоаккумуляция в раковинах превышает 80% от их общего содержания в целом моллюске, из них Mn и Ni практически целиком (на 97%) содержатся в веществе раковины. Лишь Cu, Zn, Ag и As содержатся в раковинах менее, чем наполовину.

Исследование раковин фораминифер методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной приставкой выявило их хорошую сохранность без признаков переотложения и растворения. Анализ энергетических спектров показывает, что в большинстве образцов раковин, кроме Ca, C и O, присутствуют примеси микрочастиц алюмосиликатов, гидроксидов Fe и Mn, органического вещества. Рассчитанное на основании  $S_{\text{карб}}$  содержание  $\text{CaCO}_3$  в фораминиферах варьирует от 83.5 до 99.5%, составляя в среднем ( $92.4 \pm 7.6$ )%, т.е. на долю некарбонатной примеси приходится в среднем около 7%.

Среднее содержание металлов в исследованных нами раковинах фораминифер и птеропод приведено в табл. 3. Из табл. 3 видно, что содержание разных металлов варьирует от сотых долей (Cd) до тысяч (Fe, Al) мкг/г сух.в., что отражает уровень их концентрации в воде океана. Для каждого металла в отдельности различия между его содержанием в фораминиферах и птероподах не превышают одного порядка десятичных величин. Коэффициенты накопления варьируют от 50 (Cr) до  $5 \times 10^4$  (Fe) [17].

Корреляционный анализ выявил значимую положительную корреляцию Fe и Mn с Ca:  $R^2 = 0.76$  и  $0.81$  ( $p < 0.05$ ), что очевидно отражает их свойство изоморфного замещения Ca в кристаллической решетке кальцита вследствие близости ионных радиусов. В меньшей степени замещение характерно для Co, Ni, Zn, Cd, Ag и Hg [25].

Кроме вхождения в кристаллическую решетку металлы адсорбируются на поверхности карбонатных створок фораминифер, обладающих высокой пористостью. Наши данные по содержанию Al, который не способен к изоморфному замещению Ca в решетке кальцита, выявили его значимую обратную корреляционную зависимость от содержания  $\text{CaCO}_3$ , подтверждая нахождение Al в составе глинистых частиц, адсорбированных на раковинах. С Al положительно коррелируют Fe и Mn ( $R^2 = 0.92$  и  $0.91$ ,  $p < 0.05$ ), откуда следует, что Fe и Mn в составе глинистых частиц и гидроксидов также адсорбируются на поверхности и в порах раковин фораминифер, причем не столько во время их жизненного цикла, сколько

ко при вторичных преобразованиях в донных осадках. Оценка среднего относительного содержания металлов в составе кристаллической решетки кальцитового скелета фораминифер сделана в классических работах Бойля [14, 15] на основании результатов химической очистки раковин фораминифер для разделения чистых скелетов и адсорбированного комплекса. Для исследованных нами металлов доля их, находящаяся в чистом карбонатном скелете, составляет для Cu, Zn < 10%, для Fe, Mn, Ni, Pb, Cd – от 10 до 50%.

Формирование карбонатных биоминералов исследованными организмами, которые различаются по размерам и трофической стратегии, происходит в разных геохимических обстановках Атлантического океана. Моллюски-митилиды шельфа функционируют в зоне фотосинтеза в условиях нормальных величин гидростатического давления и pH морской воды, тогда как митилиды глубоководной гидротермали претерпевают экстремальные условия зоны хемосинтеза: высокое давление (>100 атм), слабокислый pH (5.0–3.5), а также сверхвысокое (до 10<sup>4</sup>) обогащение восстановленными соединениями и металлами воды биотопов относительно океанской воды [4, 18, 19, 22–24]. Для сравнения брались митилиды близких размеров раковин с тем, чтобы снивелировать различия, обусловленные онтогенезом. Планктонные фораминиферы и пелагические моллюски птероподы, которые функционируют в верхней толще океанских вод (0–500 м), опускаются с вертикальными потоками рассеянного осадочного вещества на дно и подвергаются процессам диагенеза и фоссилизации в осадочной толще. При этом раковины фораминифер покрываются корочками аморфных Fe-Mn гидроксидов, сидерита и других аутигенных минералов [2], которые служат эффективными сорбентами для микроэлементов.

На рис. 3 приведено сравнение среднего содержания (медиана) микроэлементов в карбонатных биоминералах бассейна Атлантического океана. В большинстве случаев содержание каждого из металлов в трех группах карбонатных биоминералов варьирует в пределах одного порядка десятичных величин (кроме кадмия, вариабельность которого около 1.5 порядка). В фораминиферах аккумулируется больше Fe, Mn, Cu, As и Cd по сравнению с мелководными мидиями и митилидами высокотемпературных гидротерм. Это можно объяснить адсорбционной емкостью фораминифер, обусловленной высокой пористостью раковин, которая на внешней их поверхности достигает 24%, а внутри раковин – 73% на единицу площади [21], что обеспечивает более высокий адсорбционный потенциал их раковин по сравнению с раковинами митилид. Кроме того, на поверхности раковин и в порах фораминифер обнаружены примеси аморфных Fe-Mn гид-

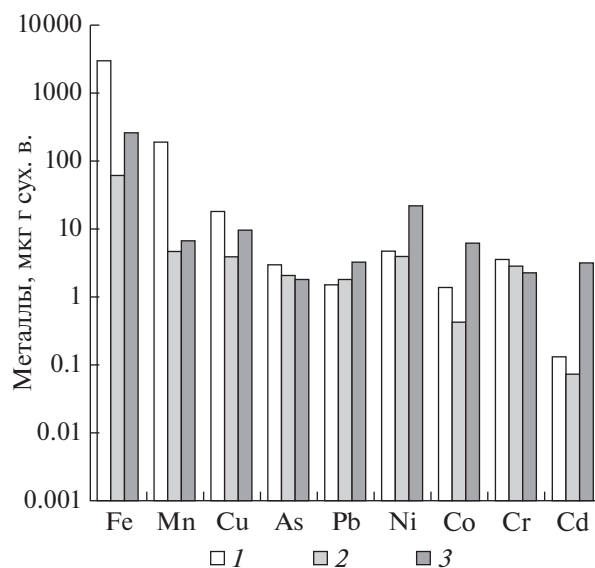


Рис. 3. Среднее содержание микроэлементов (мкг/г сух. в.) в трех группах карбонатных биоминералов бассейна Атлантического океана: 1 – фораминиферы; 2 – мидии шельфа; 3 – мидии гидротерм Рейнбоу.

роксидов, сидерита, глинистых минералов, которые также обладают высокими сорбционными характеристиками. В то же время гидротермальные митилиды характеризуются повышенным по сравнению с фораминиферами содержанием Ni и Co, что является отражением влияния обогащенных этими металлами флюидов поля Рейнбоу, циркулирующих в фундаменте из ультраосновных пород.

С другой стороны, почти все изученные металлы аккумулируются в наибольшей степени в раковинах моллюсков-митилид гидротермального поля Рейнбоу по сравнению с прибрежными аналогами. Это отражает факт обогащения металлами (до 1000 раз) воды гидротермальных биотопов, представленной разбавленными флюидами, относительно прибрежных вод, не подвергшихся антропогенному загрязнению. Различия в содержании As, Pb и Cr в исследованных группах организмов не значительны.

Средние содержания металлов в каждой из трех групп карбонатных биоминералов убывают в следующем порядке: наиболее высокие значения демонстрируют Fe, Mn, Cu и Ni (в случае гидротермальных мидий), наименьшие – Co, Pb, As и Cd. Эта последовательность соответствует концентрациям металлов в среде обитания: в иловой воде донных осадков в случае фораминифер, в эстуарных водах в случае мелководных мидий и в разбавленных гидротермальных флюидах поля Рейнбоу в случае эндосимбиотрофных митилид.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование аккумуляции микроэлементов в карбонатных биоминералах, сформированных в разных геохимических обстановках Атлантического океана, показало следующее. Кальцифицирующие организмы, представленные шельфовыми и глубоководными гидротермальными двустворчатыми моллюсками-митидами, а также планктонными фораминиферами и пелагическими моллюсками-птероподами, выделенными из донных осадков, аккумулируют As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb в результате как биоминерализации, когда формируется карбонатный скелет, так и при последующих стадиях развития, сопровождающихся адсорбционными процессами. Микроэлементы накапливаются в каждой из трех групп примерно в одинаковом порядке. Вариабельность содержаний каждого из микроэлементов между тремя группами кальцифицирующих организмов как правило не выше одного порядка величин, за исключением железа и марганца, повышенное накопление которых в микрофиссилиях обусловлено процессами постседиментационного преобразования. Отсюда можно предположить, что разные группы беспозвоночных карбонатобразующих организмов проявляют биогеохимическое единообразие в накоплении большинства исследованных микроэлементов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0149-2014-0026 “Системное исследование процессов осадкообразования в морях России, Северном Ледовитом и Атлантическом океанах”; материалы, собранные ранее, обработаны при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-50-00095).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бараш М.С.* Четвертичная палеоокеанология Атлантического океана. М.: Наука, 1988. 372 с.
2. *Габлина И.Ф., Демина Л.Л., Дмитренко О.Б. и др.* Состав и вторичные изменения микрофоссилий в осадках гидротермального поля Ашадзе-1 (тропическая зона Срединно-Атлантического хребта) // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 3. С. 505–520.
3. *Демина Л.Л.* К оценке роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане. Маргинальный фильтр океана // *Докл. РАН*. 2011. Т. 439. № 1. С. 114–117.
4. *Демина Л.Л.* Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // *Геохимия*. 2015. № 3. С. 234–251.
5. *Демина Л.Л., Галкин С.В.* О роли абиогенных факторов в биоаккумуляции тяжелых металлов в гидротермальной фауне Срединно-Атлантического хребта // *Океанология*. 2008. Т. 48. № 6. С. 847–860.
6. *Демина Л.Л., Оськина Н.С.* Микроэлементы в процессах карбонатной минерализации в океане (на примере сообществ фораминифер Атлантического океана) // *Материалы XIX Международной науч. конфер. (Школы) по морской геологии*. М.: ГЕОС, 2011. Т. IV. С. 33–37.
7. *Демина Л.Л., Оськина Н.С.* Роль карбонатной биоминерализации в геохимии микроэлементов на ранних стадиях океанского осадкообразования // *Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 110-летию со дня рождения Л.Б. Рухина*. Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012 г. Изд-во СПб. ГУ, 2012. Т. 2. С. 14–16.
8. *Демина Л.Л., Галкин С.В., Дара О.М.* Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана // *Геохимия*. 2012. № 2. С. 147–163.
9. *Емельянов Е.М.* Седиментогенез в бассейне Атлантического океана. М.: Наука, 1982. 202 с.
10. *Зенкевич Л.А.* Биология морей СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 739 с.
11. *Крылова Е.М.* Гидротермальная фауна: состав, биология, адаптации. Двустворчатые моллюски // *Биология гидротермальных систем*. М.: KMK Scientific Press Ltd., 2002. С. 208–223.
12. *Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
13. *Лисицын А.П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы “живого океана” // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.
14. *Boyle E.A.* Cadmium, zink, copper, and barium in foraminiferal tests // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 53. P. 11–35.
15. *Boyle E.A.* Manganese carbonate overgrowths on foraminiferal tests // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1983. V. 47. P. 1815–1819.
16. *Cravo A., Foster P., Almeida C. et al.* Metal concentrations in the shell of *Bathymodiolus azoricus* from contrasting hydrothermal vent fields on the mid-Atlantic Ridge // *Mar. Environ. Res.* 2008. V. 65. P. 338–348.
17. *Demina L.L., Oskina N.S., Gablina I.F.* Elemental Composition of the Foraminiferal Tests in the Atlantic Ocean. // *Proceedings of the Sixth International Conference “Environmental Micropaleontology, Microbiology and Meiobenthology”*. September 19–22, 2011. Moscow, 2011. P. 79–82.
18. *Demina L.L., Holm N.G., Galkin S.V., Lein A. Yu.* Some features of the trace metal biogeochemistry in the deep-sea hydrothermal vent fields (Menez Gwen, Rainbow, Broken Spur at the MAR and 9°50' N at the EPR): a synthesis // *J. Marine Systems*. 2013. V. 126. P. 94–105.
19. *Desbruyères D., Almeida A., Biscoito M. et al.* A review of the distribution of hydrothermal vent communities along the northern Mid-Atlantic Ridge: dispersal vs. environmental controls // *Hydrobiologia*. 2000. V. 440. P. 201–216.
20. *Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H. et al.* The Rainbow vent fluids (36°14' N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metals content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // *Chemical Geology*. 2002. V. 184. № 1. P. 37–48.
21. *Fischer C., Sageman B.B., Asure S.E. et al.* Planktic foraminiferal porosity as a tool for paleoceanographic re-

- construction, Mid-Cretaceous Western Interior Sea // *Palaios*. 2003. V.18. P. 34–46.
22. *Kádár E., Costa V., Martins I. et al.* Enrichment in trace metals (Al, Mn, Co, Cu, Mo, Cd, Fe, Zn, Pb and Hg) of the macro-invertebrate habitats at hydrothermal vents along the Mid-Atlantic Ridge // *Hydrobiologia*. 2005. V. 548. P. 191–205.
23. *Sarradin P.-M., Caprais J.-C., Riso R. et al.* Chemical environment of the hydrothermal mussel communities in the Lucky Strike and Menez Gwen vent fields, Mid-Atlantic Ridge // *Cahiers de Biologie Marine*. 1999. V. 40. P. 93–104.
24. *Sarradin P.-M., Lannuzel D., Waeles M. et al.* Dissolved and particulate metals (Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) in two habitats from active hydrothermal field on the EPR at 13° N // *Science of the Total Environment*. 2008. V. 392. P. 119–129.
25. *Skinner H.C.W., Jahren A.H.* Biomineralization 8.04 // *Treatise on Geochemistry*. V. 6. Oceans and Marine Geochemistry / Eds. Holland H.D., Turekian K.K. Elsevier Pergamon. 2004. P. 182–216.

## Trace Metal Accumulation in Carbonate Biominerals of the Atlantic Ocean

L. L. Demina, N. S. Oskina, S. V. Galkin

New data on the trace metal (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb) distribution in carbonate biominerals formed in the different geochemical environment of the ocean are discussed. The calcite shells of the coastal and deep-sea hydrothermal vent mussels, as well as planktic foraminiferas and pteropods from the central part of the Atlantic Ocean were studied. Variability in concentrations of majority of trace metals between different groups of calcifying organisms does not exceed one magnitude as a rule, with the exception of Fe and Mn, whose elevated accumulation in microfossils possibly is caused by the post-sedimentation interaction. Different groups of calcifying organisms demonstrate a biogeochemical uniformity in trace metal accumulation during biomineralization processes.