

АККУМУЛЯЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ КАСПИЙСКИМИ ДВУСТВОРЧАТЫМИ МОЛЛЮСКАМИ

© 2019 М.В. Хлопкова, Т.А. Асварова

Прикаспийский институт биологических ресурсов Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала

Статья поступила в редакцию 05.03.2019

В связи с увеличением нефтедобычи, в моллюсках наблюдается повышенное накопление природных радионуклидов, вынесенных на поверхность с пластовыми водами при бурении скважин. Установлено, что накопление радионуклидов у моллюсков происходит как при жизни, так и после их гибели. В процессе работы выявлены особенности аккумуляции и определены коэффициенты биологического накопления (КБН) ^{238}U и ^{232}Th в раковинах двустворчатых моллюсков Каспийского моря. Содержание ^{238}U и ^{232}Th определялось радиохимическим методом с помощью ионообменных колонок с анионитом ЭДЭ-10П и последующим колориметрированием с арсенатом II на фотоэлектрическом колориметре КФК-2МП. Коэффициент биологического накопления урана составляет от 10 до 78. Вариабельность концентраций ^{238}U в раковинах зависит от индивидуальных особенностей моллюсков, их возраста и характера грунта. КБН тория в раковинах каспийских моллюсков от 76 до 626, концентрация ^{232}Th в раковинах зависит от ториеносности пищевого материала. Уникальная структура кристаллической решетки арагонитовых раковин образует с ураном стойкие соединения, что является одним из факторов повышенного накопления этого радионуклида у *Didacna*. Наши результаты о содержании урана в раковинах моллюсков соответствуют концепции о первичном биохимическом накоплении урана в органическом веществе живых организмов. Данные по аккумуляции ^{238}U и ^{232}Th в наружном скелете *Bivalvia*, живущих вблизи участков добычи нефти, могут использоваться в мониторинге.

Ключевые слова: аккумуляция, ^{238}U , ^{232}Th , Каспийское море, арагонитовая структура раковин, *Didacna Eichw.*, нефтедобыча.

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с колебаниями уровня режима Каспия, непреднамеренными биоинвазиями, наибольшую экологическую угрозу представляет нефтяное загрязнение при добыче и транспортировке углеводородов. В последние годы выявлен ещё один аспект негативного влияния добычи нефти на экологию – это проявление радиационного загрязнения, сопряженное с выносом на поверхность пластовых вод, содержащих высокие концентрации природных радиоизотопов [1]. Живые существа являются концентратами рассеянных в биосфере химических элементов, в том числе радиоактивных. Химическое накопление урана в осадках, после гибели организмов является наиболее сложившимся понятием [2]. Однако ряд авторов считает, что имеет место биологическое накопление урана в процессе жизнедеятельности. У разных групп бентосных организмов накопление урана различается: ^{238}U у хищников накапливается в меньшей степени,

чем у их жертв, питающихся растительной пищей [3,4].

В морскую воду торий поступает с обломочным материалом в стоках рек. На взвешенных частицах радионуклиды ^{232}Th адсорбируются, и вследствие этого, имеют ограниченную миграционную способность, быстро осаждаются из водной толщи на дно. В водных растворах соединения тория нестойки, имеют низкие концентрации в пресных и морских водах. Содержание ^{232}Th в морских водах варьирует в широких пределах от 0,008 до 2 Бк/м³. У представителей бентоса концентрация этого радионуклида от 3×10^{-6} до 30×10^{-6} % [5, 6].

В Каспий, вместе с гидротермальными растворами из разломов со дна моря при бурении скважин, поступают соли радиоактивных элементов. Освоение месторождений нефти в Каспийском регионе приводит к необходимости проведения мониторинга радиационного состояния окружающей среды с использованием видов-биоиндикаторов. В связи с создавшейся ситуацией, изучение природных радионуклидов требует целенаправленного исследования и определяет актуальность представленной работы.

Цели работы – выявление особенностей аккумуляции и определение коэффициентов биологического накопления урана и тория в раковинах двустворчатых моллюсков Каспийского моря.

Хлопкова Марина Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории морской биологии. E-mail: hlopkovat@mail.ru

Асварова Татьяна Азимовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории почвенных и растительных ресурсов.

E-mail: tatacvar@mail.ru

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сбор материала и обработка данных выполнялась согласно традиционным методикам [7]. Моллюски собраны на побережье Каспийского моря по основным гидробиологическим разрезам. В работе использовались также коллекции моллюсков Северного Каспия, любезно предоставленные авторам академиком РАЕН Чепалыга А.Л. Всего обработано 62 пробы, более 1300 раковин моллюсков.

Содержание ^{238}U и ^{232}Th исследовалось радиохимическим методом (без предварительного озоления при температуре 500 °С) с помощью ионообменных колонок с анионитом ЭДЭ – 10П и последующим колориметрированием с арсеназо III на фотоэлектрическом колориметре КФК-2МП, $\lambda = 670$ нм [8]. Для определения кар-

бонатов использовали кальциметр ТУ 25-11-1106-75, анализ карбонатного вещества раковин моллюсков проведен в 3-5 повторностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено изучение каспийских двустворчатых моллюсков родов *Didacna Eichw.* и *Huранis Eichw.* В процессе исследований выявлено, что молодые моллюски аккумулируют в раковине ^{238}U почти в 2 раза больше, чем взрослые. На глубинах илистые грунты содержат больше урана и моллюски его аккумулируются интенсивнее, чем на песчаных мелководных грунтах (табл. 1).

Способность живых моллюсков накапливать U и Th - это коэффициент биологического накопления (КБН), определяемый как отноше-

Таблица 1. Радиоактивные изотопы ^{238}U , ^{232}Th и их отношения Th/U, U/C_{орг}, U/CaCO₃, в раковинах двустворчатых моллюсков Каспийского моря

| Раковины, место сбора, грунт, глубина обитания | ^{238}U | ^{232}Th | Th/U | U/C _{орг} | U/CaCO ₃ | **КБН U | **КБН Th |
|--|------------------|-------------------|------|--------------------|---------------------|---------|----------|
| Северный Каспий (глубина обитания 25 м, песчано-илистый) | | | | | | | |
| <i>Didacna protracta</i> молодая 2,5 года взрослая 7 лет | 4,70 | 0,64 | 0,14 | 42,7 | 13,0 | 78 | 128 |
| | 59,2 | 2,6 | 0,04 | | | | |
| | 1,77 | 0,97 | 0,55 | 18,4 | 5,0 | 30 | 194 |
| | 22,3 | 3,9 | 0,17 | | | | |
| <i>Didacna protracta novocaspia</i> 7 лет | 2,50 | 3,13 | 1,25 | 22,7 | 8,0 | 42 | 626 |
| | 31,5 | 12,7 | 0,4 | | | | |
| <i>Didacna protracta submedia</i> 2,5 года 7 лет | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 12,8 | 3,0 | 17 | 100 |
| | 12,6 | 2,03 | 0,16 | | | | |
| | 0,6 | 0,38 | 0,63 | 7,1 | 2,0 | 10 | 76 |
| | 7,56 | 1,55 | 0,21 | | | | |
| Средний Каспий, дагестанское побережье | | | | | | | |
| <i>Didacna trigonoides</i> 2,5 года | 1,4 | 0,38 | 0,27 | 21,5 | 7,0 | 23 | 76 |
| | 17,6 | 1,55 | 0,09 | | | | |
| | 0,7 | 0,4 | 0,57 | 16,0 | 4,0 | 12 | 80 |
| | 8,82 | 1,63 | 0,18 | | | | |
| <i>Hуранis caspia</i> 6 лет центральный район, 23 м, песчаный | 2,7 | 0,6 | 0,2 | 15,0 | 14,0 | 45 | 120 |
| | 34,0 | 2,44 | 0,07 | | | | |
| | | | | | | | |
| <i>Didacna protracta</i> 7 лет южный район, 50м, песчано- илистый | 3,6 | 1,0 | 0,28 | 45,0 | 31,0 | 60 | 200 |
| | 45,4 | 4,07 | 0,09 | | | | |
| | | | | | | | |
| <i>Didacna protracta novocaspia</i> 7 лет | 4,2 | 2,7 | 0,64 | 35,0 | 15,0 | 70 | 540 |
| | 52,9 | 11,0 | 0,21 | | | | |
| | | | | | | | |
| ***ПДК, средняя величина в раковинах | 120 | 45 | 0,57 | - | - | 36 | 0,001 |

Примечание: *В числителе содержание ^{238}U , ^{232}Th , 10⁻⁴%, в знаменателе активность U, Th, Бк/кг. **КБН U – коэффициент биологического накопления урана, **КБН Th – коэффициент биологического накопления тория. ***ПДК и средние значения коэффициентов в раковинах (по Батурину, 1975 [2]; Синтюриной, 2009 [6]). Соотношения между весовым содержанием и удельной активностью: 1 мг/кг U = 12,6 Бк/кг; 1 мг/кг Th = 4,07 Бк/кг

ние концентрации этих элементов в раковинах к концентрации в воде. Уран находится в водах морей в форме устойчивых комплексных анионов $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{-2}$ и $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_3^{-4}$, их состояние контролируется pH (7–11) среды. КБН урана моллюсками океана 3 – 190, коэффициенты накопления ^{238}U моллюсками в Балтийском море – 33, в Черном море – 120. В Каспийском море этот коэффициент в среднем составляет 55, в воде и донных осадках концентрация урана от 3×10^{-6} до 10×10^{-6} г/л. В океанах современные моллюски накапливают изотопы ^{238}U от $0,01 \times 10^{-4}\%$ до $4 \times 10^{-4}\%$ [2; 3]. В донных отложениях морей: содержание ^{238}U находится в пределах 12–36 Бк/кг, а ^{232}Th в пределах 0,17–16 Бк/кг. Следует отметить, что соотношение ^{232}Th (в осадках) / ^{232}Th (в воде) составляет 4000, для ^{238}U это соотношение 0,3 [6].

Согласно работам С.Г. Неручева на процесс аккумуляции радионуклидов раковинами моллюсков влияет видовая особенность организмов и КБН остается постоянным в широком диапазоне изменения концентраций радионуклидов в воде, вследствие чего они и накапливаются [3]. В раковинах моллюсков уран частично накапливается в виде металлоорганических соединений, а частично, путем соосаждения с карбонатом кальция арагонитовой структуры.

Как видно из данных табл. 1, различие в накоплении урана и тория у 3 подвидов *Didacna protracta* из одного биотопа Северного Каспия можно объяснить видоспецифичностью накопления радионуклидов даже на уровне подвидов, так у *Didacna protracta protracta* КБН урана 78 самое высокое у молодых моллюсков, у двух других подвидов этот показатель от 10 до 42. У *Didacna protracta novocaspia* самый высокий показатель КБН тория 626.

У вида *Didacna trigonoides* Pall., обитающих на мелководье в песчаном грунте, пониженное накопление урана (8,8 – 17,6 Бк/кг) по сравнению с другими двустворками. У взрослой особи *Didacna protracta protracta* дагестанского побережья Среднего Каспия КБН урана составляет 60, КБН тория 200, близкое к значению у этого вида Северного Каспия – 194. Один вид из биотопов Северного и Среднего Каспия, на разных глубинах, имеют близкие значения КБН ^{232}Th . У моллюска *Hypanis caspia* Eichw. из центрального района Среднего Каспия КБН урана составляет 45, КБН тория 120. Коэффициенты биологического накопления тория от 76 до 626. Как мы видим, Th аккумулируется интенсивней U моллюсками, хотя в воде его концентрация ниже. Состав и характер грунта не оказывают влияния на аккумуляцию ^{232}Th в раковинах. Этот естественный радионуклид моллюски накапливают через пищу, фильтруя из воды фитопланктон и взвешенный детрит [6].

Повышенные показатели накопления тория у подвида *Didacna protracta novocaspia* Glaz. Северного Каспия, живущего на глубинах от 25 метров в песчано-илистом грунте, по сравнению с близкородственными подвидами, обитающими в том же биотопе объясняются видоспецифичностью накопления этого радионуклида.

При сохранении кристаллической арагонитовой составляющей раковины, накопление в ней ^{238}U , вероятнее всего показывает аккумуляцию элемента при жизни. В условиях изменения pH в процессе диагенеза, часть карбоната раковин переходит в малоустойчивое соединение кальцит, в котором ^{238}U лабилен и легко элюируется или чрезмерно аккумулируется из пластовых вод, содержащих соли радиоактивных элементов.

Накопление радионуклидов у обитателей моря может произойти двумя путями: 1) физико-химический – это фиксация на наружных покровах гидробионтов (на отмерших раковинах, в результате сорбции и соосаждения с макроэлементами) и 2) биологический – поглощение живыми организмами в результате жизнедеятельности [3].

Уран в организмах формирует комплексные соединения, а также существует в виде уранил-белкового и уранил-бикарбонатного комплексов [2]. На периостракуме (наружном органическом слое) адсорбируются соединения ^{238}U , происходит замещение катионов Ca^{2+} ионами урана в арагоните раковин моллюсков, с образованием карбонатного комплекс-аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]^{4-}$.

В породах, состоящих из карбоната значения кларков U – $2,3 \times 10^{-4}\%$, Th – $1,8 \times 10^{-4}\%$, Th/U – отношения 0,78. Отношение тория к урану постоянная величина для земной коры, она составляет 3,7–4,5, при изменении этих соотношений происходит нарушение радиоактивного равновесия [3], с живыми организмами все иначе. В раковинах моллюсков ^{232}Th аккумулируется больше в зонах проявления активного вулканизма, нарушается соотношение Th/U. Отношения тория к урану показывают высокие значения 3,8. Наши исследования показали, что в ныне живущих моллюсках Th/U – отношения составляют 0,14 – 1,25.

Сравнительно высокое накопление ^{238}U , при пониженном накоплении ^{232}Th у некоторых представителей рода *Didacna* Eichw. (к примеру, у моллюсков из среднего неоплейстоцена *Didacna nalivkini*), объясняется вулканическими процессами, происходящими в ту эпоху, что нашло подтверждение при изучении проб пеплов в тех же районах. Так, в последнее десятилетие в Дагестане на Урминском плато впервые установлены позднекайнозойские вулканические пеплы с признаками местного образования [9].

В ранее проведенных нами исследованиях выявлена повышенная аккумуляция ^{238}U в раковинном веществе моллюсков из долины реки Шура-озень, в диатомитах из долины реки Холагорк, отметим, что вулканические пеплы, с формированием в подводных условиях были обнаружены именно в этих местах. Содержание U в пеплах $(1,0-6,0)\times 10^{-4}\%$, Th $(0,48-8,05)\times 10^{-4}\%$ [9]. Таким образом, поступление ^{238}U и ^{232}Th в морскую воду неоплейстоценового бассейна Понто-Каспия и современного Каспия происходит из глубинных источников.

Высокие значения $^{238}\text{U}/\text{Сорг.}$ от 40×10^{-5} до 70×10^{-5} в осадках Каспия обусловлено повышенной концентрацией урана в воде. $^{238}\text{U}/\text{Сорг.}$ – от $15,4\times 10^{-5}$ до $18,5\times 10^{-5}$ для каспийских моллюсков. Отношение урана к Сорг. последовательно возрастает до высоких значений в процессе разложения органического вещества и уменьшения концентрации Сорг. [3,10]. По нашим данным отношение $^{238}\text{U}/\text{Сорг.}$ для моллюсков составляет от $7,1\times 10^{-5}$ до 45×10^{-5} (рис. 1).

По оси абсцисс подвиды: 1 – *Didacna protracta protracta* (2,5 года); 2 – *Didacna protracta protracta* (7 лет); 3 – *Didacna protracta novocaspia* (7 лет); 4 – *Didacna protracta submedia* (2,5 года) 5 – *Didacna protracta submedia* (7 лет)

По оси ординат: ^{238}U (Бк/кг), U/Сорг. ($n\times 10^{-5}$) и U/CaCO₃ ($n\times 10^{-7}$).

Даже при сравнении содержания ^{238}U , U/Сорг. и U/CaCO₃ трех подвидов *Didacna protracta*, обитающих в одном биотопе мы видим различия (рис. 1), *Didacna protracta protracta* > *Didacna protracta novocaspia* > *Didacna protracta submedia*, что подтверждает видоспецифичность накопления этого радионуклида.

Данные наших исследований показали, что U/CaCO₃ - отношения у современных моллюсков

от 2×10^{-7} до 31×10^{-7} , у неоплейстоценовых – от 3×10^{-7} до 47×10^{-7} . ^{238}U аккумулируется в минеральном веществе раковин и в заключенном в них органическом веществе.

Исходя их данных таблицы 1, определены коррелятивные зависимости между накоплением ^{238}U в раковинах двустворчатых моллюсков (Y) и отношениями U/Сорг. (X₁) и U/CaCO₃ (X₂), что выражается уравнениями множественной регрессии:

Северный Каспий:

Didacna protracta, (7 лет):

$$Y = -0,68 + 0,137X_1 - 0,014X_2, R^2 = 0,98$$

Didacna protracta novocaspia, (7 лет):

$$Y = -26,9 + 1,448X_1 - 0,433X_2, R^2 = 0,98$$

Средний Каспий:

Didacna protracta, (7 лет):

$$Y = -10,4 + 0,335X_1 - 0,036X_2, R^2 = 0,91$$

Didacna protracta novocaspia, (7 лет):

$$Y = -1,96 + 0,128X_1 - 0,105X_2, R^2 = 0,95$$

где Y – $^{238}\text{U} \times 10^{-4}\%$; X₁ – U/Сорг.; X₂ – U/CaCO₃, R² – коэффициент детерминации.

Из уравнений множественной регрессии видно, что в большей степени влияние на накопление ^{238}U (Y) оказывает фактор U/Сорг. (X₁). Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации (R²). Установлено, что в исследуемой ситуации 91-98% общей вариабельности Y объясняется изменением факторов отношений U/Сорг. (X₁), по сравнению с U/CaCO₃ (X₂), в районах нефтедобычи.

На дне Каспия, по глубинным разломам, выходят подземные воды, с высокой минерализацией и содержанием естественных радио-

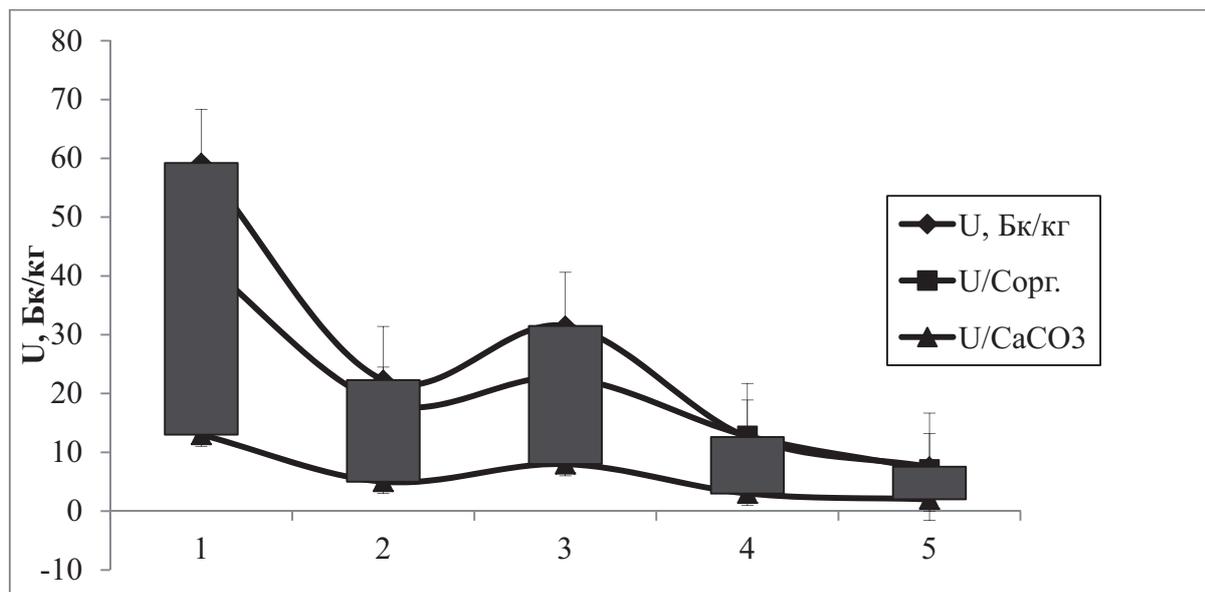


Рис. 1. Содержание ^{238}U , U/Сорг. и U/CaCO₃ в раковинах трех подвидов *Didacna protracta* Eichw. Северного Каспия

нуклидов. В процессе нефтедобычи на дневную поверхность выносятся и естественные радиоизотопы, причем с глубиной перфорации минерализация и содержание естественных радиоизотопов подземных вод из глубинных горизонтов повышается [1].

Обитающие в биотопе рядом с глубинными разломами моллюски, могут аккумулировать в своих раковинах повышенные концентрации ^{238}U еще при жизни, а учитывая особенности арагонитовой структуры, уран образует устойчивые соединения в наружном скелете моллюска. С момента отмирания, органическая часть раковины трансформируется - это приводит к вымыванию и выносу из карбонатного вещества лабильных химических элементов, непрочно связанных в структуре, но при наличии арагонитовых раковин и при хорошей сохранности (без проявления диагенеза) они не меняют свою структуру. В этом мы видим особенности повышенной аккумуляции урана в раковинах дидакн. Мы считаем, что повышенные концентрации тория связаны с выносом на поверхность этого радионуклида с пластовыми водами. Высокое содержание тория в каспийских моллюсках при невысоких средних концентрациях в морской воде (учитывая, что в водных растворах соединения тория неустойчивы) может свидетельствовать об обитании вблизи разломов или в местах нефтедобычи, где наблюдается выход пластовых вод с солями тория.

ВЫВОДЫ

1. Аккумуляция ^{238}U и ^{232}Th в структуре раковинного вещества *Bivalvia* происходит на протяжении всей жизни, а так же после их гибели. На биохимическое прижизненное накопление ^{238}U в большей степени оказывает влияние фактор U/Sорг.

2. Накопление ^{238}U и ^{232}Th варьирует в пределах вида в зависимости от минерализации воды, химических свойств радионуклидов и стадии развития гидробионта: у молодых моллюсков в раковинах отмечено повышенное содержание ^{238}U и снижение его накопления в старости.

3. Выявлено, что биогенными факторами повышенного накопления ^{238}U у живых особей являются: арагонитовая структура раковин каспийских моллюсков рода *Didacna*, образующая с этим радионуклидом устойчивые соединения и их видоспецифичность.

4. Обнаружено повышенное содержание ^{232}Th в моллюсках, что указывает на высокую миграционную способность этого радионуклида в биотопе.

5. Данные по аккумуляции ^{238}U и ^{232}Th в наружном скелете *Bivalvia*, живущих вблизи участ-

ков добычи нефти, могут использоваться в мониторинге окружающей среды.

Благодарности: авторы выражают искреннюю благодарность академику РАЕН доктору географических наук Чепалыге А.Л. за консультации в период проведенных экспедиционных исследований и предоставленные коллекции моллюсков Северного Каспия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айтеков М.-П.Б. Об условиях сохранения экологического равновесия на газонефтяных месторождениях // Аридные экосистемы. Москва. 2017. Том. 23. № 2(71). С. 42-46. DOI: 10.1134/S2079096117020020
2. Батулин Г.Н. Уран в современном морском осадконакоплении. М.: Атомиздат, 1975. 152 с.
3. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра. 1982. 208 с.
4. Tatsumoto M., Goldberg F. Same aspect of the marine geochemistry of uranium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1959. vol. 17, No. 3-4. P. 201-208.
5. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 137 с.
6. Синтюрина А.В., Бигалиев А.Б. Особенности аккумуляции радионуклидов гидробионтами и обитателей прибрежной зоны Северо-Каспийского региона // Вестник КазНУ, серия экологическая. № 1 (24). 2009. С. 97-101.
7. Скарлато О.А. Двустворчатые моллюски умеренных широт западной части Тихого океана. Л.: Наука, 1981. 480 с.
8. Попов Д.К., Поницарова Т.М. Методические рекомендации по определению валового урана и тория в породах, почвах и золе растений. Л.: Институт радиационной гигиены и санитарии Минздрава РФ, 1981. 15 с.
9. Мацапулин В.У., Тулышева Е.В., Хлопкова М.В. О геологических условиях формирования песчаной горы Сарыкум и геохимических особенностях ее карбонатных отложений // Аридные экосистемы. Москва, 2013. Т. 19. №. 1(54). С. 19-27. DOI: 10.1134/S2079096113010113
10. Кузнецов Ю.В. Радиохронология океана. М.: Атомиздат, 1976. 279 с.

ACCUMULATION OF RADIONUCLIDES IN THE CASPIAN BIVALVES

© 2019 M.V. Khlopkova, T.A. Asvarova

Caspian Institute of Biological Resources of Dagestan Scientific Center of RAS

Due to the increase in oil production, there is an increased accumulation of natural radionuclides in molluscs, brought to the surface with formation waters when drilling wells. It is established that the accumulation of radionuclides in mollusks occurs both during life and after their death. In the process of work the features of accumulation were revealed and the coefficients of biological accumulation (KBA) of ^{238}U and ^{232}Th in the shells of bivalves of the Caspian sea were determined. The content of ^{238}U и ^{232}Th was determined by radiochemical method using ion exchange columns with anionite EDE-10P and subsequent colorimetry with arsenazo III on the photoelectric colorimeter KFK-2MP. The biological accumulation rate of uranium ranges from 10 to 78. The variability of uranium concentrations in shells depends on the individual characteristics of the mollusks, their age and the nature of the soil. KBA thorium in the shells of molluscs of the Caspian from 76 to 626, the concentration of thorium in the shells depends on torinosette food material. The unique structure of the crystal lattice of aragonite shells forms stable compounds with ^{238}U , which is one of the factors of increased accumulation of this radionuclide in *Didacna*. Our results on uranium content in mollusk shells are consistent with the concept of primary biochemical accumulation of ^{238}U in the organic matter of living organisms. Data on the accumulation of ^{238}U and ^{232}Th in the external skeleton of *Bivalvia* living near oil production sites can be used in monitoring.

Keywords: accumulation ^{238}U и ^{232}Th , Caspian sea, aragonite structure of shells, *Didacna Eichw.*, oil production.