

Литература

Анисимов А. Ю., Анисимова С. А., Титоренко Т. Н. Палеонтология докембрия. Фитоли-
ты (строматолиты и микрофитолиды). Иркутск: Иркутский университет, 2012. 118 с.

Лысенко В. И. Перспективы поиска месторождений нефти и газа в юго-западном Крыму
по результатам изучения палеодегазации неогена и геологии региона // *Пространство и время*.
2014. № 2 (16). С. 234–244.

Шнюков Е. Ф., Коболев В. П., Пасынков А. А. Газовый вулканизм Черного моря. Киев:
Логос, 2013. 283 с.

Burne R. V., Moore L. S. Mikrobiolites: Organosedimentary deposits of bentic microbial
communities // *Palaios*. 1987. Vol. 2. P. 241–254.

О. П. Шиловский^{1, 2}, В. В. Масленников³

¹ – *Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, г. Казань*

² – *Музей естественной истории Татарстана, г. Казань
nau@hotmail.ru*

³ – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс*

Псевдоморфозы пирита по органическим остаткам из среднеюрских отложений Республики Татарстан

Введение. Образование псевдоморфоз пирита по органическим остаткам явля-
ется одной из наиболее распространенных форм биогенной минерализации в осадоч-
ных породах. Несмотря на единый биохимический механизм процесса, в основе
которого лежит биохимический жизненный цикл сульфат-редуцирующих бактерий,
минерализация различных форм органических остатков протекает с образованием
непохожих друг на друга морфологических типов пиритовых агрегатов [Шиловский,
Королев, 2012]. Для определения влияния структурно-генетических особенностей
органических остатков на процессы сульфидизации, изучены пиритизированные
фрагменты пластинчатожаберного моллюска, раковины аммонита и роств белемнита.
Образцы были собраны на небольшой площади (100 м²) на правом берегу р. Волги у
с. Большие Тарханы (Республика Татарстан), где вскрываются терригенные средне-
юрские отложения. Здесь, среди пород терригенно-глинистого комплекса, установлено
колчеданное рудопроявление, прослеживаемое на протяжении 5 км по простиранию
рудолокализирующих пород [Николаева и др., 2014].

Методика исследований. Материал исследован оптико-микроскопическим и
рентгенофазовым (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3) методами. Наиболее пред-
ставительные органические остатки изучены на растровом электронном микроскопе
РЭММА-202М, оснащенный энергодисперсионным анализатором. Для количествен-
ного определения содержаний элементов-примесей в пирите был применен ЛА-ИСП-
МС анализ (Тасманийский университет, г. Хобарт).

Результаты исследований. Изученные отложения представлены мелководно-
морским глинисто-терригенным комплексом, в составе которого преобладают зеле-
новато-серые известковистые глины с маломощными (до 1 м) прослойками алевро-
литов и песчаников со знаками волновой ряби. Участками среди глинистых пород
залегают небольшие по протяженности (до 30 м) линзы оолитовых известняков.

Белемниты объединяют ростры белемнитов, по которым развивается аутигенный пирит. Большая часть пиритизированных остатков головоногих в обнажениях не обладает исходным биоморфным обликом. Внешние стенки стяжений характеризуются пупырчатым строением, за счет наличия на них полусферических наростов пирита высотой до 0.3 см. На срезах видно, что ростр имеет концентрически-зональное строение – кольца роста, формирующиеся по мере роста раковины моллюска.

Несмотря на преобладающую известковую основу, все скелетные фрагменты морских животных содержат некоторое количество белкового вещества – конхиолина [Кизильштейн, 2003], который может быть использован бактериями для поддержания своей популяции. В отличие от мягких частей моллюсков, это вещество в силу своей биохимической устойчивости разлагается медленно, благодаря чему может долгое время поддерживать жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий.

Для извлечения конхиолина сульфатредукторы проникали в межзерновое пространство кристаллов кальцита и арагонита, слагающих раковины белемнитов (рис. 1). Практически повсеместно в рострах фиксируются нитевидные пиритовые вроски, разделяющие шестоватые кристаллы кальцита. Соединяясь между собой, вроски образуют радиально-лучистую сетку, которая пронизывает внутреннюю структуру белемнита. Расщепление конхиолина сопровождается образованием сероводорода и уксусной кислоты, которая далее разлагается с выделением CO_2 и H^+ [Болотина и др., 1986]. При этом происходит снижение *pH* раствора в локальной области. Отсутствие защитной органической пленки делает карбонаты неустойчивыми в кислой среде, в результате чего кальцитовые и арагонитовые кристаллы раковин и ростров моллюсков начинают растворяться. Диффузионный подток ионов Fe при наличии сероводорода обеспечивал последовательный рост пиритовых агрегатов, заполняющих освободившееся от карбонатов пространство.

Двустворчатые моллюски представлены пиритовыми псевдоморфозами по фрагментам створок *Astarte sp.* Раковины пластинчатожаберных моллюсков имеют менее плотное сложение. Основными элементами их структуры являются маленькие призмы кальцита или арагонита, ориентированные перпендикулярно поверхности раковин и образующие внешний и внутренний призматические слои [Королев и др., 2010]. Призмы имеют блочное строение, прямые параллельные стенки, пяти- и шестиугольное сечение, отделены друг от друга конхиолиновой пленкой [Сребродольский, 1983].

Пиритизированная пелеципода сложена следующими разновидностями пирита: 1) субгедральным конкреционным зернистым (оболочка); 2) ламинарным микрозернистым и сажистым (верхний слой раковины); 3) поперечно-шестоватым по карбонатной раковине; 4) крустификационным субгедральным и ангедральным крупнозернистым; 5) псевдоморфным по поздним игольчатым кристаллам арагонита или марказита. Как показали результаты ЛА-ИСП-МС анализа, пирит пелециподы характеризуется крайне низкими содержаниями большинства элементов-примесей, что существенно отличает его от других пиритовых конкреций и конкреций-диффузеров, часто встречаемых в этих отложениях. В отличие от других разновидностей пирита, в ламинарном пирите верхнего слоя раковины и в поперечно-шестоватом пирите по карбонатной раковине наблюдаются высокие содержания (г/т) Co (до 214), Ni (до 985) и Mo (до 279).

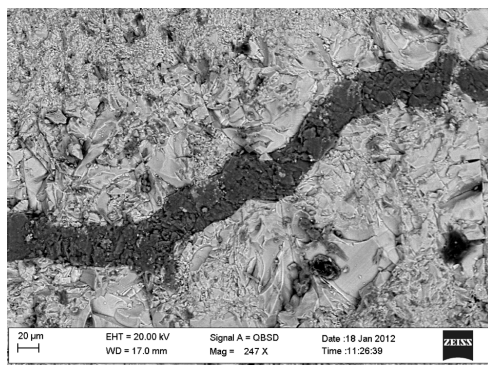


Рис. 1. Межзерновое пространство кристаллов кальцита и арагонита, заполненное пиритом. СЭМ-фото.

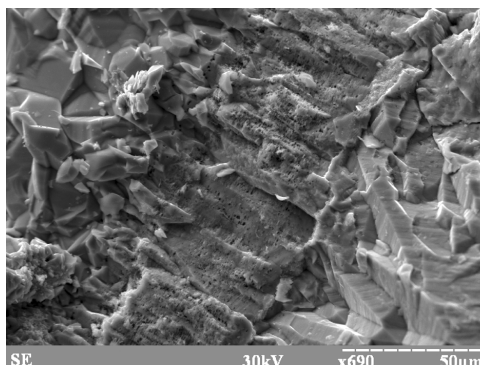


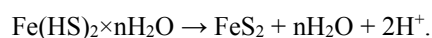
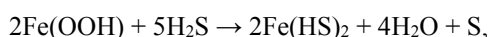
Рис. 2. Фотография поперечного скола внутренней перегородки раковины аммонитов, замещенная агрегатами пирита. СЭМ-фото.

Аммониты. Раковины аммонитов состоят из двух слоев: наружного пластинчатого и внутреннего призматического (рис. 2). Более ажурная структура раковин аммонитов, по сравнению с раковинами двустворчатых моллюсков, делает их весьма неустойчивыми к биохимическим воздействиям. Образование псевдоморфоз пирита по известковым стенкам внешнего скелета и внутренних перегородок аммонитов происходило с полным наследованием их структурных анатомических особенностей.

Пиритовые агрегаты также заполняют полости воздушных камер раковин головоногих моллюсков. В псевдоморфозе пирита по раковине аммонита выявлены следующие разновидности пирита: 1) сажистый; 2) фрамбоидальный; 3) крустификационный (в полостях). По результатам ЛА-ИСП-МС анализа, сажистая и фрамбоидальная разновидности пирита обогащены (г/т) Ni (до 846), As (до 616) и Mo (до 27).

Заключение. Судя по зеленовато-серой окраске терригенной толщи, в этот период на дне Среднерусского палеоморя преобладал восстановительный редокс-потенциал. Большое количество скелетных остатков кокколитофоридов указывает на то, что причиной этого являлось интенсивное поступление легко разлагающихся мягких тканей отмершего зоопланктона. Отсутствие следов взмучивания и тонкая горизонтальная слоистость свидетельствуют о существовании в рассматриваемой части водоема спокойных гидродинамических условий, не способствующих активному газообмену водной толщи. В результате дефицита кислорода, вызванного разложением органики, малоподвижными условиями среды и деятельностью сероводородных сипов на протяжении длительного периода, в придонной части Среднерусского палеоморя сформировалась аноксидная геохимическая обстановка, современным аналогом которой являются области сероводородного заражения на дне Черного моря [Николаева и др., 2014]. Такая обстановка весьма благоприятствовала развитию хемотрофных микробных сообществ. Присутствие в морской воде сульфат-ионов обуславливало доминирование сообществ бактерий с трофическим циклом сернистых соединений. Их основу составляли сульфатредукторы, способные использовать ограниченное число простых соединений (лактат, ацетат, H_2). В процессе своей жизнедеятельности сульфатредуцирующие бактерии выделяли CO_2 и H_2S , которые в дальнейшем принимали участие в фоссилизации и аутигенном минералообразовании.

Устойчивая анокисическая обстановка способствовала восстановлению гидроксидов Fe^{3+} , которые всегда присутствуют в адсорбированном виде на поверхности глинистых частиц. При взаимодействии с H_2S восстановленное железо связывалось в коллоидные агрегаты гидротроилита ($\text{Fe}(\text{HS})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$), со временем переходящие в пирит, реже марказит:



Одновременно протекал конкурирующий процесс биохомогенного синтеза сульфидного железа на поверхности слизистой оболочки бактерий, входящих в сообщество цианобионтов. Судя по многочисленным находкам фрамбоидальных пиритовых агрегатов, в донном илистом осадке существовала весьма высокая микробиологическая активность, которая обусловила преимущественно биогенное осаждение пирита. Следы гидротроилита в виде черных пленок слабо окристаллизованного пирита встречаются заметно реже.

Таким образом, период формирования среднеюрских глинистых отложений характеризовался интенсивным диагенетическим перераспределением железа в условиях сероводородного заражения донного илистого осадка Среднерусского палеоморя. В этих условиях происходила пиритизация скелетных фрагментов морских животных. Образование псевдоморфоз пирита по органическим остаткам протекало по двум взаимодополняющим механизмам минерализации: биогенному (с участием микробиальных колоний) и хомогенному (путем синтеза сульфидов железа из растворов). Минеральный состав скелетных структур органических остатков оказывал влияние на доминирование биогенного или хомогенного механизма пиритизации биопустот. При одинаковых условиях среды на интенсивность пиритизации органических остатков оказывали влияние структурно-анатомические особенности их строения. Состав и структурные особенности аутигенной минерализации камеры раковин определяются характером диффузионного обмена между кристаллизационным раствором, заполняющим биопустоты органических остатков, и окружающей средой илистого осадка.

Структурные особенности пиритовых агрегатов, замещающих органические остатки, указывают на сложный, многостадийный процесс их образования под влиянием биогенных и хомогенных факторов. При равнозначных условиях среды, пиритовые агрегаты отличаются как морфологией, отражающей анатомические особенности строения органических остатков, так и по содержанию элементов-примесей.

Литература

Болотина И. Н., Воронкевич С. Д., Максимович Н. Г. О возможности техногенных биогеохимических явлений при силикатизации гипсоносных пород // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 1986. № 4. С. 49–53.

Кизильштейн Л. Я. Как возникают окаменелости // Химия и жизнь. 2003. № 3. С. 30–35.

Королев Э. А., Шиловский О. П., Бариева Э. Р., Нуждин Е. В., Николаева В. М., Хамадиев Р. И. Влияние структурно-генетических особенностей различных видов органических остатков на характер образования аутигенных пиритовых агрегатов в верхнеюрских отложениях // Ученые записки Казанского Университета. Серия: естественные науки. 2010. С. 192–207.

Николаева В. М., Шиловский О. П., Королев Э. А. Морфологические особенности пиритовых конкреций среднеюрских отложений Среднеюрского моря как отражение просачиваний сероводородных флюидов // *Металлогения древних и современных океанов–2014. Двадцать лет на передовых рубежах геологии месторождений полезных ископаемых*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 76–78.

Сребродольский Б. И. Биологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1983. 100 с.

Шиловский О. П., Королев Э. А. Особенности образования аутигенных пиритовых агрегатов по раковинам головоногих моллюсков из среднеюрских отложений Республики Татарстан // *Мат. сов. «Современные проблемы изучения головоногих моллюсков. Морфология, систематика, эволюция, экология и биостратиграфия»*. М.: ПИН РАН, 2012. С. 88–90.

Д. В. Киселева¹, О. П. Шиловский^{2,3}, Е. С. Шагалов¹, А. Д. Рянская¹

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург*

kiseleva@igg.uran.ru

² – *Музей естественной истории Татарстана, г. Казань*

³ – *Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*

Особенности состава и структуры пермских тетрапод Котельничского местонахождения (р. Вятка) и их изменения при фоссилизации как основа для палеоэкологических реконструкций

Введение. Свежие костные ткани позвоночных содержат РЗЭ, а также другие редкие и рассеянные элементы, как правило, в следовых концентрациях. После захоронения ткани подвергаются воздействию окружающей среды, что приводит к их преобразованию, включающему накопление РЗЭ и других микроэлементов [Tuetan, Tuross, 2002]. Содержание примесей в ископаемой костной ткани отражают химические условия первичной осадочной (раннедиагенетической) среды захоронения и может быть использовано при палеорекострукциях. Недавние исследования показали, что на протяжении достаточно длительного по геологическим меркам времени происходят значительные обменные процессы между ископаемым биоапатитом и поздне-диагенетическими флюидами [Kocsis et al., 2016; Kowal-Linka et al., 2014]. Поэтому при проведении палеоэкологических реконструкций должна учитываться эволюция РЗЭ и других примесных элементов в системе, которая могла быть незамкнутой в течение длительного времени.

Котельничское местонахождение позвоночных (р. Вятка, район г. Котельнич, Кировская обл.) – одно из богатейших для пермского периода и характеризующихся отличной сохранностью окаменелых останков. Уникальная сохранность скелетов пермских тетрапод объясняется особенностями захоронения в илистой анаэробной среде, аналогичной современным болотам. Отложения, вмещающие захоронения крупных парарептилий и зверообразных рептилий, относятся к ванюшонковской пачке верхней части татарского яруса – наиболее позднего подразделения отложений пермской системы Русской плиты.

Несмотря на многочисленные публикации, посвященные материаловедческим исследованиям костных и зубных остатков динозавров мелового и юрского периодов (например, [Elorza et al., 1999; Piga et al., 2011; Kowal-Linka et al., 2014]), практически