

УДК 550.72

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ  
НА ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ АУТИГЕННЫХ ПИРИТОВЫХ  
АГРЕГАТОВ В ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

*Э.А. Королёв, О.П. Шиловский, Э.Р. Бариева, Е.В. Нуждин,  
В.М. Николаева, Р.И. Хамадиев*

**Аннотация**

Изучен процесс образования аутигенного пирита по различным органическим остаткам. Установлена определяющая роль структурно-анатомического строения и минерального состава скелетных форм морских животных в процессе их пиритизации. Выявлены морфологические признаки, соответствующие биогенным и хемогенным пиритовым образованиям. Рассмотрены механизмы биогенной пиритизации.

**Ключевые слова:** верхнеюрские отложения, биогенный пирит, хемогенный пирит, белемниты, аммониты, двустворчатые моллюски.

Живые организмы оказывают существенное влияние на процессы аутигенного минералообразования, что обусловлено, с одной стороны, их способностью менять вокруг себя геохимические параметры среды [1, 2], с другой – фиксировать в клеточных тканях определенные группы рассеянных химических элементов [3]. Одной из наиболее распространенных форм биогенной минерализации в осадочных породах является процесс пиритизации органических остатков. В его основе лежит биохимический жизненный цикл сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих сульфат-ионы до сероводорода. Последний при наличии в среде свободных ионов железа и образует пирит. Однако, несмотря на единый биохимический механизм процесса, минерализация различных форм органических остатков протекает с образованием не похожих друг на друга морфологических типов пиритовых агрегатов. По-видимому, на ход пиритизации сильное влияние оказывают и структурные особенности самих фоссилирующихся фрагментов животных.

Чтобы подтвердить вышесказанное, было проведено детальное изучение пиритовых агрегатов, развивающихся по различным структурно-генетическим видам органических остатков. В качестве объектов исследования выступали пиритизированные ростры белемнитов, раковины аммонитов и двустворок, колонии цианобионтов. Все образцы были собраны с небольшого участка (100 м<sup>2</sup>) обнажения правого берега р. Волги у села Большие Тарханы, где вскрываются терригенные верхнеюрские отложения, относящиеся к нерасчлененному оксфордскому ярусу. Скуденность различных видов органических остатков

на относительно небольшом участке в пределах одного стратиграфического подразделения и литологического типа породы позволяет считать, что исходные предпосылки для их фоссилизации были одинаковы. Поэтому все структурные и морфологические особенности развивающихся по ним пиритовых агрегатов могут быть обусловлены только строением самих остатков и тем, насколько они приемлемы в качестве питательного субстрата для микроорганизмов.

Методика исследования включала в себя продольную распиловку образцов с последующей приполировкой поверхности спила и травлением полированной поверхности в 25%-ной азотной кислоте. Последняя операция позволяла более четко выявлять границы между пиритовыми зёрнами, их внешний облик и особенности поверхностных ростовых дефектов на гранях относительно крупных кристаллов. Подготовленные таким образом поверхности образцов изучались с помощью бинокля, оснащенного фотопроставкой. Часть образцов была исследована на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в целях определения их фазового состава и среднего размера блоков в субструктуре пиритовых кристаллов. Наиболее представительные в своей видовой группе пиритизированные органические остатки изучались на растровом электронном микроскопе (РЭММА-202М), оснащённом энергодисперсионным анализатором, что позволяло получать информацию и о структурных особенностях объектов, и об их составе.

### Результаты исследования

Вся собранная коллекция по видовому составу пиритизированных органических остатков была разделена на несколько групп, в каждой из которых проводилось ранжирование образцов по степени их замещения сульфидами железа. Это позволяло проследить особенности процесса минерализации фрагментов животных каждой генетической группы.

**Группа белемнитов** объединяет различные по видовой принадлежности ростры белемнитов, по которым развивается аутигенный пирит. Большая часть пиритизированных остатков головоногих в обнажениях не обладает своим исходным биоморфным обликом. Они выглядят как стяжения вытянутой цилиндрической формы с закругленными торцами. Их длина может достигать 10.0 см при диаметре 1.0–3.0 см. Внешние стенки стяжений характеризуются пупырчатым строением, за счет наличия на них полусферических наростов высотой до 0.3 см. На срезах видно, что стяжения имеют концентрически-зональное строение за счет последовательного нарастания друг на друга различных по мощности пиритовых слоев (рис. 1). От внутреннего пиритового слоя, непосредственно обволакивающего ростры белемнитов, внутрь органических остатков внедряются нитевидные отростки. Внедрение дисульфидов железа осуществляется вдоль границ шестоватых кальцитовых зерен, слагающих ростры. В результате избирательного распространения пиритовых агрегатов внутри органических остатков образуется радиально-лучистая сетчатая текстура.

**Группа аммонитов.** В эту группу выделены цельные раковины аммонитов и их фрагменты, замещенные пиритом. В большинстве своем замещение коснулось не только твердого остова раковин, но и внутренних полостей их воздушных камер. Пиритизация известковых стенок внешнего скелета аммонитов шла с полным наследованием их структурных анатомических особенностей. На срезах

видно, что периферийные слои раковин, ранее состоящие из шестоватых арагонитовых кристаллов [4], замещены шестовато-игольчатыми кристаллами пирита с полным наследованием ориентировки первичных карбонатных зерен. Процесс фоссилизации был настолько избирательным, что на поверхности раковин аммонитов сохранилась сутурная линия, а во внутренних перегородках – септы (рис. 2). В некоторых случаях пиритизация, заместив первичный карбонатный скелет головоногих, практически не коснулась внутреннего перламутрового слоя раковин, оберегающего тело моллюска при его жизни. В результате при разрушении фоссилизированных стенок аммонитов остается пиритовое ядро-слепок, частично покрытое органической перламутровой оболочкой.

Не менее интересно строение пиритовых агрегатов, заполняющих полости воздушных камер раковин головоногих моллюсков. На продольных сколах и срезах зооморфоз отчетливо прослеживается структурная зональность пиритовых образований, развивающихся во внутриформенных пустотах (рис. 3, а). Непосредственно на внутренних стенках камер, выполняющих функцию кристаллизационной подложки, нарастают сферолитовые агрегаты, состоящие из шестовато-игольчатых пиритовых кристаллов, радиально разрастающихся во все стороны от общего центра (рис. 3, б). По мере удаления от центров кристаллизации одни пиритовые индивиды постепенно утолщаются, другие, зажатые соседними кристаллами, приостанавливают свой рост. Срастаясь друг с другом, сферолиты образуют сплошной слой мощностью до 2.5 мм с бугристой поверхностью, который является основанием пиритовой друзы. Выступающие на поверхности агрегатов трехгранные пирамидки создавали предпосылки для роста следующей генерации пиритовых кристаллов.

Следующий слой сложен более крупными индивидами, у которых хорошо развиты грани  $\{100\}$ . Условия стесненного роста определили преимущественное развитие кристаллов по направлению к центральным частям полостей камер раковин, сформировав у них столбчатый и клиновидный облик (рис. 3, в). Последний обусловлен последовательным разрастанием боковых граней пиритов по мере удаления вершины кристаллов от центров их кристаллизации. В отличие от индивидов, слагающих сферолитовые агрегаты, у них хорошо фиксируются зоны роста, ориентированные перпендикулярно оси удлинения. Вершины кристаллов, представленные гранью куба  $\{100\}$ , образуют относительно выравненную поверхность слоя, являясь подложкой для агрегатов последующей генерации.

**Группа двустворок** представлена пиритовыми псевдоморфозами по фрагментам створок *Astarte*. Часто вокруг фоссилизированных раковин формируется плотная, однородная по структуре оторочка из бисульфида железа, которая полностью скрывает исходный биоморфный облик органических остатков. Лишь на срезах после травления азотной кислотой проявляются анатомические структурные элементы створок пластинчатожаберных моллюсков. При этом весьма отчетливо выражается внутреннее трехслойное строение раковин (рис. 4, а). Внешние призматические слои створок раковин, как правило, выполнены удлиненными кристаллами пирита. Все индивиды находятся в параллельном срастании друг с другом и ориентированы таким образом, что их оси удлинения расположены перпендикулярно к плоскости внутреннего слоя раковины. Пиритовые кристаллы внутреннего (пластинчатого) слоя имеют пластинчатый облик,



Рис. 1. Фото пиритизированных органических остатков: *а)* поперечный срез ростра белемнита; *б)* продольный срез ростра

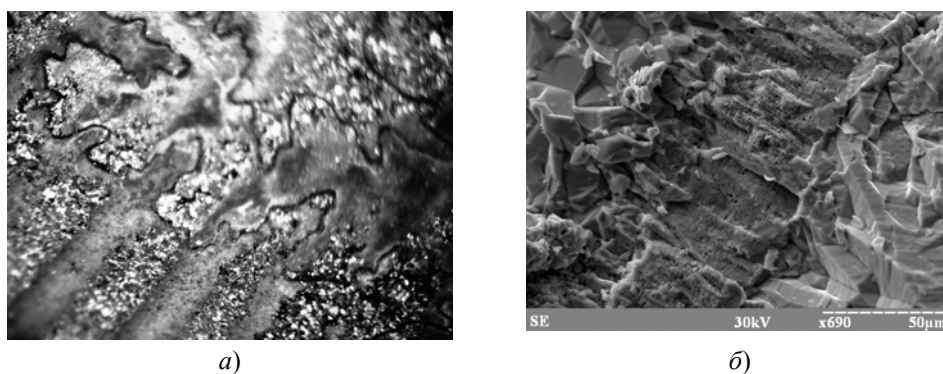


Рис. 2. Фото раковин аммонитов, замещенных пиритовыми агрегатами: *а)* фрагмент внешней поверхности раковины с сохранившейся суртурной линией; *б)* пиритизированная внутренняя перегородка раковины (поперечный срез)

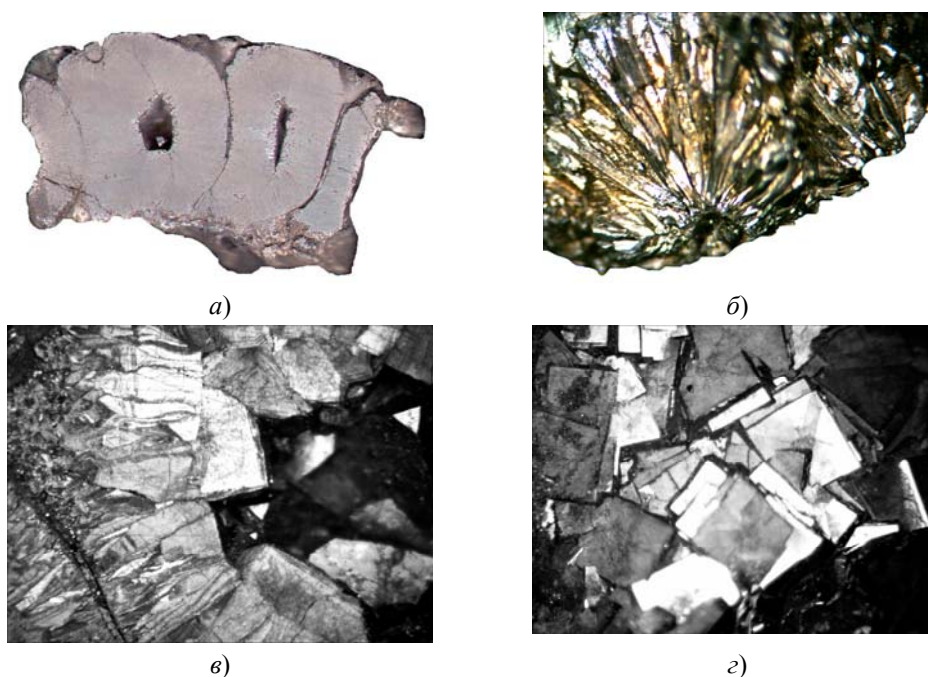


Рис. 3. Фото продольного спила раковины аммонита (*а)* и его фрагментов: *б)* пиритовые сферолиты, выполняющие периферию воздушной камеры; *в)* шестоватые кристаллы пирита, переходящие в кубические; *г)* кубические кристаллы, выполняющие центральную часть полости раковины

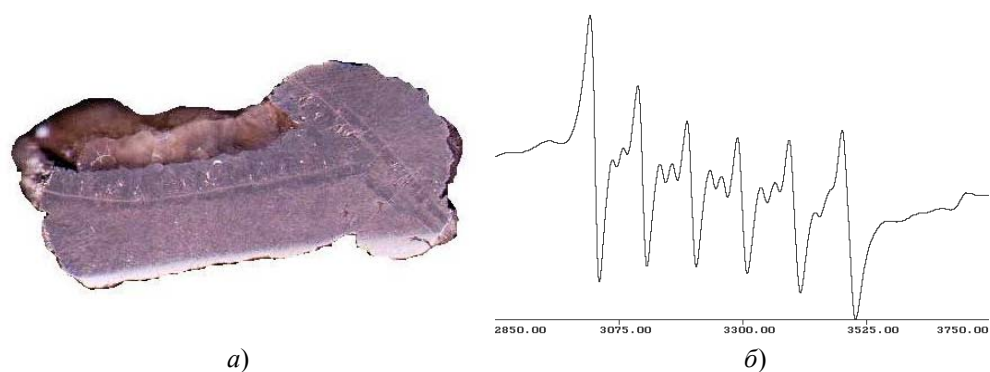


Рис. 4. Фото пиритизированной раковины двустворчатого моллюска, полость которой выполнена аутигенным кальцитом (а). Рядом приведены характеристические ЭПР-спектры кальцитовых кристаллов в диапазоне (б)

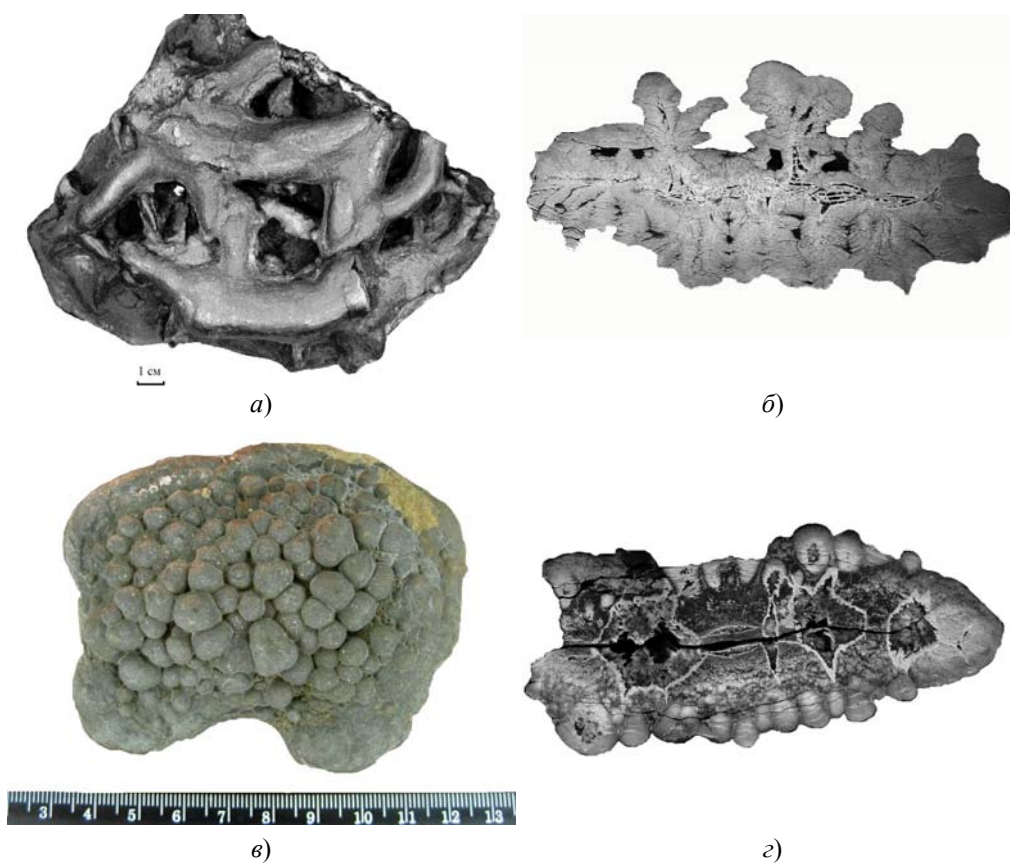


Рис. 5. Фото строматолитов: а) поверхность пластового бентосного мата; б) боковой спил строматолитовой колонии; в) поверхность матов выросших на плавающий субстрат; г) боковой спил колонии



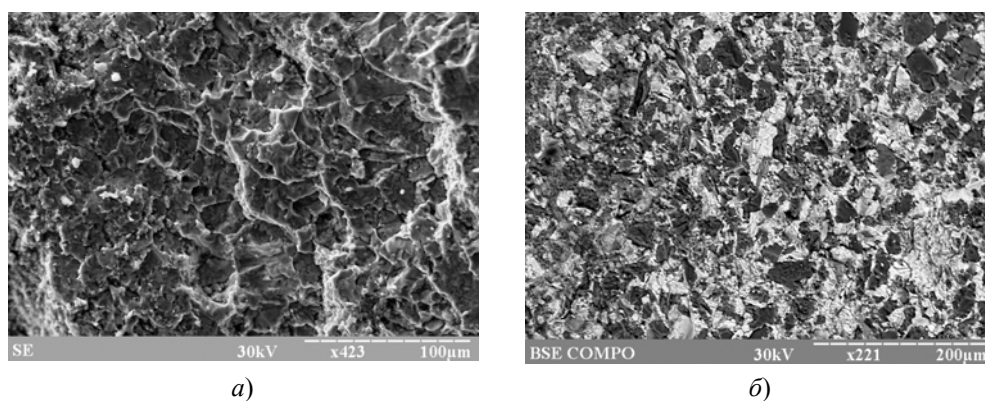


Рис. 6. Фото скола пиритизированного строматолита: *а)* пиритовые пластинки, нарастающие друг на друга; *б)* кальцитовые кристаллы темного цвета в светлой пиритовой массе (съемка в режиме композиционного контраста)

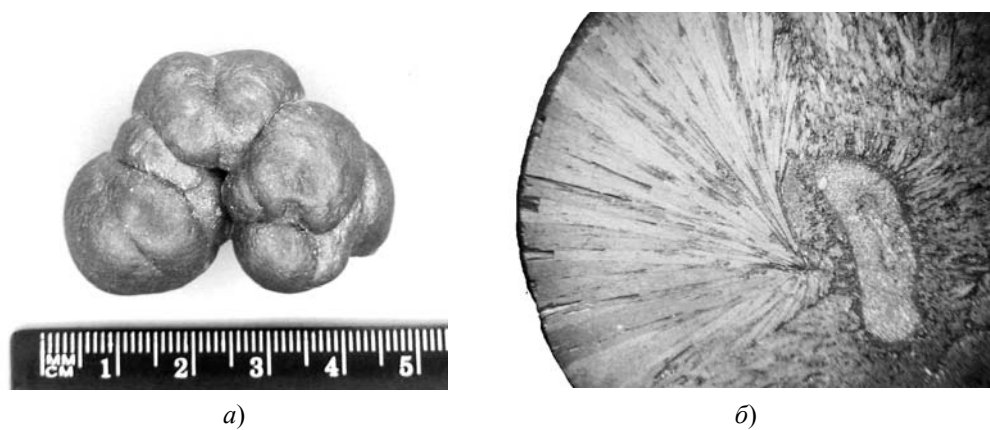


Рис. 7. Фото внешнего облика (*а)* и внутреннего (*б)*) строения сферолитовых агрегатов в отраженном свете

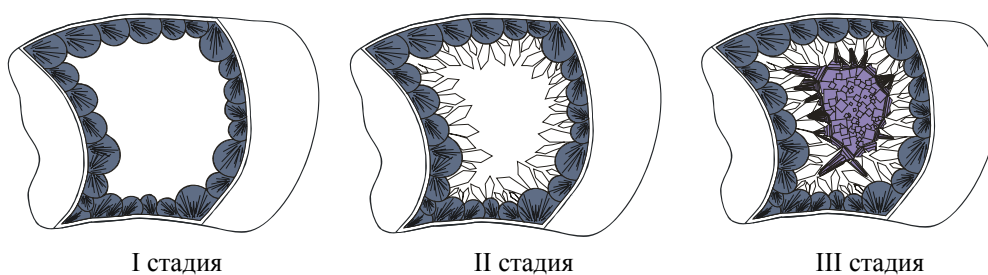


Рис. 8. Стадийность процесса заполнения воздушных камер раковин аммонитов (пояснения в тексте)

их наиболее развитая плоскость  $\{100\}$  параллельна границам створок раковин и перпендикулярна пиритам внешнего и внутреннего слоя. У всех двустворок внутренняя полость раковины, где располагается тело моллюска, как правило, не заполняется пиритовой минерализацией. Лишь стенки полостей инкрустированы вершинами трехгранных пирамидок, венчающими удлиненные кристаллы пирита внутреннего слоя створок раковин. Полости камер частично выполнены агрегатами аутигенного кальцита. Их исследование методом электронного парамагнитного резонанса показало, что все кальцитовые зерна характеризуются лишь наличием примесных ионов  $Mn^{2+}$ , других структурных дефектов не обнаружено (рис. 4, б).

**Группа цианобионтов.** Эта группа представлена строматолитовыми постройками и микробиальными колониями сферической формы, срастающимися в конкреционные агрегаты.

Обнаруженные строматолиты относятся к стелящимся матам, ветвящимся и неветвящимся столбчатым разностям по классификации [5]. В одних случаях столбчатые колонии образовывали многослойные маты, стелящиеся по дну, в других – нарастали на плавающем субстрате, служившим им основанием. Первые сформировали в верхнеюрских отложениях уплощенные постройки диаметром 20.0–30.0 см при высоте 5.0–10.0 см, характеризующиеся рельефной поверхностью, вторые – бугорчатые наросты высотой до 1.0 см на поверхности подложки (рис. 5, а, в). На боковых срезах строматолитов видно, что постройки сложены многочисленными мелкими конусовидными образованиями, срастающимися друг с другом (рис. 5, б, г). В пределах каждого конуса хорошо обособляются микрослойки темной и светлой окраски, отражающие этапы циклического развития микробных сообществ в процессе формирования биогенных построек.

Строматолиты большей частью выполнены пиритовой минерализацией, заместившей первичный карбонатный остов цианобионтов. Исследования сколов образцов с помощью электронной микроскопии показали, что аутигенный пирит образует пластинчатые индивиды, которые, наслаиваясь друг на друга, послойно замещают исходные карбонатные слойки, создавая чешуйчатую структуру агрегата (рис. 6, а). В пиритовой массе фиксируются кальцитовые зерна, являющиеся реликтами известковой постройки (рис. 6, б).

Микробиальные колонии сферической формы встречаются реже. Обычно они образуют уплощенные агрегаты, состоящие из сросшихся между собой сферолитовых конкреций размером до 1.0 см (рис. 7, а). В строение сферолитов хорошо выделяются две зоны, сложенные пиритами двух генераций. Пирит I генерации представлен тонкозернистыми кристалликами, выполняющими центральное ядро конкреций сфероидной или эллипсоидной формы (рис. 7, б). Своеобразная морфология, строение и особенности минерального выполнения ядер позволяют считать их остатками колоний цианобионтов, заместившихся раннедиагенетическим пиритом. Пирит II генерации выполняет периферию конкреций, образуя их внешнюю оболочку, состоящую из игольчатых и шестоватых кристаллов, радиально расходящихся от центрального ядра. Минеральные индивиды, слагающие радиально-лучистые агрегаты, в большинстве своем характеризуются клиновидным обликом, который обусловлен сужением кристаллов в нижней или верхней частях. Некоторые из них имеют следы ростовых деформаций в виде

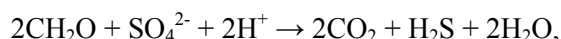
расщепления. Вершины пиритовых кристаллов оканчиваются гранью {100}, которая формирует внешнюю поверхность конкреционных образований.

### Обсуждение

Приведенный выше анализ особенностей фоссилизации различных по структурно-генетическим признакам органических остатков показывает существенные отличия в характере их пиритизации. С одной стороны, это обусловлено своеобразием анатомического строения скелетных тканей и продуктов жизнедеятельности морских организмов, с другой – доминированием различных механизмов их минерализации.

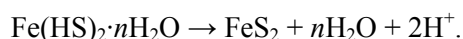
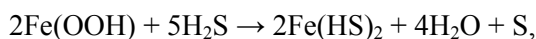
Перед дальнейшим рассмотрением процессов аутигенной пиритизации органических остатков коротко поясним специфику геохимических условий, сформировавшихся на тот момент в донных глинистых отложениях оксфорд-кимериджского века. Судя по зеленовато-серой окраске терригенной толщи, в этот период на дне Среднерусского 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, и малоподвижных условий среды на протяжении длительного периода в придонной части Среднерусского палеоморя сформировалась аноксидная геохимическая обстановка, современным аналогом которой является дно Черного моря.

Такая обстановка весьма благоприятствовала для развития 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 аутигенном минералообразовании. Схематично этот процесс можно представить следующим образом:



где  $CH_2O$  – символ органического углерода, более точно отражаемый уравнением Редфилда  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)_1$  [6].

Сложившаяся устойчивая аноксидная обстановка способствовала восстановлению гидроксидов трехвалентного железа, которые всегда присутствуют в адсорбированном виде на поверхности глинистых частичек. При взаимодействии с сероводородом восстановленное железо связывалось в коллоидные агрегаты гидротроилита  $(Fe(HS)_2 \cdot nH_2O)$ , со временем переходящие в пирит, реже марказит:





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

Таким образом, период формирования верхнеюрских глинистых отложений характеризовался интенсивным диагенетическим перераспределением железа в условиях сероводородного заражения донного илистого осадка Среднерусского палеоморя. В этих условиях и происходила пиритизация скелетных фрагментов морских животных и строматолитов.

Являясь островками твердого субстрата в условиях обводненного илистого дна, органические остатки с одной стороны служили своеобразными центрами кристаллизации для аутигенных минералов, с другой – основанием для многочисленных организмов обрастателей, прикрепляющихся к разнообразным предметам. Эпibiонты в аноксидных условиях, судя по аналогии с современными видами [7], представляли собой определенные группы бактериальных колоний с серным трофическим циклом. Накапливая в процессе жизнедеятельности элементарную серу, они создавали предпосылки для образования пиритовых корочек на поверхности органических остатков. Такие корочки мы наблюдаем вокруг ростров белемнитов, позвонков ихтиозавров и раковин двустворчатых моллюсков.

В пользу подобного механизма образования корочек обрастания указывают некоторые особенности их строения. Так, относительно равномерное развитие пиритовых агрегатов вокруг скелетных фрагментов морских животных свидетельствует о процессе их формирования в период существования вязкого, неуплотненного ила. В это время поровые растворы еще не настолько насыщены солями, чтобы из них самопроизвольно осаждался пирит. Даже при наличии подвижных ионов и комплексных соединений железа в восстановительной обстановке для этого необходимо создать локальную область с повышенным содержанием реакционно-способной серы. Именно это и делают организмы-обрастатели в пределах своих колоний. Без них сульфидное железо было бы рассеяно в породе, не образовав стяжений. Другой особенностью корочек является однородная микрзернистая структура, свидетельствующая об одновременном зарождении и росте пиритовых зерен в стесненных условиях, и низкая степень кристалличности кристаллов  $FeS_2$ . Последнее выражено в относительно невысоких значениях областей когерентного рассеяния (ОКР) пиритов, слагающих наросты на органических остатках (обр. 1–3) (табл. 1). Подобные структурные признаки обычно характерны для минералов, чье образование происходит из пересыщенных растворов, что в условиях открытой системы водонасыщенного ила достичь обычным путем не представляется возможным. Лишь в пределах микробиальных колоний сульфатредукторов может происходить осаждение полуморфного гидротроилита, который, со временем раскристаллизовываясь, даст однородные микрзернистые агрегаты, состоящие из плохо окристаллизованных пиритовых кристаллов.

Табл. 1

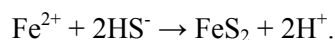
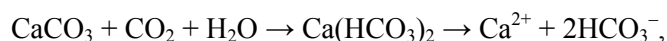
Средние размеры ОКР пиритовых кристаллов

№ обр.	Характеристика образца	Размер ОКР по [100], Å
1	Пиритовая корочка вокруг рostrа белемнита	408
2	Пиритовая корочка на позвонке ихтиозавра	410
3	Пиритовое стяжение вокруг раковин двустворки	406
4	Пирит шестоватый (пристенки камеры аммонита)	458
5	Пирит кубический (внутренняя часть камеры аммонита)	458
6	Пирит створки раковины двустворчатого моллюска	457
7	Пирит из сферолитовой оболочки коккоидных колоний	458

Следует отметить, что обрастатели использовали органические остатки не только в качестве твердой основы, но и в качестве источника питательного вещества. Несмотря на преобладающую известковую основу, все скелетные фрагменты морских животных содержат некоторое количество белкового вещества – конхиолина [8], который может быть использован бактериями для поддержания своей популяции. В скелетных тканях морских животных конхиолин выполняет функцию защитной пленки, обволакивающей с поверхности карбонатные зерна, предохраняя их от растворения. 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 стенки раковин или белемниты. В последних это проявлено особенно отчетливо. Практически повсеместно в рostrах фиксируются нитевидные пиритовые вростки, разделяющие шестоватые кристаллы кальцита. Соединяясь между собой, вростки образуют радиально-лучистую сеточку, которая пронизывает всю внутреннюю структуру белемнита. При этом всегда прослеживается их генетическая взаимосвязь с внешней пиритовой оболочкой. Таким образом начинается замещение органических остатков дисульфидами железа.

Расщепление конхиолина сопровождается образованием сероводорода и уксусной кислоты, которая далее разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}^+$  [9]. 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 рostrов моллюсков начинают растворяться. Диффузионный подток ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при наличии сероводорода обеспечивает последовательный рост пиритовых агрегатов, заполняющих освободившееся от карбонатов пространство. Весь ход процесса упрощенно можно представить следующими реакциями:



Поскольку замещение, лимитируясь диффузионными процессами, идет весьма длительное время, то пиритовые агрегаты успевают раскристаллизоваться в монозерна. Не исключено, что монозерна пирита образуются, когда кальцитовые или арагонитовые кристаллы еще не до конца растворились. В этом случае псевдоморфоза будет осуществляться путем последовательного продвижения нарастающих границ пиритового кристалла в сторону растворяющихся границ карбонатных зерен, замещая их от периферии к центру. Низкая скорость реакции будет способствовать последовательному увеличению степени структурного совершенства кристаллов  $\text{FeS}_2$  до определенной величины. Из табл. 1 видно, что практически все кристаллы пирита в направлении  $[100]$  достигают одного среднего размера ОКР, равного  $458 \text{ \AA}$ . По-видимому, в данных условиях это значение отвечает минимуму поверхностной энергии субкристаллических блоков в структуре минерала.

При одинаковых условиях окружающей кристаллизационной среды и общего для всех органических остатков биохимического механизма замещения исходных биоминералов на вторичный пирит интенсивность проявления процесса фоссилизации существенно зависит от внутренней структуры и вещественного состава скелетных тканей.

Ростры белемнитов характеризуются хорошо выраженной радиально-призматической **структурой**, в которой плотно прилегающие друг к другу шестоватые кристаллы кальцита, ориентированные перпендикулярно внешним стенкам раковин, образуют концентрические зоны роста. Подобное строение ростров обуславливает их высокую биохимическую устойчивость к внешним воздействиям, поэтому большая часть из них слабо подвержена процессам пиритизации. Корочки дисульфида железа лишь с поверхности облегают раковины, практически не затрагивая их внутреннюю структуру.

Раковины пластинчатожаберных моллюсков имеют менее плотное сложение. Основными элементами их структуры являются маленькие призмы кальцита или арагонита, ориентированные перпендикулярно поверхности раковин. Призмы имеют блочное строение, прямые параллельные стенки, пятишестиугольное сечение, отделены друг от друга конхиолиновой пленкой [10]. Подобное строение створок, с одной стороны, обуславливает более интенсивное проникновение в их структуру бактерий-деструкторов (большее количество конхиолиновых пленок увеличивает плотность зон внедрения на поверхности раковин), с другой – более высокую скорость замещения карбонатных биоминералов дисульфидами железа (меньшие размеры и блочное строение кальцита или арагонита делают их менее устойчивыми к замещению). Поэтому все обнаруженные фрагменты двустворок нацело замещены пиритом.

Раковины аммонитов состоят из двух слоев: наружного пластинчатого и внутреннего призматического [4]. Пластинчатый слой сложен параллельными друг другу пластинками арагонита, формирующими многослойный каркас сложной структуры, внутри которого проходят каналы диаметром около  $1 \text{ мкм}$ . Все пластинки ориентированы перпендикулярно к наружной поверхности стенки раковины. Под пластинчатым слоем находится призматическая зона слоистого строения, которая покрывает всю внутреннюю поверхность стенки. Элементы призмы в продольном сечении представляют собой столбчатые образования

высотой 100 мкм при ширине 4 мкм. Более ажурная структура раковин аммонитов, даже по сравнению с раковинами двустворчатых моллюсков, делает их весьма неустойчивыми к биохимическим воздействиям. Как результат, все они полностью замещены пиритом, лишь у некоторых из них частично сохранился внутренний перламутровый слой.

Многие органические остатки характеризуются наличием различных по размерам и форме анатомических биопустот, осложняющих их структуру. Относительно большой объем свободного пространства в полостях камер биопустот определяет совершенно другие механизмы процессов аутигенного минералообразования. Если в стесненных условиях, создающихся в ходе пиритизации стенок раковин моллюсков, доминировал биохимический процесс метасоматического замещения одних минеральных индивидов другими посредством перемещения граничных слоев растущих и растворяющихся кристаллов, то в условиях свободного роста этот механизм мало приемлем. Здесь направление развития минеральных индивидов всецело будет задаваться характером поступления к ним питательного вещества, следовательно, доминирующим будет рост тех граней кристаллов, которые ориентированы от внутренней стенки раковины в сторону полости биопустоты. Внедрение аутигенных новообразований в стенки камер органических остатков не произойдет вследствие отсутствия подтока ионов к области их контакта и наличия с внутренней стороны раковин химически устойчивой конхиолиновой оболочки. Поэтому здесь процесс минералообразования будет определяться кристаллохимическим строением минералов и концентрацией необходимых ионов в растворе.

Анализ морфологии пиритовых агрегатов, выполняющих воздушные камеры аммонитов, показывает, что их кристаллизация осуществлялась путем химического выпадения из раствора без прямого вмешательства бактериальных сообществ. Биогенный вклад в этот процесс был лишь опосредованный, в виде насыщения кристаллизационной среды сероводородом и создания восстановительного потенциала, способствующего появлению миграционноспособных ионов железа. Судя по характеру изменения внешнего облика пиритовых зерен в направлении от стенок камер к центру полости, можно предположить, что состав раствора эволюционировал во времени.

В период образования сферолитов раствор был явно пересыщен по отношению к дисульфидам железа. Это привело к зарождению на внутренних стенках камер аммонитов многочисленных центров нуклеации, которые впоследствии разрослись в радиально-лучистые агрегаты. Быстрый рост пиритовых кристаллов в стесненных условиях и фактор геометрического отбора сформировали преимущественно шестоватый облик минеральных индивидов (I стадия минерализации) (рис. 8). Постепенно разрастаясь, сферолитовые образования изолировали камеры от воздействия внешней среды, что, очевидно, сказалось на скорости ионообмена. В результате этого концентрация ионов  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$  ( $HS^-$ ) в кристаллизационном растворе камер снизилась, что сразу же отразилось на морфологии пиритовых кристаллов следующей генерации. В это время массовое развитие получили длиннопризматические кристаллы пирита, нарастающие следующим слоем на поверхности корочек из сферолитовых агрегатов (II стадия минерализации) (рис. 8). Хорошо выраженные зоны роста на боковых гранях

этих кристаллов свидетельствуют о периодических понижениях и восстановлении в среде концентраций ионов, необходимых для их развития. По мере увеличения размеров длиннопризматических кристаллов их грани срастались, замедляя и без того затрудненный ионообмен между внешней средой и остаточным раствором, присутствующим в минерализованных на 2/3 камерах. Следующий, заключительный этап пиритовой минерализации воздушных камер раковин аммонитов протекал в условиях слабого пересыщения кристаллизационного раствора по сульфидам железа. В этот период скорость диффузионного подтока ионов в камеры и скорость изъятия их из раствора растущими кристаллами пирита была примерно одинакова. Установившееся равновесие привело к образованию немногочисленных, относительно крупных индивидов кубического и октаэдрического габитуса, на гранях которых хорошо прослеживаются незавершенные слои роста, образующие простые вицинальные формы (III стадия минерализации) (рис. 8).

Такой процесс минерализации биопустот возможен лишь при условии устойчивой миграции ионов в полости камер из окружающей среды. Однако бывают случаи, когда ионообмен между раствором, заполняющем пустоты органических остатков, и внешней средой становится невозможным вследствие образования слабопроницаемых оболочек.

Нечто подобное мы наблюдаем на примере пиритизированных раковин пластинчатожаберных моллюсков, полости жилых камер которых выполнены аутигенным кальцитом.

Образовавшаяся в процессе жизнедеятельности цианобионтов плотная слабопроницаемая пиритовая оболочка, обволакивающая сомкнутые створки раковин, практически изолировала внутреннюю часть от внешней среды. В результате этого при последующим метасоматическом замещении кальцитовых или арагонитовых призмочек, слагающих створки раковин, образованные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  диффундировали не в поровый раствор илистого осадка, а в полость камеры моллюска. В какой-то момент времени раствор, заключенный в камере, становился пересыщенным по отношению к кальциту, что провоцировало массовое образование его кристаллов. Преимущественное расположение кальцитовых новообразований на внутренней стенке нижней створки указывает на то, что нуклеация и рост ассоциатов происходили во взвешенном состоянии и лишь, достигнув определенного размера, они опускались на дно камеры моллюска. Свободные условия роста и относительно небольшая степень пересыщения кристаллизационного раствора способствовали образованию крупных, хорошо ограниченных кристаллов с небольшим содержанием структурных дефектов в виде примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Другие осадочно-диагенетические кальциты, выросшие вне раковин в глинистом осадке, помимо ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , содержат еще и радиационные центры  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{SO}_3^-$ .

Помимо рассмотренных сообществ обрастателей в донном биоценозе Среднерусского палеоморя существовали еще две группы цианобионтов: строматолитовые и коккоидные. Первые образовывали относительно крупные известковые постройки, стелящиеся по дну или прикрепленные к поверхности сплавин, вторые – небольшие округлой формы колонии, погруженные в илистый осадок. Аноксидные условия так же, как и в случае с эпибионтами, предо-

пределили доминирование в них сульфатвосстанавливающих бактерий, жизнедеятельность которых со временем привела к пиритизации бактериальных построек. Различия в структурном строении и вещественном составе рассматриваемых колоний проявились и в особенностях их пиритизации.

Строматолиты, еще при жизни формирующие обизвествленные биогенные постройки, замещались пиритом с полным наследованием их исходного облика, что позволяет рассмотреть все особенности эволюционного развития колоний цианобионтов. Замещение осуществлялось послойно вдоль границ микрослоев. При этом пиритовые кристаллы принимали пластинчатый облик. Наслаиваясь друг на друга, кристаллы дисульфида железа постепенно создавали эпигенетическую чешуйчатую структуру строматолитовых построек. По-видимому, замещение носило очаговый характер, что позволило части ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , ранее слагающих карбонатную основу строматолитов, сформировать в пиритовой матрице крупные кальцитовые кристаллы. Судя по взаимоотношению, различным размерам и сочетанию разнообразных габитусных форм пиритовых кристаллов, можно предположить, что пиритизация строматолитов протекала многостадийно. При этом зарождение новых индивидов сопровождалось перекристаллизацией ранее образованных.

Коккоидные колонии цианобионтов состояли преимущественно из мягких тканей водорослей и бактерий, что предопределило их фоссилизацию по механизму, аналогичному с эпибионтами. Однако несколько другая среда обитания наложила свой отпечаток на процесс их сульфидной минерализации. Если биогенная пиритизация формировала равномерно-зернистые агрегаты с морфологией, повторяющей облик коккоидных колоний, то наложенная хемогенная – делала из них конкреционные образования, сложенные радиально-лучистыми индивидами сульфидов железа. По-видимому, первая генерация пирита возникла на стадии раннего диагенеза, в период существования неуплотненного илистого осадка, на что указывают недеформированные формы фоссилизированных колоний. Вторая генерация была образована на стадии позднего диагенеза, когда поровые растворы уплотнившегося ила содержали относительно высокие концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}(\text{HS}^-)$ . Их постоянный и равномерный подток к пиритовым затравкам обеспечивал высокую скорость роста кристаллов  $\text{FeS}_2$  во всех направлениях от центра кристаллизации. В результате конкурентного отбора, обеспечивающего преимущественное развитие граней, к которым поступало больше вещества, сформировались радиально-лучистые конкреционные агрегаты.

Краткий анализ особенностей сульфидной минерализации различных по структурно-генетическим признакам органических остатков показывает многогранность процесса аутигенной пиритизации. С одной стороны, это обусловлено сочетанием биогенных и абиогенных факторов, с другой – структурно-анатомическими особенностями и составом органических остатков.

### Выводы

В заключении можно сделать следующие выводы.

Особенности характера пиритовой фоссилизации органических остатков позволяют выделить два основных механизма минерализации: биогенный (с уча-



ствием микробиальных колоний) и хемогенный (путем синтеза сульфидов железа из раствора).

При одинаковых условиях среды интенсивность пиритизации органических остатков зависит от структурно-анатомических особенностей их строения.

Состав и структурные особенности аутигенной минерализации пустотного пространства камер раковин определяются характером диффузионного обмена между кристаллизационным раствором, заполняющим биопустоты органических остатков, и окружающей средой илистого осадка.

Минеральный состав скелетных тканей органических остатков оказывает влияние на доминирование биогенного или хемогенного механизма пиритизации биопустот.

Структурные особенности пиритовых агрегатов, замещающих органические остатки, указывают на сложный, часто многостадийный процесс их образования под влиянием биогенных и хемогенных факторов.

### Summary

*E.A. Korolev, O.P. Shilovsky, E.R. Barieva, E.V. Nuzhdin, V.M. Nikolaeva, R.I. Khama-diev.* Influence of Structural-Genetic Features of Various Kinds of Fossils on Peculiarities of Authigenic Pyrite Formation in Upper Jurassic Deposits.

Pyritized fossils of different nature in the Upper Jurassic deposits were studied by electron and optical microscopy, and by X-ray diffraction method. Structural and anatomical characteristics and mineral composition of sea animals' skeletal remains were found to play a determining role in the processes of their diagenetic pyritization. Morphological attributes associated with biogenic and chemogenic types of pyrite are described. Mechanisms of biogenic pyritization are considered.

**Key words:** Upper Jurassic deposits, biogenic pyrite, chemogenic pyrite, belemnites, ammonites, bivalve mollusks.

### Литература

1. Хасанов Р.Р., Галеев А.А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного оруденения // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 18–22.
2. Хасанов Р.Р., Гайнов Р.Р., Варламова Е.С., Исламов А.Ф. Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 150, кн. 4. – С. 162–169.
3. Герасименко Л.М., Гончарова И.В., Жегалло Е.А. и др. Процесс минерализации (фосфатизации) нитчатых цианобактерий // Литология и полезн. ископаемые. – 1996. – № 2. – С. 208–214.
4. Катков В.И., Льюров С.В., Филиппов В.Н. Состав и структура ископаемых аммонитов (*Caljceras elatmae*) // Вестн. Ин-та геологии КомиНЦ УрО РАН. – 2008. – № 10. – С. 6–8.
5. Макарихин В.В., Медведев П.В. Строматолиты. Методы исследования. – URL: [http://geoserv.krc.karelia.ru/geo/rus/htm\\_files/projects/Str/str.htm](http://geoserv.krc.karelia.ru/geo/rus/htm_files/projects/Str/str.htm), свободный.
6. Заварзин Г.А. Развитие микробных сообществ в истории Земли // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. – М.: Наука, 1993. – С. 212–222.

7. *Spies R.B., Davis P.H.* The infaunal benthos of a natural oil seep in the Santa Barbara channel // *Marine Biol.* – 1979. – V. 50, No 3. – P. 227–237.
8. *Кизильштейн Л.Я.* Как возникают окаменелости // *Химия и жизнь.* – 2003. – № 3. – С. 30–35.
9. *Болотина И.Н., Воронкевич С.Д., Максимович Н.Г.* О возможности техногенных биогеохимических явлений при силикатизации гипсоносных пород // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология.* – 1986. – № 4. – С. 49–53.
10. *Сребродольский Б.И.* Биологическая минералогия. – Киев: Наукова думка, 1983. – 100 с.

Поступила в редакцию  
24.05.10

---

**Королёв Эдуард Анатольевич** – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Edik.Korolev@ksu.ru](mailto:Edik.Korolev@ksu.ru)

**Шиловский Олег Павлович** – кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Бариева Энза Рафаиловна**, кандидат биологических наук, доцент кафедры инженерной экологии и рационального природопользования Казанского государственного энергетического университета.

**Нуждин Евгений Владимирович** – инженер кафедры минералогии и петрографии Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Николаева Валерия Михайловна** – студент геологического факультета Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Хамадиев Ринас Ильдусович** – студент геологического факультета Казанского (Приволжского) федерального университета.