

ПРОЦЕССЫ ФОССИЛИЗАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ НА ПРИМЕРЕ СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

В.П. Мороз

Ключевые слова

палеофлора
минерализация
фоссилизация
химические процессы
микробиологическое преобразование
тафономия
Восточно-Европейская платформа

Аннотация. Дан обзор основных химических и микробиологических процессов, протекающих при фоссилизации растительных остатков в платформенной геологической обстановке. В качестве примеров приведён материал с местонахождений преимущественно пермской и палеоценовой флоры на территории Самарской области и соседних регионов.

Поступила в редакцию 10.03.2014

Процессы, приводящие в природной среде к минерализации органических остатков и как частный случай – растительных остатков, чрезвычайно сложны и многообразны. Проблема их изучения исключительно широка и в большинстве случаев довольно далека от решения. В настоящей работе предпринята попытка рассмотреть основные из химических и биогеохимических процессов, протекающих после захоронения растительных остатков и характерных для спокойных геологических обстановок. Нет сомнения, что вследствие существенного многообразия палеогеохимических обстановок фанерозоя могли происходить и другие, не рассмотренные здесь, процессы (вплоть до формирования минеральных замещений иного состава).

1. ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

После отмирания растительного организма или его отдельных частей образующиеся остатки немедленно подвергаются различным преобразованиям. Первоочередными из них являются механические (перенос, дезинтеграция), одновременно или последовательно с ними действуют высшие по рангу в биологической цепочке (поедание исходного материала макроорганизмами, а также его перенос и дезинтеграция ими же). Наиболее далеко идущими являются геохимические и био-

геохимические процессы. Они могут протекать с разной скоростью и начаться на разных стадиях преобразования исходного материала, но обычно начинаются немедленно после гибели. Эти процессы могут протекать по одному из трёх направлений, соответствующих геохимическим обстановкам биосферы: окислительной – кислородной и двум восстановительным – сероводородной и глеевой (бессероводородной). Не представляют редкости и комбинации данных направлений, возникающие при чередовании обстановок. В результате происходит замещение остатков минералами кремнезёма, сульфидами, карбонатами, сульфатами, фосфатами, гидроксидами, цеолитами и др.; всего известно свыше 60 минералов, замещающих органическую ткань деревьев (Небригов, 2003).

Процессы замещения органического вещества могут значительно различаться в зависимости от наличия/отсутствия эффузивной деятельности. В данной работе рассматриваются процессы, характерные для спокойной обстановки платформенных областей с редкими проявлениями вулканизма или их полным отсутствием в течение всего времени развития наземной флоры. Среднее Поволжье полностью лежит в пределах Русской плиты и относится к малоактивным зонам.

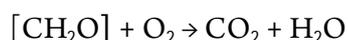
© 2016 Мороз В.П.

Мороз Владимир Павлович, н.с. Экологического музея Института экологии Волжского бассейна РАН; 445003, Россия, Тольятти, ул. Комзина, 10; moroff@mail.ru

В условиях кислородной атмосферы, возникшей благодаря жизнедеятельности фотосинтезирующих водных микроорганизмов задолго до появления наземной флоры, в качестве основной обстановки биогеосферы сложилась окислительная.

Содержащийся в значительных концентрациях в атмосфере и поверхностных водах кислород окисляет сложные органические вещества по наиболее реакционноспособным функциональным группам с выделением низкомолекулярных продуктов – в первую очередь, воды. На второй стадии происходит разрыв углеродных цепей, с понижением молекулярной массы органических полимеров. В обоих случаях в образующихся органических структурах предпочтительно возникают функциональные группы, отвечающие органическим кислотам. Происходит закисление среды, неминуемо сопровождающееся гидролитическим разрывом ряда химических связей – например, сложноэфирных.

С течением времени процесс приводит к полному распаду полимерных молекул. Сохраняются наиболее устойчивые к окислению структуры – например, полициклические углеводородные каркасы, а для основной части органического вещества характерен дальнейший разрыв связей с переходом в низшие соединения, вплоть до неорганических – углекислого газа, воды, азота, сульфатов, фосфатов. Основной результирующий окислительный процесс обычно представляют в виде, соответствующему углеводным полимерам:



Сам по себе процесс окисления органических остатков в природе может быть растянут на длительные сроки – примером тому мумификация в экстремальных климатических обстановках. Однако в большинстве случаев в условиях биогеосферы всё неживое органическое вещество (мортмасса) немедленно вовлекается в биогеохимические процессы, где процессы его распада многократно уско-

ряются через преимущественное потребление («выедание») наиболее привлекательных компонентов разнообразными микроорганизмами-органотрофами. Организация трофической системы микробного сообщества позволяет реконструировать систему по субстратам, используемым компонентами сообщества, и продуцируемым минералам.

Первый этап деструкции представляет гидролиз, осуществляемый бактериями-гидролитиками. Стратегией гидролитиков является заселение поверхности субстрата, и их развитие прямо зависит от доступной поверхности. Общая картина гидролиза сводится к появлению вместо индивидуальных полимеров унифицированных мономеров, поступающих в общий резервуар растворённых веществ. Соответственно трём основным компонентам мортмассы рассматриваются пептолитический, липолитический, сахаролитический пути; каждый путь обслуживается своей специализированной группой¹ организмов.

Особенностью гидролитиков является ограничение их жизнедеятельности площадью поверхности мортмассы. Увеличение площади поверхности (достигаемое в основном за счёт открытых пор) приводит к увеличению их биомассы. При этом мелкие поры, недоступные для клеток, могут быть доступными для продуцируемых ими ферментов: так, для действия целлюлаз физический предел пор составляет 4-5 нм.

Рассеиваемый при гидролизе полимера олигомерный продукт может быть использован диссипотрофами, которые облегчают развитие гидролитиков быстрым снижением концентрации продуктов гидролиза, потребляя их и при этом переводя в продукты с низкой молекулярной массой, но высокой степенью окисления. Особое место среди продуктов деструкции занимает ацетат, образующийся из большинства соединений и поступающий для окончательного окисления в C_2 -метаболическом пути в сообществе.

¹ Термин «функциональная группа» в настоящей работе применяется к области структурной химии и во избежание разночтений в контексте микробиологии не используется

Мортмассу способны преобразовывать как аэробные прокариоты, так и первичные анаэробы. Среди первых по сродству к кислороду выделяется группа микроаэробов. В анаэробном сообществе органотрофы – и гидролитики, и диссипотрофы – не нуждаются во внешнем стоке электронов и осуществляют брожение за счет веществ, получаемых исключительно из субстрата. Большинство из них способно к выделению молекулярного водорода.

Группировка вторичных анаэробов включает организмы с анаэробным окислительным обменом, обусловленным использованием продуктов первичных анаэробов (ацетаты, водород, высшие жирные кислоты и др.) в качестве доноров электронов, и внешних неорганических акцепторов электронов. Используемые хемоорганотрофными сообществами окислительно-восстановительные реакции приводят к образованию терминального продукта разложения органического вещества – углекислоты – и неорганического соединения в восстановленной форме, по нескольким трофическими маршрутам. При этом четко соблюдается термодинамическая последовательность окислительно-восстановительных потенциалов предпочитаемых акцепторов; наименее выгодные акцепторы используются в последнюю очередь. Развитие вторичных анаэробов возможно

лишь в зоне термодинамической устойчивости восстановленного продукта реакции (Заварзин, Колотилова, 2001).

Одно из основных отличий химизма микробиологических окислительных процессов от хемогенных заключается в том, что диссипотрофы выделяют в среду значительное количество оснований, в первую очередь органических аминов и аммиака. В результате на время разложения основной массы белков среда, окружающая органические остатки, может менять кислый характер на слабощелочной.

В случае компактных фоссилизируемых остатков временной процесс и зональность их разложения определяются, помимо доступности зон субстрата для гидролитиков, возможностями и направлением транспорта потребляемых химических соединений. Так, для аэробов основную проблему представляет транспорт кислорода из-за низкой его растворимости, в то время как хорошо растворимые продукты гидролиза достаточно легко преодолевают зону накопления остаточных продуктов деструкции. Поэтому для аэробных диссипотрофов направление развития сообщества будет проходить вовне, и в случае образования ими минеральных отложений результатом будет являться наружный рост рубашки вокруг формирующейся окаменелости.

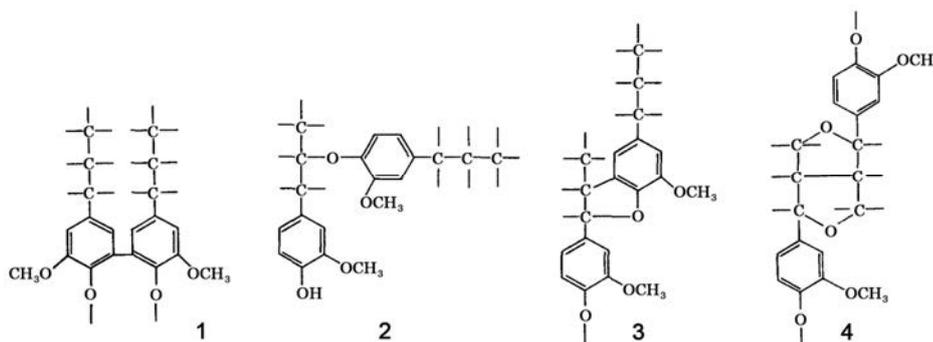


Рис. 1. Важнейшие сочетания фенолпропановых звеньев в лигнине: 1) углерод-углеродная связь в бифенильной структуре; 2) эфирная связь по β-С-атому в структуре типа β-кониферилового эфира гваяцилглицерина; 3) фенолкумарановая группировка; 4) пинорезинольная группировка (Манская, Кодина, 1975)

Key combinations of phenylpropane units in lignin: 1) carbon-carbon bond in biphenyl structure; 2) an ester bond on the β-C atom in the type structure of β-coniferyl guaiacylglycerol ether; 3) phenylcoumaran group; 4) pinoresinol group (Manskaya, Kodina, 1975)



Рис. 2. Силифицированная древесина с поражением, характерным для грибов. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Здесь и далее – фото автора



Рис. 3. Отпечатки фрагментов побегов хвощей *Equisetites* sp. в глине. Юра, байосский ярус. Самарская обл., Чапаевск, Силикатный карьер. Сбор и фото автора



Рис. 4. Угольное включение – продукт преобразования древесины кониферофита. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Иса克林ский р-н, местонахождение Исаклы. Образец Самарского ОИКМ им. Алабина № ОП-209). Фото Д.В. Варенова



Рис. 5. Фитолейма фрагмента пера папоротника *Pecopteris* cf. *micropinnata* Fefilova, в мергеле. Пермь, уфимский(?) ярус. Самарская обл., Камышлинский р-н, карьер Бузбашского месторождения. Самарский ОИКМ им. Алабина. Фото Д.В. Варенова

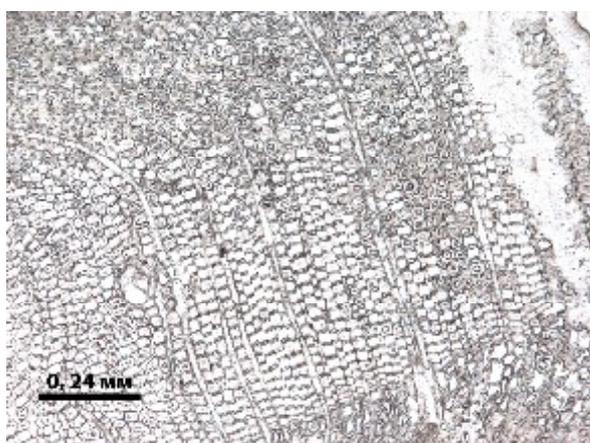


Рис. 6. Микроструктура древесины с замещением опалом. Палеоцен. Саратовская обл., близ гор. Вольск. Шлиф и фото (без анализатора) О.Ю. Андрушкевича (СГУ)

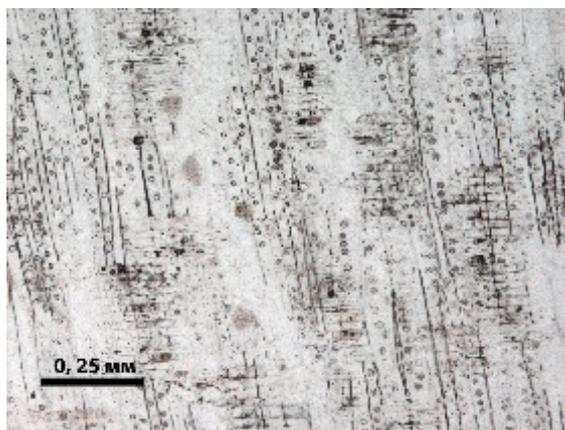


Рис. 7. Микроструктура древесины с замещением халцедоном. Палеоцен. Саратовская обл., близ гор. Вольск. Шлиф и фото (без анализатора) О.Ю. Андрушкевича (СГУ)

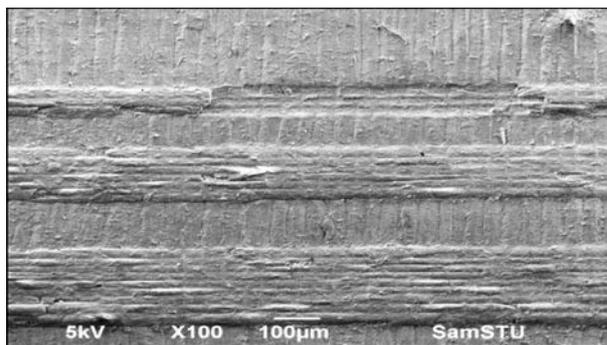


Рис. 8. Структура древесины "*Dadoxylon*" sp., замещённой кварцем. Видны поры трахеид. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак (Черницкий, 2012)



Рис. 9. Торцевой скол ветви лиственной породы с фрагментом вмещающей конкреции песчаника. Замещение опалом (с преобладанием А-опала), с характерным изломом. Палеоцен, саратовский региоярус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2613



Рис. 10. Продольный скол ствола лиственной породы, с изолированными волокнами древесины по периферии. Замещение опалом (с преобладанием А-опала), с характерным изломом. Палеоцен, саратовский региоярус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2614



Рис. 11. Древесина хвойной породы, продольный и косой срез. Замещение с преобладанием халцедона. Палеоцен, саратовский региоярус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2093



Рис. 12. Древесина неопределённой породы, торцевой срез. Замещение с преобладанием КТ-опала и халцедона. Палеоцен, саратовский региоярус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2268



Рис. 13. Образец с рис. 6 (скрещённые николи)

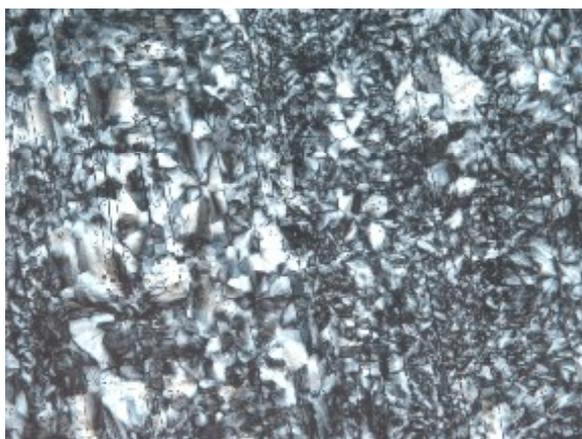


Рис. 14. Образец с рис. 7 (скрещённые николи)



Рис. 15. Выполненные халцедоном ходы (внизу, № 577) и палетка (вверху, № 2341) моллюсков *Bankia* sp. в древесине лиственных пород с преобладающим замещением КТ-опалом. Палеоцен, саратовский региоярус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН. Дар В.З. Славкина (№ 2341)

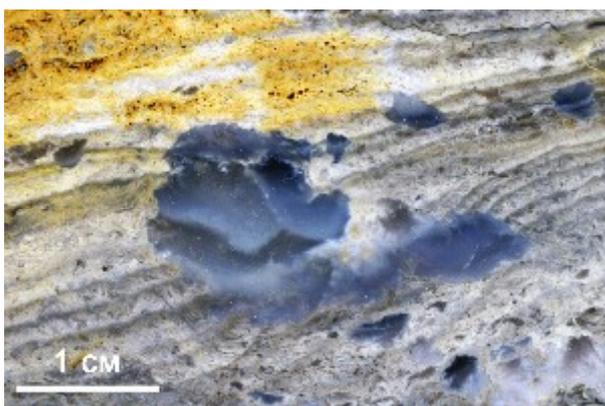


Рис. 16. Кремь опал-кristобалитового состава с вростками халцедона из карбонатных отложений. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Сызранский р-н, Переволокский перешеек. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3362

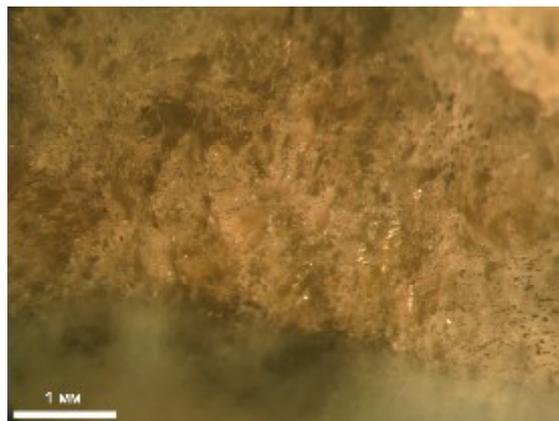


Рис. 17. Кварц друзового строения, нарастание на поверхность халцедона из карбонатно-сульфатных отложений. Пришлифовка вдоль направления роста. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Сергиевский р-н, Радаевское проявление



Рис. 18. Нарастание друзового кварца на поверхность закрытых пустот в силифицированной древесине. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2901



Рис. 19. Ориентированные структуры разрушения силифицированной древесины на образце: А – радиальный спил, тангенциальная ориентация чешуйчатых образований внешней зоны (справа) сменяется радиальной в направлении внутрь ствола (слева); Б – тангенциальный спил в районе сучка; В – торцевой спил. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3667



Рис. 20. Поверхности обломка силифицированной древесины с радиальной ориентацией чешуйчатых образований, формирующих ребристость: А – внутренняя, Б – боковая, В – внешняя. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2640



Рис. 21. Поверхность силифицированной древесины с тангенциальной ориентацией чешуйчатых образований. Наблюдается септирование системой поперечных трещин. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3649

Для анаэробных диссипотрофов направление расселения будет, напротив, происходить вовнутрь органического остатка, в сто-

рону источника пищи/энергии. Развитая система каналов способствует более равномерному распределению популяции и, как ре-

зультат, обеспечивает более равномерную минерализацию и высокую однородность при фоссилизации. Что же касается вторичных анаэробов, то структура и зональность их сообществ определяются термодинамическими факторами и концентрацией соответствующих акцепторов электронов. По-видимому, важнейшую роль здесь играет стабильность и чёткость положения местных геохимических барьеров.

Особый путь представляет разложение лигнина. Его гидролиз ферментами бактерий протекает крайне медленно, причём ограничивается полимераналогичными превращениями, без разрушения каркаса. Углерод-углеродные (и, в несколько меньшей степени, эфирные) связи всевозможных полимеров на основе оксиметилированных фенилпропанов, лежащих в основе лигнина (рис. 1), чрезвычайно устойчивы к действию ферментов гидролитиков. Полностью он разлагается лишь отдельными группами грибов по пероксидному механизму, принципиально зависящему от доступности кислорода. Среди современных грибов на первом месте по значению стоят древесиноразрушающие базидиомицеты (*Basidiomycetes*, *Hymenomycetales*); во влажных условиях среды значительно разрушают древесину сумчатые грибы (*Ascomycetes*) и несовершенные грибы (*Fungi imperfecti*). Сообщество грибов как важнейших деструкторов одревесневшей растительной массы работает на главных трофических маршрутах в лесных экосистемах; для водоемов деятельность грибов нехарактерна. В окремнённой древесине голосеменных казанского века (средняя пермь) эпизодически встречается трещиноватость, аналогичная характерной для поражения современной древесины древесиноразрушающими грибами (рис. 2).

Образующиеся при этом фенольные соединения (флавоноиды, ванилин и т.п.) используются бактериями. Значение бактерий является решающим на последних стадиях разложения лигнина и его дериватов, когда происходит расщепление ароматического кольца простых фенольных соединений с об-

разованием алифатических продуктов (Манская, Кодина, 1975).

Исчерпывающее – как биохимическое, так и хемотропное – окисление органического вещества растительных остатков, захороненных в достаточно аэрируемых глинах, карбонатно-глинистых илах и почвах, песках (особенно мелкозернистых), способно приводить к формированию полостей и отпечатков, сохраняющихся по плоскостям напластования глин (рис. 3), аргиллитов, мергелей, алевролитов, песчаников без участия или при слабом участии хемотропной цементации. Замечу, что формирующиеся пустоты при наложенной минерализации могут быть выполнены минералами, обычно не образующими фитоморфоз – например, гипсом или ярозитом.

Для части растительных остатков, в первую очередь, наименее устойчивых к разложению, более характерна автохтонная фоссилизация – на месте отмирания. Однако, поскольку тафономический путь организма может быть многоступенчатым, то в соответствии с ним и фоссилизация способна протекать в несколько этапов, прерываемых перетолжением материала. Последнее может быть связано как с горизонтальным его переносом – водными потоками, льдами, ветром, животными и т.п., так и с конденсацией путём вымывания рыхлых отложений с незначительной горизонтальной компонентой перемещения. Так, для окаменелой древесины весьма характерны аллоценозы. Например, на территории Самарской области известны довольно крупные проявления окаменелой древесины, приуроченные к терригенным отложениям различного возраста, накопление которых происходило при разрушении и размыве пород при континентальном режиме (Небритов, 2003).

2. ОБУГЛИВАНИЕ

В системе аэробных деструкторов при разложении одревесневших тканей характерным продуктом оказываются остаточные вещества, в первую очередь, лигнин и трудно-разложимые соединения, дающие начало гумусовым веществам. Эти наиболее устойчи-

вые к микробиологическому разложению соединения представляют собой главный источник иммобилизуемого в восстановленных формах углерода. Однако если первая – аэробная – стадия не сменяется анаэробной, то в конце концов происходит полное окисление органических веществ. Вообще, аэробная стадия не является обязательной для торфо- и углеобразования, однако она значительно облегчает начальное разложение древесины, особенно в случае расщепления лигнина грибами вплоть до низкомолекулярных соединений.

Целлюлоза довольно быстро подвергается глубокой деструкции в микробиологических процессах, вне зависимости от их приуроченности. В хемогенных она относительно легко элиминирует воду вплоть до полной дегидратации, сохраняя цепочечное строение углеродного остатка.

Литификация органического углерода растительных остатков в аноксидных условиях протекает неоднозначно. Значительные различия наблюдаются между обстановками торфообразования (являющегося также начальной стадией угленакопления) и почв. В глеевой обстановке торфяных болот, характеризующейся слабой аэрируемостью, значительным закислением и насыщением фенольными антиоксидантами, которые генерируются растительным опадом и особенно мхами, имеет место замедление процессов разложения растительных (преимущественно древесных) остатков вплоть до почти полной их консервации. За счёт коллоидных продуктов разложения растительных тканей и привноса гуминовых веществ (в растворённом и коллоидном состоянии) протекает гелификация с образованием однородной массы.

На анаэробной стадии – как при деятельности бактерий, так и в абиогенной обстановке – происходят медленные полимераналогичные превращения лигнина и его дериватов. В первую очередь это гидролитическое деметилирование, приводящее к образованию фенольных функциональных групп. Это даёт возможность относительно лёгкой химической конденсации, параллельно или по-

следовательно протекающей с образованием конденсированных полиароматических структур с всё более возрастающей молекулярной массой, в конце концов составляющих органическое вещество углей. Морфологическая сохранность растительных форм в углях снижается с увеличением степени метаморфизма углей. Так, выделяемая среди углей группа липтобиолитов – когда большинство растительных остатков (оболочки спор, кутикулы, кора, скопления смолы) сохраняют строение и очертания – отличается повышенным содержанием водорода и летучих веществ.

Процессы образования угольных включений (рис. 4) – к которым относятся и фитолеймы (рис. 5) – приурочены к почвам и значительно отличаются от типичной углефикации. В-первых, процесс фюзенизации здесь доминирует над гелификацией. Аэробные стадии имеют затяжной характер; следовательно, на начальном этапе увеличивается вероятность и глубина грибной деструкции лигнина. На всех этапах высока доля хемогенных процессов. Во-вторых, скорость деметилирования лигнина значительно возрастает в нейтральных и особенно щелочных средах, что соответствует условиям целого ряда почв, особенно карбонатных. В общем случае, угольные включения представлены сажистым углем – фюзеном. Однако глинистые минералы способны участвовать в качестве катализаторов в преобразовании формирующегося углистого вещества, и в результате материал угольных включений компактифицируется и обретает устойчивость, в том числе к механическим воздействиям (Юдович, 1989).

Несмотря на то, что свободный углерод обладает сильнейшей восстановительной функцией, высокий барьер активации большинства окислительных процессов с его участием приводит к относительно высокой устойчивости сложных им образований, особенно гелифицированных (по причине более низкой удельной поверхности последних).

3. ОКРЕМНЕНИЕ

Одним из основных процессов фоссилизации растительных остатков является окремнение. Мобилизация кремнезёма в водный раствор происходит как при эффузивных процессах, протекающих в складчатых областях, так и вследствие гипергенных процессов, которые сопровождаются разложением силикатов. Гипергенез является составной частью биосферных процессов и находится в тесной зависимости от степени развития и состояния биосферы, в согласовании с климатической зональностью. Миграция кремнезёма может происходить при пепловых выбросах вулканов в атмосферу, но в первую очередь осуществляется за счёт переноса как растворённого, так и иммобилизованного кремнезёма водными потоками.

Биогеохимический цикл кремнезёма с течением времени претерпевал значительные изменения в процессе эволюции органического мира. В палеозое и мезозое основными извлекаемыми его из воды были радиолярии. Кроме того, значительными концентраторами кремнезёма во все эпохи являлись кремниевые губки, получающие кремнезём по трофической цепи (Ахлестина, Иванов, 2009). Распространение обеих этих групп ограничено нормальной солёностью. С начала палеогена важнейшими организмами – фиксаторами кремния становятся диатомеи и в меньшей степени силикофлагелляты, а роль радиолярий и губок значительно снижается. По этой же причине одновременно резко снижается роль процессов транспорта и иммобилизации кремнезёма, протекающих без участия организмов-носителей. Диатомеи, являясь эвригалинной и исключительно пластичной по отношению к различным экологическим факторам группой, стали практически нацело извлекать кремний из вод, в кратчайшие сроки наращивая биомассу настолько, насколько позволяет источник подвижного кремнезёма.

С одной стороны, эти изменения цикла кремнезёма минимально затронули обстановку платформенной суши, где основным его источником обыкновенно служат процес-

сы гипергенеза (а именно, кислотное разложение силикатов в почвах и подобных им биогеохимических обстановках), а основным извлекателем являются растения всевозможных групп (Геохимия..., 2009). С другой – со временем в осадочном чехле многих платформенных областей произошло накопление значительных количеств как морских [в результате трансгрессий], так и пресноводных опал-кристобалитовых пород – разнообразных силицитов, вплоть до диатомитов и трепелов. Такие породы имеют весьма значительное распространение в палеоцене Среднего Поволжья, тяготея к нижней части разреза (Ахлестина, Иванов, 2009). В результате сформировался новый мощный и обширный источник относительно подвижного кремнезёма. Возможно, этот источник, наряду с кремнезёмом гипергенного происхождения в поверхностных водах, причастен к цементации песков верхнего палеоцена в песчаники и попутного окремнения содержащейся в них древесины.

Механизм замещения кремнезёмом органических остатков связан с увеличением кислотности среды в результате их химического или биохимического разложения. Несмотря на незначительные в абсолютном выражении концентрации кремнезёма в поверхностных водах (растворимость аморфного кремнезёма равна 70-150 мг/л), он находится там в условиях, близких к равновесным, и по этой причине весьма чувствителен к изменениям физико-химических параметров, в первую очередь рН среды.

Такая особенность кремнезёма связана ещё и с тем, что, помимо растворов его одноатомных соединений (таких, как соли ортокремниевой кислоты H_4SiO_4), для него легко образуются и достаточно устойчивы олигомерные линейные цепи, существующие в растворе или состоянии субколлоида. В последнем случае наблюдается пересыщение вод, что значительно облегчает высвобождение из них кремния. При этом нужно отметить, что кремнезём, находящийся в виде компактных изолятов кварцевого состава, в природе иммобилизован – то есть, в раствор практически

не переходит. Одним из важнейших источников мобильного кремнезёма, вовлечённого в биогеохимический цикл, для территорий, удалённых от зон активного вулканизма, являются его рассеянные скопления – в первую очередь, в форме опала. Это связано с тем, что опал и сложенные с его преимущественным участием породы имеют (за счёт высокой микропористости) чрезвычайно развитую поверхность, на несколько порядков превышающую поверхность пород, сложенных кристаллами или зёрнами кварца.

Особенно это касается сложенных опалом скелетов организмов. Помимо того, компактный опал имеет глобулярное строение, облегчающее распад сложенных им плотных образований в процессе растворения.

Важнейшим фактором, обеспечивающим преимущество в скорости и полноте окремнения растительных остатков по отношению к большинству животных, является прижизненное накопление кремнезёма, характерное для высших растений самых различных таксонов. Больше всего фитолитов² кремнезёма содержат злаки, осоки, хвощи, папоротники, мхи, пальмы, хвоя сосен, елей, листья и кора вяза, осины, дуба. В основном, кремнезём инкрустирует клеточные оболочки, однако довольно распространены и компактные фитолиты (Геохимия..., 2009). Лёгкость кремнезёмного накопления клеточными оболочками растений иногда связывают с образованием прочных водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и кремнекислотой (Leo and Barghoorn, 1976, цит. по: Viney, 2008).

Таким образом, на живой растительной ткани уже имеются сформированные матрицы для кристаллизации минералов кремнезёма. После отмирания всего растения или его части при самом незначительном закислении может происходить выделение кремнезёма на тех участках, где изменился фон кислотности, но предпочтение будет отдаваться матрице. Здесь важно, что кремнезём способен осаждаться в аморфном состоянии, то есть детали-

зация клеточного строения не лимитирована размером выделяющихся кристаллов. Она нередко способна сохраняться даже после перекристаллизации. Именно поэтому во многих случаях наблюдаются даже субмикроскопические детали окремнённых клеточных структур растений (рис. 6-8). Немаловажным фактором для обеспечения детализации является высокая скорость протекания процесса окремнения на начальной стадии.

Образование псевдоморфоз по древесине представляет собой сложный, неоднозначный и не всегда понятый в деталях, чаще всего многостадийный природный процесс. Скорость дальнейшего протекания процесса окремнения может быть совершенно различной и опять-таки зависит от многих факторов, основным из которых является наличие или отсутствие микробиологического разложения органики.

Как полагают Сивер и Скотт (1964), «химический распад должен происходить еще до того, как образовавшиеся пустоты могут быть заполнены последующими кремнезёмными отложениями. В этом случае предотвращается осаждение кремнезёма в коллоидной форме (за исключением первичного этапа, когда коллоидный кремнезём может проникать в открытые поры), поскольку коллоидные частицы не могут проходить через оболочки древесных клеток. Следовательно, процесс окремнения для большей части образца включает перенос пересыщенного раствора растворимого мономера ортокремниевой кислоты за счет диффузии через всю структуру. Если этот процесс происходит при обычной температуре, то скорость осаждения не будет больше чем 1 мм за 1600 лет. Поскольку скорость диффузии растворимого кремнезёма, в том числе через микропоры, относительно велика, то это значит, что процесс осаждения кремнезёма может непрерывно происходить даже в полостях, доступ в которые имеется лишь через очень небольшое число пор. Так может сформироваться плотная, почти непроницаемая масса окремнен-

² В оригинале – «биолиты», однако этот термин принято применять к горным породам

ных структур дерева» (цит. по: Айлер, 1982).

Следует уточнить, что в случае высоких рН среды растворимость кремнезёма значительно повышается, и процесс может быть ускорен в десятки раз. Так, в эвапоритовых озёрах формации Грин-Ривер в США сезонная мобилизация кремнезёма достигалась при защелачивании среды по причине активации фотосинтеза в периоды вспышек развития водорослей-строматолитообразователей *Pseudochlorella*³ (Versteinerte Hölzer..., 2014).

Кроме того, благодаря хорошо развитой проводящей системе растительных тканей окремнение может происходить не только на поверхности растительного остатка, но и во всём его объёме. При этом как раз не исключено проникновение коллоидов и, соответственно, становится возможным быстрое отложение опалового материала. При достаточной скорости процесса возможно сохранение реликтов древесной органики в течение геологически длительного срока. Так, производные лигнина были выделены из окремнелой древесины возрастом 200 млн. лет (Sigleo, 1978, цит. по: Viney, 2008).

По Корренсу (1950), «первоначально образованный слой кремнезёма аморфен и порист, и раствор проникает через него за счет диффузионных процессов.

Выделение в свободном состоянии веществ, подкисляющих среду – например, диоксида углерода – при распаде растительного материала также может приводить к образованию кремнезёма, отличающегося по типу от кремнезёма, внедренного в исходной матрице. Следовало бы ожидать, что целлюлоза будет распадаться в процессе гидролиза и окисления с гораздо большей скоростью, чем лигнин, вследствие известных различий в химической устойчивости этих веществ. Таким образом, похоже, что целлюлоза замещается кремнезёмом еще до его воздействия на лигнин.

Конечная стадия образования свободного от органических веществ плотного окамене-

лого растения включает в себя окончательное заполнение пор первоначального пористого кремнезёмного отложения и постепенное превращение части или всего образца в кристаллический кремнезём. Вследствие того, что различные типы органического вещества могут быть замещены разновидностями кремнезёма, окончательная стадия кристаллизации может протекать в разных вариантах, и образовавшаяся псевдоморфоза будет видна, даже когда она содержит некоторые примеси, придающие ей окраску. Как правило, присутствуют соединения железа, и поэтому образующиеся цветовые оттенки делают исходные органические структуры четко различимыми» (цит. по: Айлер, 1982).

Стоит добавить, что в закислении среды после разложения основной массы целлюлозы заметную роль могут играть органические кислоты, образующимися при разложении фенольной группы лигнина древесины.

Конечно же, чисто хемогенный процесс практически не реализуем в условиях неэкстремальных климатических (микrokлиматических) обстановок. Существенную роль обязательно будет играть микробиологическое разложение древесины. Данный процесс протекает, как правило, избирательно и может приводить к различным отклонениям в пределах фоссилии – появлению разнообразных каверн, изолятов и т.п. Так, в палеоценовых отложениях территории иногда встречаются замещённые кремнезёмом несцементированные древесные волокна.

Кристаллохимический состав окремнённых растительных остатков неоднозначен. Для фитоморфоз платформенной зоны, как и для большинства диагенетических силицитов вообще, весьма характерен минеральный парагенез по последовательностям 1) А-опал – опал-кристобалит – кристобалит-тридимит (КТ-опал) – кварц и 2) халцедон – кварц. Последовательности эти иногда объединяют в одну. Однако, в понимании автора, в парагенетической ассоциации образование членов

³ Название таксона из оригинала заменено на валидное

опаловой последовательности и халцедона являются скорее конкурирующими, чем последовательными, процессами (Mustoe, 2008; Моров, 2012). Вообще, раздельное присутствие членов опаловой последовательности и халцедона в образцах силифицированной древесины отмечается многими авторами. Это обычно объясняют либо закономерным снижением концентрации кремнезёма в процессе просачивания внутрь fossilизирующегося обломка (например, Veatch, Meyer, 1998) – что, на наш взгляд, справедливо лишь отчасти, – либо различиями в структуре древесины. Так, описана корреляция минерального состава силифицированной древесины с годовыми кольцами (Kuczumow et al., 2001). Л.В. Леонова с соавт. (2011) по отношению к диагенетическим силицитам позднеказанского возраста считают, что первичная локализация кремнезёма строго отвечает микробиологическим процессам и представлена опаловыми образованиями при участии халцедона, а вторичная – переотложенная – различными формами халцедона в ранних генерациях и разновидностями полнокристаллического кварца в поздних.

И полностью опализованная, и существенно халцедонизированная древесина чрезвычайно характерны для песчаных фаций позднего палеоцена Приволжской возвышенности (рис. 9-14). Для этих фитоморфоз весьма обычно выполнение халцедоном ходов морских моллюсков-древоточцев рода *Bankia* (рис. 15) и, возможно, также и *Teredo*.

В целом, представленный выше ряд коррелируется со скоростью протекания процесса отложения кремнезёма. А-опал образуется из «заготовок» – коллоидов и субколлоидов кремнезёма с цепями, имеющими значительную молекулярную массу. Образование опал-кристобалита происходит в условиях, когда идёт быстрое поступление кремнезёма в виде низкомолекулярных обрывков цепей, а значительное содержание примесей препятствует нормальной кристаллизации кварца. Кроме того, он является продуктом старения А-опала. В дальнейшем характерны медленные (иногда десятки и даже сотни млн. лет) про-

цессы необратимого полиморфного превращения слева направо по ряду.

Халцедон, как правило, представляет собой каналную структуру – в данном случае её можно выразить как совокупность сцементированных поперечных трубочек, рост которых происходит при диффузии кремнезём-содержащих растворов сквозь полупроницаемую мембрану, сформировавшуюся на границе локального геохимического барьера (рис. 22). Превращение минералов КТ-опала в халцедон возможно только через полное растворение – переотложение (Уэллс, 1988; Моров, 2012). Именно поэтому халцедоновые включения способны существовать в неизменном виде неограниченно долго наряду как с опалом, так и с кварцем (рис. 16-17).

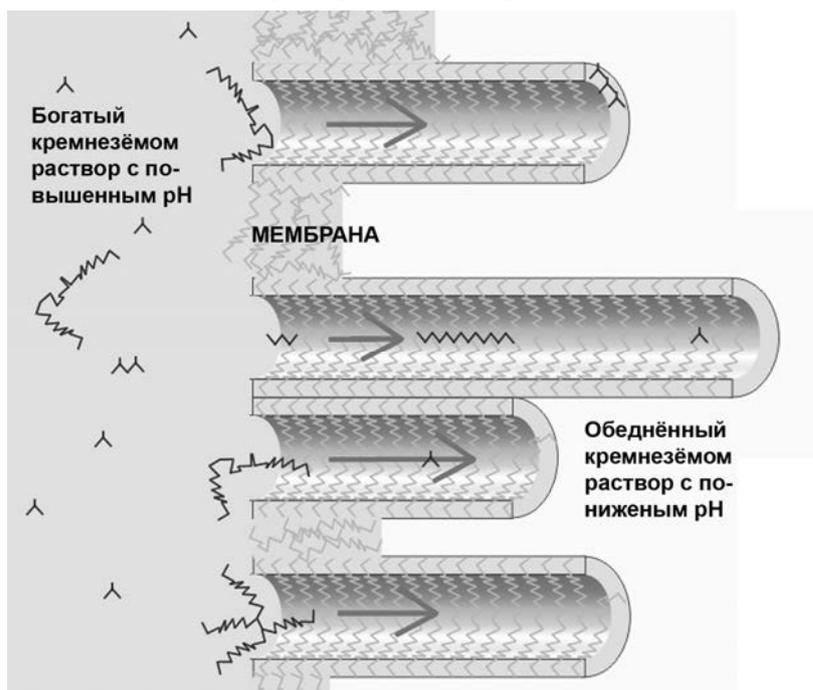
Развивая данную тему, можно предположить, что значительное количество слизи, выделяющееся в условиях микробиологической деструкции, будет способствовать образованию мембран, а значит, и халцедона. Напротив, химическое окисление при прочих равных условиях должно сдвигать процесс в сторону предпочтительного образования кварца. Присутствие же глинистых частиц, обладающих чрезвычайно развитой гидратированной поверхностью, сдвигает равновесие в сторону отложения опала.

На взгляд автора, при образовании силифицированных биоморфоз чрезвычайно важно, что протекающие процессы не строго стадийны (что обычно имеет место при минералообразовании как таковом), а являются конкурирующими при одновременном протекании. Именно существование большого числа мембран – из исходного материала или же халцедоновых (пре-халцедоновых) – приводит к тому, что может одновременно (на всех или на отдельных этапах) происходить отложение опала, рост халцедона и рост кварца. Движущей силой этого являются значительные перепады концентраций кремнезёма на очень близко расположенных (и в то же время изолированных мембранами) участках. Вполне вероятно, что на уже этом этапе начинается зарастание пустот, образующихся при формировании пре-халцедоновых мем-

бран, микродрузами кварца и прорастание кварцем же рыхлых формирующихся агрегатов халцедона (и даже, возможно, в отдельных случаях и опала). Кроме того, очень важен следующий факт. Пока поступление кремнезёма достаточно, все три основные формы выделений кремнезёма могут сосуществовать – вследствие относительно низкой проницаемости халцедона и по причине затруднений (стерических, кинетических и т.п.)

перекристаллизации в нормальный кварц опала и особенно халцедона. Как только внешний источник кремнезёма исчезает, начинается перекристаллизация опала в кварц в пределах объекта, локализованная внутри железистых, кремнистых и т.п. рубашках. Перекристаллизация тех участков, где много коллоидных примесей (органических, глинистых), протекает медленнее, что усиливает структурную неоднородность объекта.

Рис. 22. Схема образования халцедона на геохимическом барьере, возникающем на контакте вод разного состава (Моров, 2012)
Scheme of chalcedony formation arising in the contact of waters having different composition (Morov, 2012)



Известны инкрустации полостей в древесине друзовым кварцем. Они представляют собой наиболее позднюю генерацию кремнезёма. Так, в пермских отложениях у хут. Чулошников (близ Оренбурга) известны находки фрагментов древесных стволов, инкрустированных аметистом (Чибилёв, 1996), а на местонахождении Новый Кувак – дымчатым кварцем (рис. 18). Друзовый кварц образуется при наименьших концентрациях кремнезёма – ниже порога растворимости, при условии наличия полостей для свободного роста кристаллов.

Не до конца понятны механизмы, приводящие к образованию специфических структур фоссилизации, характерных для верхнепалеозойских древесин из весьма далеко отстоящих друг от друга мест Европы (Среднее Поволжье, Донбасс, Германия – Чехия). Они

представляют собой крупные сильно уплотнённые зернистые и даже, скорее, чешуевидные кварцевые образования, сильно загрязнённые механическими включениями (рис. 19). Образования эти закономерно ориентированы по отношению к древесным волокнам: они либо создают продольную (тангенциальную или радиальную) ребристость (рис. 20), либо формируют поперечные перегородки. Последний тип может быть как приурочен к системам трещин (рис. 21), так и существовать в образцах, не имеющих видимой трещиноватости (рис. 24). При далеко зашедшем процессе участок древесины состоит из септ, ограничивающих призматические пустоты.

В качестве альтернативного варианта образования септированных структур можно предположить простейшее физическое выветривание опал-халцедоновой древесины –

разрушение и вынос первичного опалового материала при сохранении образующего матрицу халцедонового. Подобное явление довольно характерно для палеоценовых древесин Среднего Поволжья (О.Ю. Андрушкевич, частное сообщение). Однако, на взгляд автора, для рассмотренного случая логичнее предположить полную перекристаллизацию первичного опалового материала.

Из-за необычного облика как чешуйчатых выделений, так и инкрустаций кварцевый материал фитоморфоз нередко путают с баритом. Специфическая ориентировка матриц кристаллизации часто приводит к тому, что призмы идиоморфных кристаллов в жеодах залегают по большей части параллельно волоконкам древесины (рис. 25).

По множественным наблюдениям палеонтолога-любителя А. Князева (Германия), «на всех посещённых проявлениях верхнепалеозойских древесин Донбасса дерево с такой структурой составляет 20-30% от общей массы дерева. Встречаются и щепки и фрагменты стволов более полуметра в диаметре с такой "трухой" в сердцевинной части или в прослоях... "Труха" наблюдается, как правило, в сердцевинной части ствола, наружные же слои – обычная древесина. На некоторых образцах "труха" превратилась в кристаллы кварца (до 5 мм). Я полагал раньше, что это древесная труха, окаменевшая вместе с дере-

вом. Со временем я пришел к выводу, что подобная структура свойственна исключительно палеозойской древесине»⁴.

Подобными же параллельно ориентированными ребристыми (чешуйчатыми) структурами покрыты найденные им сердцевинные части побегов с мутовчатым расположением ответвлений⁵. По предположению палеонтолога-любителя Д. Шапошникова, данная структура свидетельствует о принадлежности таких побегов, встреченных им в разновозрастных отложениях российской части Центрального Донбасса, ранним хвойным⁶.

Внешне похожие образцы древесины примитивных хвойных из триаса Ф. Дэниэлс (F. Daniels) однозначно относил к грибковым поражениям древесины⁷. Однако на основании только этого отнесения нельзя сделать однозначный вывод, формируется ли зернистая структура при поражении, либо рельефно проявляется уже существовавшая в непопореженной ксилеме.

Наиболее близки по облику к описанным позднепалеозойским современные древесины с поражением ситовой ядровой гнилью, при которой древесина довольно долго сохраняет целостность (рис. 23).

Однако, вряд ли образование чешуйчатых структур объяснимо одними только процессами разложения. По мнению немецких спе-

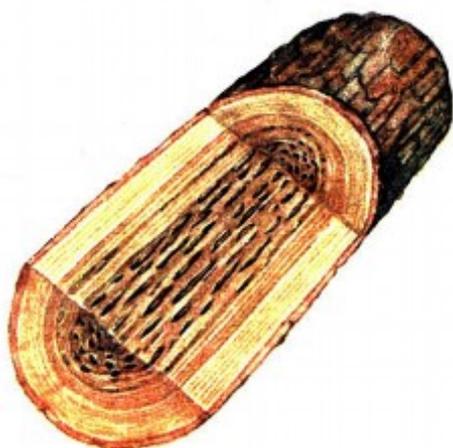


Рис. 23. Пёстрая ситовая ядровая гниль на сосне (Круглые лесоматериалы, 1974)
Motley sieve heartwood rot on pine (Round timber, 1974)

⁴ <http://www.ammonit.ru/foto/11934.htm>

⁵ <http://www.ammonit.ru/text/704.htm>

⁶ <http://www.ammonit.ru/foto/9342.htm>

⁷ цит. по: <http://www.ammonit.ru/foto/11994.htm>

циалистов Р. Рёслера и М. Тимпе (R. Rößler, M. Timpe), причиной возникновения такой зернистой структуры являются процессы перекристаллизации в условиях гипергенеза. «Подобные деревья встречаются на местонахождениях пермокарбонных деревьев в Кифхойзере (Германия) и особенно в Чехии. В Хемнице (Германия), напротив, феномен этот не сильно распространен. Как правило, древесина с подобной структурой встречается в песчаниках и аркозах. В них кремнекислота медленно высвобождается лишь за счет распада полевого шпата и древесина окремневает очень медленно... Сохранность структуры древесины у «зернистых» образцов неудовлетворительная... В туфах (как в Хемнице) процесс окремнения протекает намного быстрее, и кремнекислота быстро пропитывает дерево целиком. Сохранность, следовательно, намного лучше»⁸.

Несмотря на явную связь с процессами собирательной перекристаллизации, принимать чешуйчатые образования за полноценные метакристаллы, по нашему мнению, не следует. Видимо, можно считать их фитоморфозами низшего порядка.

Здесь стоило бы, во-первых, заострить внимание на отсутствие тождественных чешуйчатых структур в более поздних древесинах, в которых также возможна (и происходит) перекристаллизация. Вероятно, что данная структурная особенность характеризует древесины лишь специфических групп вымерших голосеменных, соотношение которых – вопрос будущего.

Во-вторых, на местонахождении Новый Кувак древесина, имеющая подобное строение, заключена на разных уровнях в очень слабо цементированных песчаниках с бескварцевым (кальцитовым или железистым) цементом и даже в свободных песках. И те, и другие слагают речное русло, существование которого датируется второй половиной казанского века (об этом свидетельствуют листовая флора, фаунистические и литологиче-

ские данные). То есть, петрификация крупных стволов здесь могла иметь исключительно автохтонный характер.

В-третьих, по нашим наблюдениям, древесины, содержащие чешуйчатые структуры, практически не имеют в составе окремнения халцедоновых участков (за исключением залечивания трещин в отдельных случаях).

В-четвёртых, на Новом Куваке окаменелая древесина представлена двумя визуально отличающимися формами. Однако ни этот факт, ни присутствие в древесинах чешуйчатых структур, не упоминаются в публикациях, посвящённых древесине Нового Кувака (например, Черницкий, 2012).

По нашим наблюдениям, первая, шире распространённая, форма – более тёмная древесина с широкими слоями (рис. 26). Она содержит нерегулярные, но в целом увязанные со строением ствола пустоты, в которые открываются описанные чешуйчатые структуры. Эта древесина хорошо коррелирует с находками из района Елабуги⁹ и из Донбасса. Вторая – светлая желтоватая древесина с узкими слоями (рис. 27). Для неё характерна выраженная свилеватость. Пустоты во втором типе древесин обусловлены исключительно посмертным разложением, поскольку не имеют привязки к древесной структуре и приурочены к периферии обломков. Поверхностное окварцевание имеет здесь вид не чешуй или идиоморфных кристаллов, а сфероагрегатов, напоминающих халцедонные (рис. 28). Слагающие их сферолиты также имеют признаки перекристаллизации. Именно такая форма окремнения чрезвычайно характерна для преобладающей в карбонатно-сульфатных толщах данного района разновидности абиогенных силицитов (рис. 29). Значительное участие халцедона в образовании фитоморфоз «светлой» разновидности косвенно подтверждает и очень высокая вязкость материала при механической обработке, присущая только этим образцам.

⁸ М. Timpe, цит. по: <http://www.ammonit.ru/text/317.htm>

⁹ <http://ammonit.ru/fotogal/175.htm>

В-пятых, наличие чешуйчатых образований часто (но не всегда) сопровождается свободным – пустым или с наложенной минерализацией – пространством. В ряде случаев эти пустоты представляют собой жеоды с друзовым кварцем. Этот кварц равно нарастает на чешуйчатые образования и на неструктурированную реликтовую древесину, то есть представляет собой по отношению к ним более позднюю генерацию. При этом на внешней поверхности окаменелостей заметной эпитаксии кварца не наблюдается. Отсюда логично предположить, что друзы образовались в результате собирательной перекристаллизации кварцевого материала самих фитоморфоз. Таким образом, рост чешуйчатых образований и друзового кварца происходил в разных условиях. Иногда в полостях могут быть встречены идиоморфные призмодипирамидальные кристаллы. Согласно В.А. Слётову (1976), рост подобных кристаллов протекает в массе сплошного зернистого кальцитового агрегата. После выщелачивания кальцитовой массы призмодипирамидальные кристаллы и их сростки оказываются свободными лежащими на дне жеод.

Можно предположить, что окварцевание начиналось в древесине, и в первую очередь в центральной паренхиме недавно отмерших растений, сразу после захоронения и в дальнейшем протекало непрерывно до полного разложения органического вещества в условиях приблизительного соответствия доступа кислорода и поступления кремнезёма. Образующиеся в конце концов фитоморфозы высшего порядка нельзя отнести к типичным артизиям¹⁰ кордаитов, так как всегда имеет место сохранение структуры ксилемы. По-видимому, они представляют собой образования, переходные от артизий к ненарушенной паренхиме. То есть, в нашем случае, процесс окремнения не предварялся полным разложением сердцевин, характерным для кордаитов. В то же время, процесс деградации органического вещества несколько обгонял

окремнение: наличие и формы пустот могут свидетельствовать о заметной нехватке кремнезёма по отношению к требующемуся для полноты псевдоморфного замещения. Окончательное же завершение формирования фитоморфоз происходило много позднее, в условиях значительного усиления перекристаллизационных процессов. При этом шло прорастание кристалликов кварца через относительно плотную среду, в противном случае происходило бы вытеснение постороннего материала растущими кристаллами.

Есть и ещё один нюанс. Формирование зародышей будущих выделений кварца способно происходить в древесине ещё в прижизненном состоянии. На лучших современных концентраторах кремнезёма среди растений в своё время были исследованы механизмы и формы его выделения. Пользуясь подборкой материалов их труда (Айлер, 1982а), их можно грубо свести к двум группам.

Так, в полостях междоузлий бамбука избыток кремнезёма часто формирует студенистые скопления силикагеля, содержащего некоторое количество органических веществ – «табашир». Он прозрачен, однороден и состоит из кластеров, составленных в свою очередь из кремнезёмных частиц размером 10 нм.

Отложение же функционального кремнезёма было изучено на примере хвощей, злаков и пальм. «Кремнезём в хвоще *E. arvense* осаждается в виде длинных волокон в эпидермисе, а также выступает наружу в виде червеобразных выростков до тех пор, пока вся поверхность не покрывается опаловым кремнезёмом. ... Было обнаружено, что кремнезём осаждается внезапно на определенной стадии клеточной дифференциации. Распределение кремнезёма в многолетнем хвоще (*Equisetum hyemale* var *affine*) исследовалось с помощью сканирующего электронного микроскопа с одновременным применением электронного микронзонда, что позволило определить

¹⁰ Сердцевинный отлив – минерализованное ядро, сформировавшееся в прижизненной сердцевинной пустоте ствола после гибели растения



Рис. 24. Сердцевинная пустота с поперечной ориентацией чешуйчатых образований внутри фрагмента силифицированной древесины. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Образец Л.Н. Любославовой



Рис. 25. Поверхность раскристаллизованных чешуйчатых образований в силифицированной древесине. Длинные оси кристаллов кварца ориентированы параллельно волокнам древесины. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3656

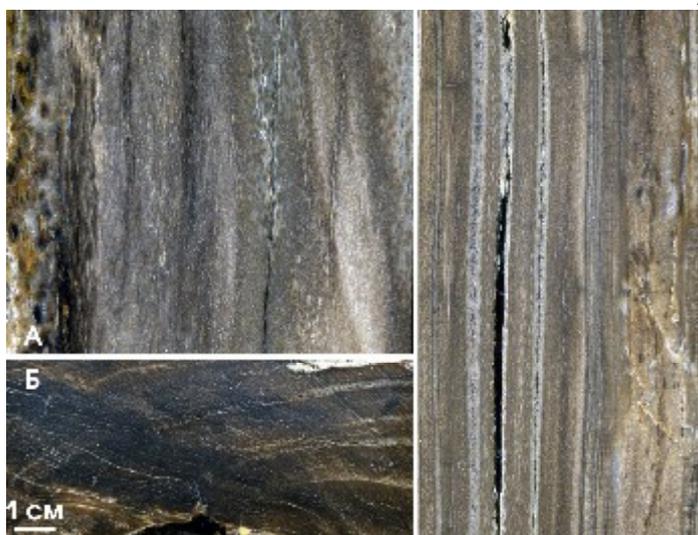


Рис. 26. Силифицированная древесина: А – тангенциальный спил, Б – радиальный, В – торцевой. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3668

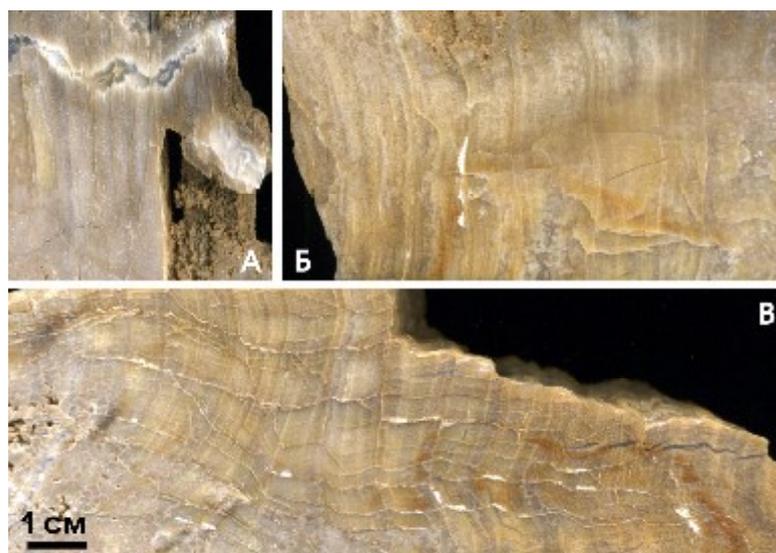


Рис. 27. Силифицированная (халцедонизированная) древесина: А – тангенциальный спил, Б – радиальный, В – торцевой. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3669

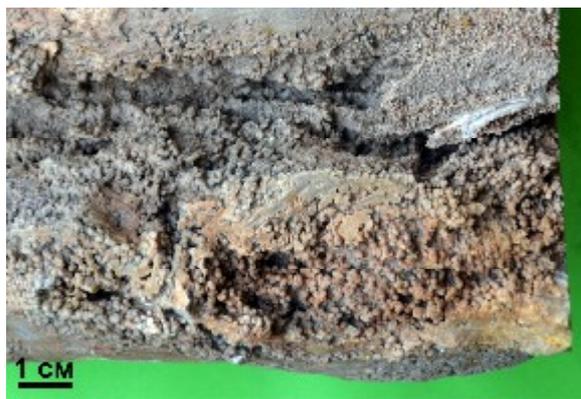


Рис. 28. Поверхность силифицированной древесины со сферолитовыми образованиями. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3651



Рис. 29. Халцедоновая секреция с ядром сфероагрегатного строения. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Иса克林ский р-н, Самородинское месторождение гипса. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3278. Фото Д.В. Варенова



Рис. 30. Прораствание кристаллов кварца через силифицированную древесину. Раздвигание волокон древесины произошло на стадии раннего диагенеза до петрификации. Толщина левого кристалла 0,6 мм. Верхний карбон. Германия, Тюрингия, горный массив Кифхойзер, гравийный карьер Борксleben (Borxleben). Образец: W.+G. Etzrodt, фото: Н.-J. Weiss (Weiss, 2005)



Рис. 31. Пустотелая железо-марганцевая конкреция, сформированная вокруг древесного остатка. Аллювиальная песчаная линза в подошве «рудного» горизонта (континентальные глины юрской(?) коры выветривания девонских известняков). Липецк, Сокольско-Ситовское месторождение известняков. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 1640



Рис. 32-33. Отпечаток листа *Ostrya sp. cf. O. antiqua* Grub. в железистом песчанике. Палеоген, ниж. миоцен, аквитан. Казахстан, юго-зап. берег сора Мынсуалмас (?). ЭМ ИЭВБ РАН, № 1473. Дар А. Пескова. Определение С.В. Викулина (БИН РАН)



Рис. 34. Силифицированная древесина с участками ожелезнения, составляющими две различные генерации. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3670



Рис. 35. Ожелезнение по трещине в силифицированной древесине в виде колец Лизеганга. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Новый Кувак. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3656



Рис. 36. Ожелезнение в массе силифицированной древесины в виде колец Лизеганга. Палеоцен, саратовский регионарус. Самарская обл., Сызранский р-н, с. Трубетчино. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 2092



Рис. 37. Древесина в лимонитовой рубашке, полностью замещённая кристаллическим кварцем, окрашенным за счёт окси-гидроксидов железа. Пермь, казанский ярус. Самарская обл., Шенталинский р-н, местонахождение Аксаково. Сборы А.А. Моровой (СамГТУ), 2014



Рис. 38. Цветные отпечатки листовой флоры (*Maropteris* sp.). Ниж. карбон. Ростовская обл., Шахты. Образец и фото М.Шерстюкова



Рис. 39. Псевдоморфозы волконскоита по древесине. Средняя пермь. Пермская обл., Ефимятское месторождение. Образец и фото А. Горшкова (<http://www.mindat.org/photo-544518.html>)



Рис. 40. Бактериальные маты, содержащие коллоидную серу, в устье сероводородного ключа. Самарская обл., Сергиевский р-н, оз. Серное. Фото Л.Н. Любославовой



Рис. 41. Бактериальные маты и сформированный за их счёт гидротроилитовый ил в сероводородном источнике. Самарская обл., Иса克林ский р-н, близ оз. Солодовка. Фото Л.Н. Любославовой

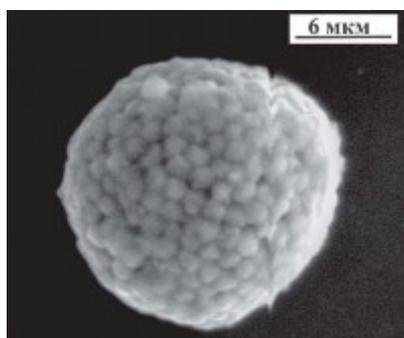


Рис. 42. Фрамбоидальный пирит (Масленникова с соавт., 2011)

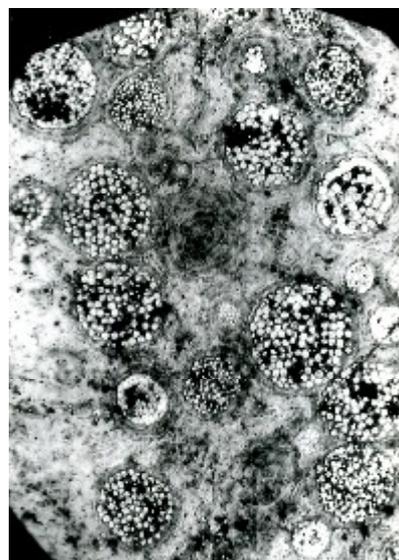


Рис. 43. Пирит микроконкреционного строения: центральные части сложены фрамбоидальными пиритом, внешние — концентрически зональным. Восточный Казахстан, месторождение Сулучекинское, (Отраженный свет, ник. II, увел. 1250×). Фото Ю.В. Яшунского



Рис. 44. Тонкокристаллический равномерно-зернистый агрегат пирита с зональным внутренним строением кристаллов. Восточный Казахстан, Сулучекинское месторождение. (Отраженный свет, ник. II, увел. 500×). Фото Ю.В. Яшунского

Рис. 45. Культура *Halothiobacillus neapolitanus* в рудничной воде пиритизированного угольного месторождения, увел. 9000× (Яхонтова, Зверева, 2000)



концентрацию кремния в каждой точке структуры. Кремнезём осаждается только после того, как стенка клетки полностью растянулась, но не в тех участках стебля, которые еще продолжают расти. ... Силикагель находится внутри клеток с внутренней поверхности оболочек у овса *Avena sativa*. Как было показано, кремнезём, по-видимому, в виде волокон диаметром ~10 нм¹¹; находящихся на расстоянии 10 нм друг от друга, вытесняется со стороны внутренней поверхности стенок специальных «кремнезёмных клеток». По мере того как параллельные волокна вырастают и удаляются в сторону от поверхности оболочки, вероятно, они испытывают синерезис, как и большинство свежесформированных гелей кремнезёма. Однако благодаря наличию ориентированной структуры усадка материала происходит только по двум направлениям, и волокна вытягиваются вместе в виде параллельных пучков или палочек диаметром примерно 60 нм. На микроснимках видно, что такой высушенный кремнезём разрушается, но внутри живой клетки кремнезём образует выпрямленные линии, по которым кремнезёмные палочки направлены от поверхности, подобно ворсу на ковре. Эндокарпий костяной пальмы содержит слой вытянутых клеток, объединенных вместе в столбчатое образование, причем каждая клетка имеет воронкообразную полость, заполненную кремнеземом. Фризон предложил способ приготовления образцов для их исследования оптическими методами и получил превосходно выраженные иглы кремнезема, причем каждая из них была покрыта еще более тонкими иглами».

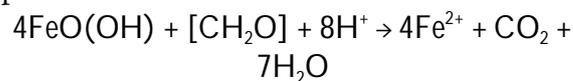
Любопытно, что кремнезёмистые включения в виде плотных частиц кремнезёма, находящихся внутри клеток, часто обнаруживаются в современных тропических деревьях. В то же время никаких следов кремнезёма не было обнаружено в древесинах зон с умеренным климатом. Древесина некоторых тропических деревьев так прочна, что ее не могут повре-

дить не только насекомые, но и моллюски-древоточцы. Было убедительно показано, что подобная сопротивляемость обусловлена присутствием кремнезёмных частиц; деревья, содержащие более чем 0,5% SiO₂, оказываются практически не поврежденными насекомыми (Айлер, 1982а).

Возвращаясь к пермской древесине, в качестве одной из гипотез можно предположить, что у видов, давших при петрификации чешуйчатые образования, самой её структурой при жизни растения могли быть сформированы ориентированные включения раскрытой кристаллизованной кремнекислоты. В этом случае позднейшие кристаллизационные процессы должны протекать в первую очередь на уже отложенном материале. При этом наиболее доступной для обменных процессов является более проницаемая центральная паренхима. А в условиях недостатка поступления кремнезёма отложение могло изначально происходить в форме кварца, без необходимости дальнейшей перекристаллизации. Примеры образования подобных структур известны из верхнего карбона Германии (Weiss, Noll, 1999), рис. 30.

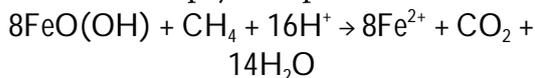
4. ОЖЕЛЕЗНЕНИЕ

Аутигенные железокислотные минералы чрезвычайно распространены в осадочных толщах. Поскольку железо малоподвижно в окисленной форме (Fe³⁺), его мобилизация происходит главным образом при восстановительных процессах, характерных для глеевой (бессероводородной) обстановки. Такая обстановка формируется восстановительной функцией, присущей мортмассе, доминируя в случае низкого содержания серы. Последнее особенно характерно для случая резкого преобладания углеводной массы над белковой, что реализовано, в первую очередь, у высших растений.



¹¹ Размерности из оригинала приведены к единому представлению

Другой группой восстановителей, ответственных за глеевую обстановку, являются углеводороды вне зависимости от их происхождения, и в первую очередь метан:



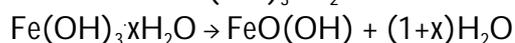
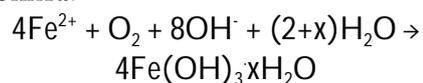
Однако наиболее важным фактором, переводящим железо в восстановленную форму, является группа вторичных анаэробов – Fe^{3+} -редуценты (железостанавливающие прокариоты). Как правило, это обитатели поверхностных слоев донных осадков озёрных водоёмов (в т. ч. мелководных), а также гипolimниона стратифицированных озёр. Чаще всего они используют ацетат – наиболее распространённый в природных осадках субстрат, накапливающийся в результате деструкции органического вещества первичными анаэробами-диссипотрофами в экосистемах по разнообразным метаболическим путям. Так, в озерах Самарской Луки с температурами илов 11-19 °С доминируют ацетатоокисляющие бактерии (сем. *Geobacteriaceae*, способные метаболизировать также бензолные и фенольные соединения). При более высоких температурах существенно возрастает роль водородокисляющих бактерий (возможно, *Shewanella*), использующих водород и формиат. Наивысшие скорости и глубина деструкции органического вещества характерны для торфянистых илов.

Fe^{3+} -редуценты – единственные микроорганизмы осадков, способные восстанавливать и переводить нерастворимые соединения Fe^{3+} в растворённое состояние – в отличие от прочих анаэробов, усваивающих только растворённые вещества. По этой причине Fe^{3+} -редуцирующие микроорганизмы конкурентоспособны в борьбе за органические вещества осадков. Кроме того, в соответствии с величиной электрохимического потенциала, в микробиологическом разложении органического вещества восстановление Fe^{3+} предшествует сульфатредукции и метангенерации. Последние развиваются в более глубоких слоях донных осадков с низкими потенциалами (Потехина, 2005). В то же время, при наличии достаточно высоких концентраций

сульфатов и слабого круговорота железа доминируют сульфатредукторы, и в водах таких водоёмов содержание железа значительно снижено из-за быстрого накопления его в илах (Горбунов М.Ю., частное сообщение).

Иммобилизация железа без смены обстановки (и, соответственно, степени окисления) может происходить за счёт образования сидерита FeCO_3 или железистого доломита. Процесс роста сидеритовых конкреций реализован в морских илистых отложениях на относительно глубоководных участках. Конкурирующий с ним процесс пиритизации при этом ограничивается в первую очередь необходимостью генерирования элементарной серы. В присутствии большого количества фосфатов железо может осаждаться в виде вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что характерно в первую очередь для болот. Механизм образования вивианита в культурах метанотрофных бактерий был изучен в нашей работе (Шерышева, Мороз, 2012). Однако фитоморфозы за счёт сидерита и вивианита образуются в редчайших случаях.

В континентальных условиях иммобилизация железа чаще всего происходит путём образования оксигидроксидных минералов, в первую очередь гидрогётита, который далее частично дегидратируется до гётита, с формированием полиминерального образования – лимонита:



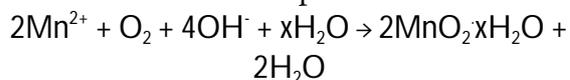
Из приведённых уравнений видно, что восстановлению железа способствует кислая среда, а окислению – щелочная.

Поскольку в данном случае и источник железа, и продукт его иммобилизации идентичны, биогеохимический цикл железа сокращается настолько, что может легко быть реализован как динамически равновесный. Действительно, в условиях стратифицированных озёр умеренной зоны устанавливается баланс форм (и, соответственно, концентраций) железа, поддерживаемый за счёт деятельности систем микроорганизмов, оби-

тающих по разные стороны барьера (Уманская и др., 2007).

Любой растительный остаток в аэробной обстановке образует на своей поверхности местный геохимический барьер. А в условиях слабого насыщения иловых или грунтовых вод органическим веществом параметры этого барьера могут значительно смещаться в результате деятельности микроорганизмов, массово развивающихся на этом остатке. Ими могут быть железобактерии, и в этом случае вокруг растительного остатка за счёт их клеточных отложений образуется лимонитовая рубашка. Она нарастает вовне – в сторону источника кислорода, а органические вещества, по-видимому, диффундируют сквозь неё в степени, достаточной для поддержания жизнедеятельности колонии. При достаточной толщине рубашки она сохраняет форму и препятствует заполнению вмещающим осадком пустот на месте органики. При наложенной минерализации в последующем в них могут образоваться отливки, но нередко сохраняются и исходные пустоты (рис. 31). Точно так же формируются и отпечатки. При благоприятных условиях процесс может протекать вплоть до образования железорудных линз и даже пластов, внутри которых обнаруживаются растительные остатки (рис. 32-33).

В случае присутствия в воде достаточного количества растворённого марганца он может выделяться железобактериями совместно с железом и входить в виде псиломелана¹² в состав лимонитового агрегата:



Необходимо отметить, что процесс окисления марганца легко протекает только микробиологическим путём. Аналогичный абиогенный процесс имеет значительные кинетические ограничения и не реализован для большинства природных вод [в нормальном диапазоне pH] (Юдович, Кетрис, 2013).

В местах разгрузки подземных вод, несущих железо в восстановленной форме, легко протекает и хемогенное окисление железа. Образующиеся отложения оксигидроксидного состава могут обволакивать растительные остатки. При этом чаще всего возникают смешанные железисто-кальцитовые образования по типу известкового туфа.

Нередко псевдоморфозы по древесине имеют участки и окремнения, и ожелезнения. В этом случае процесс может протекать различно. Чаще всего лимонитизация имеет наложенный характер и проявлена в виде плёнок, налётов, рубашек и выполнения полостей в древесине (рис. 34). В некоторых случаях наблюдается прокрашивание окаменелой древесины окси-гидроксидами железа вглубь. Иногда такое окрашивание объясняют пропиткой растворами солей железа неотверждённого геля кремнекислоты (по: Кантор, 1997). Тем не менее, близкий результат может быть достигнут при пропитке консолидированной пористой структуры – в особенности канальной, каковую и представляет из себя халцедон. В случае периодического протекания процесса как на поверхности, так и внутри пористых структур могут образовываться кольца Лизеганга (рис. 35-36). Естественно, что они могли сформироваться лишь после полной деградации органического вещества, препятствующего окислению железа. Кристаллический кварц также может быть окрашен путём окклюдирования. Так, на местонахождении Аксаково концентрация механических включений окси-гидроксидных минералов железа в кристаллах кварца столь велика, что он по облику близок к мориону (рис. 37).

Оксидно-гидроксидные плёнки, представленные смесью минералов железа (магнетит, сидерит, гётит, гематит) способны легко откладываться на поверхности антрацита. Антрацит, с одной стороны, обладает плотной

¹² Состав псиломелана отвечает минеральному виду с общей формулой $(\text{A}, \text{H}_2\text{O})_{z-2}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+})_z(\text{O}, \text{OH})_{2z}$, где $z = 5$ или 8 , $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba}$. Составляющие его минеральные индивиды изучены недостаточно. Представленное химическое уравнение отражает предельный случай полного окисления марганца

поверхностью, с другой – имеет на ней достаточное количество функциональных групп (в основном карбоксильных), способных к поверхностной хемосорбции Fe^{2+} . Сорбированное железо при действии растворённого кислорода окисляется; при этом углерод не выполняет восстановительных функций вследствие высокого энергетического барьера активации. Возникающая в результате оксигидроксидная плёнка имеет незначительную толщину, и в ней возможна интерференция, приводящая к радужной окраске, золотистому и иным оттенками, видимым под определённым углом, и подобным оптическим эффектам. Отлагаясь на растительных отпечатках, такие плёнки могут резко выделять их цветом на вмещающей породе (рис. 38).

Предельным случаем ожелезнения древесины является образование по ней псевдоморфоз в лимонит-гематит-магнетитовой ассоциации. Соответствующие проявления известны, например, на КМА и в Молдове (О.Ю. Андрушкевич, частное сообщение). Такая ассоциация возникает, вероятнее всего, при хемогенном окислении пирита (см. раздел 6 в настоящей статье).

5. МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ХРОМОМ

Минерализация хромом растительных остатков является одной из наиболее необычных; подобные замещения древесины известны лишь в нескольких местах мира. Основной парадокс здесь заключается в слабой геохимической подвижности хрома. Тем не менее, на камском правобережье (Пермская и Кировская обл., Удмуртия) известна крупнейшая в мире группа месторождений хромового минерала $Ca_{0,3}(Cr,Mg,Fe)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ волконскоита.

Одной из главных морфологических разновидностей минерала там являются удлинённо-уплощённые псевдоморфозы (рис. 39) по стволам и обломкам деревьев длиной до 17 м. В качестве включений в волконскоите установлены нередко ограниченными зёрна кварца, представляющие собой перекристаллизованные

реликты окремнёлой древесины, новообразованные редкие минералы. Однако наиболее распространены включения гидрогётита, обогащённого оксидами хрома и кремния. Оксиды железа обособляются в самостоятельные выделения, что позволяет предполагать их образование в результате распада некогда единого геля.

Месторождения приурочены к красноцветным терригенным отложениям уржумского и частично казанского ярусов среднего отдела пермской системы¹³ и контролируются тектоническими впадинами. Волконскоитовые тела приурочены к конгломератам и жёлто-бурым косослоистым песчаникам, характерным для речных отложений. Г.И. Енцовым (1952) было показано, что волконскоитсодержащие участки тяготеют к выпуклым береговым отрезкам палеопотока, соответствующим намывным зонам, где скапливались древесные остатки. Палеорусловые отложения подстилаются водоупорным горизонтом аргиллитов и алевролитов, что способствует циркуляции в продуктивной толще обогащённых хромом грунтовых вод. Волконскоитовые выделения всегда окружены песчаником, окрашенным в интенсивно ржаво-бурый цвет (Чайковский, Симакова, 2009).

Источником хрома для волконскоита могли быть только акцессорные продукты разрушения ультраосновных и основных пород Урала в составе песчаников и/или конгломератов. Так, среди основных акцессорных минералов углей пермского возраста Татарстана указан крокоит (Исламов, 2012). Согласно Ю.С. Симаковой (2000), «в работах пермских геологов (Пескин, 1962, 1964; Дозмаров, 1987) рассмотрены геохимические барьеры, которые могли привести к выпадению Cr в осадок, и предпочтение отдано взаимодействию глеевых кислых вод и щелочного барьера. Ими была предложена схема образования месторождений и проявлений волконскоита за счет восстановления растворенного в подземных водах хрома на участках

¹³ Названия стратиграфических подразделений из оригинала заменены на валидные

с восстановительной средой, создаваемых незамещенной карбонатами и кремнезёмом захороненной древесиной».

Из этой же работы (Симакова, 2000) можно почерпнуть современные представления о минералогии и генезисе волконскоита в этих месторождениях. «В образовании волконскоита значительную роль играет взаимодействие хромсодержащих растворов с исходным органическим веществом и микроорганизмами. Биохемогенное происхождение волконскоитовых тел выявляется при изучении микроструктуры волконскоита; оно подтверждается наличием в нём наноструктур, отождествляемых со скоплениями фоссилизированных бактерий».

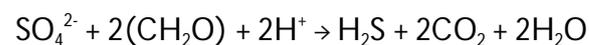
На наш взгляд, химические выкладки из последней работы, предполагающие миграцию хрома в виде CrO_4^{2-} , небесспорны. Несмотря на это, можно согласиться с основным выводом: при активном влиянии микробной деятельности на участках с захороненным и перерабатываемым микроорганизмами органическим веществом происходило формирование смешанного геля гидроксидов Fe^{3+} - Cr^{3+} состава. Раскристаллизация его привела к образованию смектитового минерала. Из-за неоднородности состава исходного геля в процессе его раскристаллизации в пределах одного микрокристаллита могли образоваться смектитовые фазы с различным содержанием хрома.

6. ПИРИТИЗАЦИЯ

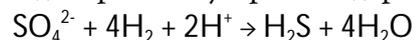
Наиболее древней по времени возникновения является сероводородная обстановка. В настоящее время она имеет черты реликтовой. В то же время для осадочных толщ такая обстановка значительно изменена по сравнению с первичной, которая формировалась преимущественно за счёт поствулканической сульфатной активности.

Для осадочных толщ основным продуцентом сероводорода является жизненный цикл анаэробных микроорганизмов – сульфатредуцирующих прокариотов (СРП). В качестве основного источника здесь выступают сульфаты эвапоритовых отложений и/или релик-

товых вод древних морских бассейнов. В результате процесса диссимиляционной сульфатредукции СРП запасают энергию. В качестве акцептора электронов ими используется обладающий низким окислительно-восстановительным потенциалом сульфат-ион. Донорами в большинстве случаев (для хемоорганогетеротрофных СРП) служат органические вещества, образующиеся при анаэробном разложении биомассы – пируваты, лактаты, сукцинаты, малаты, этанол и другие спирты, высшие жирные кислоты и ряд других:



Хемолитоавтотрофные СРП используют в качестве донора молекулярный водород:



В последнее время установлено существование экосистем, в которых образование необходимых для жизнедеятельности СРП водорода и ацетата осуществляется метанотрофными археями (Boetius et al., 2000; Пименов, 2009). Опять-таки, в последние годы ведётся изучение СРП, сохраняющих жизнедеятельность при заметных концентрациях кислорода (Брюханов, 2015 и др.).

Ответственными за закисление среды могут быть как углекислота, так и низкомолекулярные органические соединения – продукты разложения той же биомассы (молочная, пропионовая, уксусная, муравьиная кислоты).

Следующий источник образования сероводорода – гниение белков биоматериала, опять-таки в анаэробных условиях. Данный процесс может как сопровождать сульфатредукцию, так и протекать отдельно в очагах сероводородной обстановки, возникающих чаще всего в застойных зонах водоёмов. В основе лежит деструкция тиоаминокислот, в первую очередь цистеина; особенно легко она протекает в щелочных средах.

Большие количества сероводорода могут накапливаться в верхних слоях морских донных отложений и в некоторых случаях – в придонных водах морей, отличающихся высокой биологической продуктивностью и

слабой циркуляцией (современное Черное море глубже 200 м).

В условиях слабого вертикального водообмена, привязанного к тектоническим нарушениям, буровым скважинам или вследствие проникновения из одного проницаемого горизонта в другой через «эрозионные окна» в водоупорах, какая-то часть сероводорода может поступать с водами из глубоких горизонтов осадочных пород. Сероводород из этого источника иногда именуют «ювенильным», т.е. предполагается его прямое поступление из мантийных флюидов. Более вероятно, что для случая платформенных зон поступление ювенильного сероводорода незначительно, а повышенные концентрации этого соединения в водах застойного режима глубоких горизонтов носят ископаемый характер и также имеют биогенное происхождение.

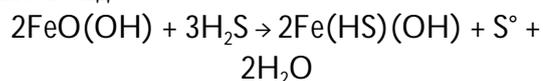
Избыточный сероводород способен легко отлагаться в виде сульфидных минералов. В платформенных обстановках, по причине преобладания соединений железа, резко преобладает процесс пиритизации.

Несмотря на лёгкость образования пирита, механизм данного процесса довольно сложен и до сих пор является предметом дискуссий. Не подлежит сомнению, что на первой стадии первоначально отлагается аморфный гидротроилит. Таким образом, опять-таки за счёт первоначального отложения аморфного материала может быть достигнута высокая детализация передачи матричной поверхности.

Гидротроилит уже на ранней стадии диагенетических процессов превращается в дисульфиды – пирит и марказит. При этом преимущественному образованию марказита способствуют более низкие значения pH и температуры (Годовиков, 1983). Проблема заключается в том, что для дальнейшего превращения гидротроилита в дисульфиды требуется его сульфидизация элементарной серой, для чего, с одной стороны, необходима окислительная обстановка, с другой – сво-

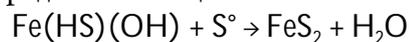
бодный кислород является слишком мощным окислителем, а образование дисульфидного мостика, как правило, происходит лишь при действии мягких окислителей, не разрушающих далее образованный продукт.

Наиболее простым путём является хемогенный процесс вторичного восстановления. Исходным материалом для отложения гидротроилита здесь служат не железистые воды, несущие растворённое железо в форме Fe^{2+} , а отложения, содержащие оксигидроксидные минералы Fe^{3+} . При этом железо, восстанавливаясь, на первой стадии частично окисляет сероводород до элементарной серы. С учётом дегидратации (протекающей на кратковременной первой фазе старения осадка) это имеет вид:



Несмотря на то, что образующаяся фаза по своему составу близка к моносульфидам, ее катионная подрешетка близка к дисульфиду.

На второй стадии старения осадка происходит медленное образование пирита за счёт фазы-предшественницы:



Образование пирита идет приблизительно в течение года при комнатной температуре в близонейтральных средах. Повышение температуры значительно ускоряет процесс. В слабнокислой среде (pH 5,0-6,0) процесс также существенно ускоряется, а в щелочной (pH 8,0 и выше) в минералообразующей среде наблюдается стабилизация гидротроилита. При pH 4,0-5,0, вероятно, происходит непосредственное образование пирита в смеси с марказитом из раствора (Фадеев, 2003).

Для того, чтобы осуществлялся указанный механизм, в зоне протекания формирования пирита должны существовать отложения железоксидных минералов. Таким образом, сочетание восстановительной и окислительной обстановок контролирует зоны пиритизации, а сероводород может поступать в них за счёт транспортировки (рис. 4б).

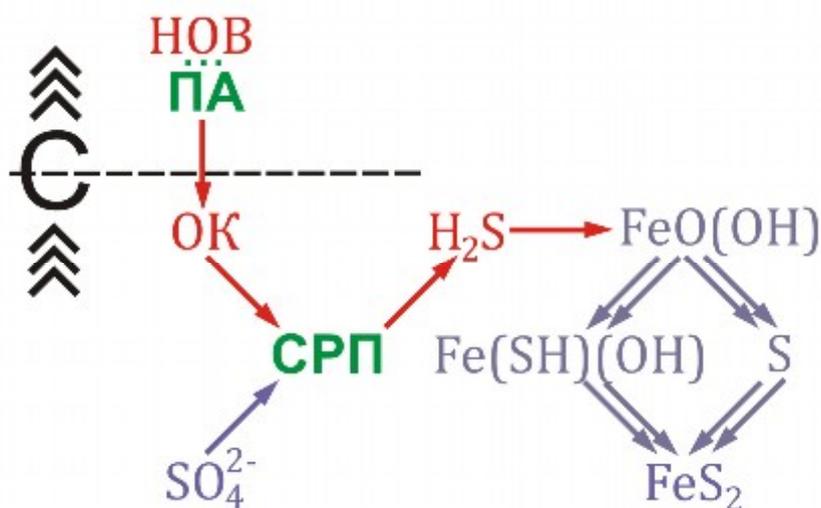


Рис. 46. Схема образования пирита по окислительно-восстановительному механизму

Обозначения к рис. 4 и 5: К, С – кислородный и сероводородный барьеры и направление их распространения; микроорганизмы: БСБ – бесцветные серобактерии, ЖВП – железовосстанавливающие прокариоты (Fe^{3+} -редуценты), ПА – первичные анаэробы, ПСБ – пурпурные серобактерии, СРП – сульфатредуцирующие прокариоты, ТБ – тионовые бактерии; красное – первично продуцируемые микроорганизмами вещества, синее – продукты химических взаимодействий и вещества смешанного происхождения; НОВ – неживое органическое вещество (мортмасса), ОК – органические кислоты; линии: одинарная – миграция вещества, двойная – химическое превращение, толстая – основное направление

Scheme of pyrite formation by oxidation-reduction mechanism

Legend to Fig. 4 and 5: К, С – oxygenic and hydrosulphuric barriers and the direction of expansion; microorganisms: БСБ – colorless sulfur bacteria, ЖВП – iron reducing prokaryotes (Fe^{3+} -reducers), ПА – primary anaerobes, ПСБ – purple sulfur bacteria, СРП – sulfate-reducing prokaryotes, ТБ – thiobacteria; red – the primary substance produced by microorganisms, blue – products of chemical reactions and materials of mixed origin; НОВ – non-living organic matter (mortmass), ОК – organic acids; line: single – migration of materials, double – chemical conversion, bold – the basic direction

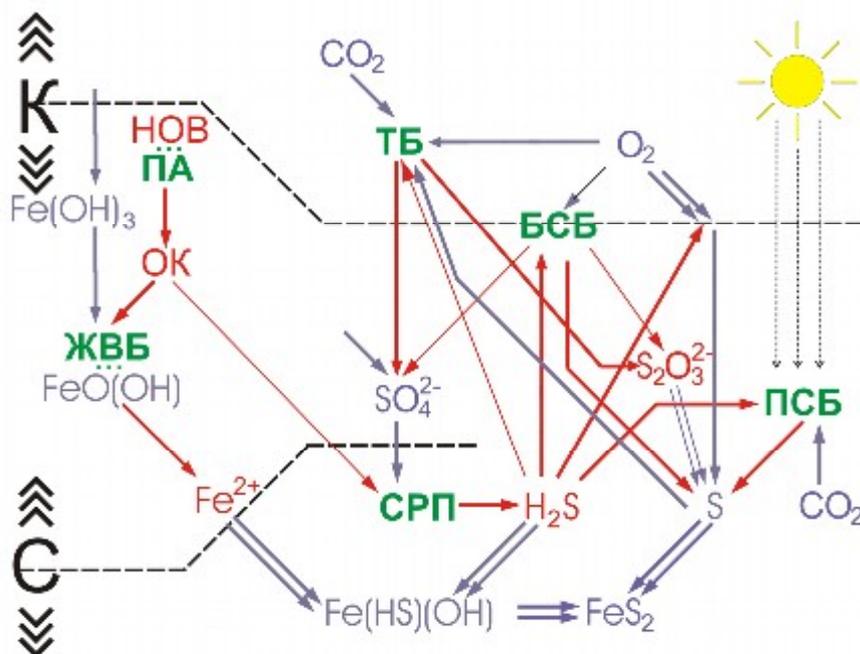


Рис. 47. Схема образования пирита по кислотно-основному механизму. Показаны основные возможные пути генерирования элементарной серы. См. обозначения к рис. 46

Scheme of Pyrite formation by acid-base mechanism. The main possible ways of generating elemental sulfur are shown. See Refer to Fig. 46



Рис. 48. Пиритизированный аммонит сем. *Perisphinctidae*, поражённый «пиритовой болезнью» (увел. 32×). Поверхность покрыта лучистыми агрегатами мелантерита $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Юра, оксфорд. Московская обл., Раменский р-н, местонахождение Марково. Фото А.А. Мироненко (<http://ammonit.ru/tag/2878/foto/37879.htm>)



Рис. 49. Образец пиритизированной древесины в свежем виде и он же, разложившийся через 6 мес. в результате поражения «пиритовой болезнью». Юра, келловей. Саратов, местонахождение Дубки. Фото А.А.Девяткина (<http://www.ammonit.ru/foto/9076.htm>, <http://ammonit.ru/tag/2878/foto/14412.htm>)



Рис. 50. Железисто-известковый туф с отпечатками листьев ивы *Salix* sp. aff. *bebbiana* Sarg. Плейстоцен – голоцен. Самарская обл., Большеглушицкий р-н, ур. Каменодольск. Самарский ОИКМ им. Алабина. Определение Н.А. Гашевой (ИПОС СО РАН). Фото Д.В. Варенова



Рис. 51. Выполненное кальцитом ядро побега хвощевидного *Neocalamites* sp.(?) из конгломератов. Нижний триас. Самарская обл., Борский р-н, с. Алексеевка. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3567

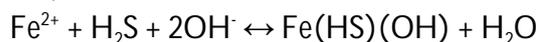


Рис. 52. Фосфатизированная древесина, отдельность и поперечный спил. Юра, ниж. оксфорд (?). Самарская обл., Сызрань, Заводское обнажение. Экологический музей ИЭВБ РАН, № 3444. Дар Я. Кучеры

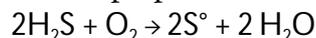


Рис. 53. Замещенные кальцитом норки двустворчатых моллюсков-камнеточцев *Lithophaga sp.* в фосфатизированной древесине. Юра, ниж. оксфорд (?). Самарская обл., Сызрань, Заводское обнажение. Образцы Я. Кучеры

Образование гидротроилитовых осадков может происходить и путём воздействия сероводорода на содержащие Fe^{2+} воды без участия окислителей – по кислотно-основной реакции:



Здесь существует несколько важных обстоятельств. Во-первых, поскольку сульфиды железа неустойчивы в кислой среде, для смещения равновесия вправо исходная среда должна иметь щелочной характер, что более характерно для карбонатных осадков. Во-вторых, в этом случае должен иметься альтернативный источник элементарной серы для процесса пиритообразования. Простейшим из них является химическое окисление на кислородном барьере:



Одна из проблем здесь заключается в сильной гидрофобности элементарной серы, что в сочетании с лёгкой дальнейшей окисляемостью затрудняет её транспорт в донные отложения.

Среди микроорганизмов источником серы, необходимой для пиритообразования, способны быть бесцветные серобактерии. Отличительной особенностью и критерием для отнесения к полифилетической группе бесцветных серобактерий является способность к внутриклеточному накоплению включений элементарной серы при достатке серо-

водорода в среде обитания. По типу питания данные организмы обычно являются миксотрофами, что обеспечивает высокую приспособляемость к быстро меняющейся среде обитания. В неблагоприятных условиях серобактерии расходуют запас серы, окисляя его до сульфата. Однако данные микроорганизмы являются облигатными микроаэрофилами. Их развитие приурочено к определенным экологическим нишам, характеризующимся присутствием невысоких концентраций сероводорода, порядка долей – нескольких мг/л и одновременно наличием достаточных концентраций органических веществ. Многие из них – постоянные обитатели ниш, где происходит разложение отмершей водной растительности, листового опада. Как правило, подобные условия характерны для границы окислительно-восстановительной зоны на разделе вода – грунт, реже – в зоне хемоклина озер, в донных осадках серных источников, в сточных водах. Это типичные "градиентные" микроорганизмы, существующие в неравновесных условиях среды и, как правило, приспособленные к миграции в зону оптимальных условий развития. Так, клетки *Thiovuim* образуют слизистую взвесь между микроаэрофильным и сульфидсодержащими микрослоями воды, толщиной не более 50 мкм, вдоль которой постоянно мигрируют клетки (Грабович, 1984).

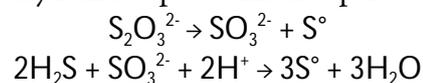
Следует отметить, что бактериальные маты, сформированные серобактериями, чрезвычайно распространены в современных серных источниках в бассейне р. Сок (рис. 40). Они обусловили накопление гидротроилит-содержащих илов в питаемых этими источниками озёрах и речках (рис. 41). Наши наблюдения не выявили присутствия пирита в верхних зонах этих илов; литературных данных по нему для указанного района не найдено. Однако такое отсутствие здесь пирита может объясняться недостаточной изученностью вопроса.

Известны ещё две группы фотолитоавтотрофных прокариотов, способных окислять сероводород до элементарной серы – пурпурные и зелёные серные бактерии. Они существуют в анаэробных условиях, используя углекислый газ в качестве единственного источника углерода. Зелёные серные бактерии – более строгие анаэробы, по этой причине бактериальное сообщество при совместном обитании зелёных и пурпурных серных бактерий расслоено. Однако представители этих групп нуждаются в освещении и по этой причине способны существовать лишь в особых обстановках (главным образом, в форме бактериопланктона) и мало подходят на роль основных пиритообразователей. Тем не менее, в стратифицированных озёрах Самарской луки группа пурпурных, представленная сем. *Chromatiaceae*, составляет основную часть биомассы металимниона, а зелёные *Chlorobiaceae* – гиполимниона (Жариков и др., 2007). Поскольку пурпурные серные бактерии накапливают серу внутриклеточно, а зелёные – выделяют её во внешнюю среду, то транспорт элементарной серы в зону пиритообразования имеет заметные различия.

Важно и ещё одно обстоятельство: в случае продуцирующей элементарную серу бактериопланктона значительная её часть может преодолевать зону хемоклина и «выедаться» тионовыми бактериями, формируя замкнутый цикл (рис. 47).

Здесь же необходимо учесть «скрытые резервы» серы в виде тиосульфатов и сульфитов, продуцируемых отдельными группами

окисляющих сероводород бактерий – в первую очередь, тионовых. Помимо этого, образование этих соединений при окислении сероводорода возможно и хемогенным путём. Эти соединения способны реагировать с сероводородом либо диспропорционировать, в обоих случаях с образованием серы:



Данные соединения как интермедиаты в пиритообразовании изучены очень слабо, хотя их участие доказано на примере отдельных рудных месторождений (напр., Kucha, Stumpfl, 1992). С точки зрения рассматриваемого вопроса важна их хорошая растворимость, а следовательно, лёгкость переноса серы с возможностью быстрой её регенерации в элементарном состоянии.

Поскольку пиритизация по кислотно-основному механизму генерации гидротроилита (рис. 47) протекает в условиях резкого дефицита элементарной серы, причём её поступление идёт в нерастворённом виде – то есть, только на поверхность дна – то происходит накопление гидротроилитовых илов с низким содержанием пирита (от единичных зёрен до долей %). Однако в период смены режимов с морского на пресноводный концентрации рассеянного пирита в осадках могут значительно повышаться: так, при исследовании соответствующих водоёмов Карелии обнаружены его концентрации до 2% в отдельных слоях (Толстобров и др., 2011). Заметно увеличены концентрации пирита за счёт деятельности СРП и в илах лиманных отложений – по причине одновременного поступления и органики, и сульфатов, и обеих форм железа с речным стоком. По-видимому, органическое вещество макроскопических объектов в условиях слабой пиритизации бесследно разлагается до того, как может быть сформирована фитоморфоза. С другой стороны, микрообъекты типа спор или пыльцы могут попасть в область локального превышения концентраций и подвергнуться пиритизации. Здесь существует опасность принять выделения фрамбоидального или глобулярного пирита за микрофоссилии.

Основным фактором, ограничивающим образование пиритовых фитоморфоз из разлагающегося органического вещества как основного источника сероводорода, является низкое содержание серы в растениях и особенно в древесине. Для нормального же протекания замещения пиритом нужен мощный её источник. Это тем более важно, что массы сухого вещества растительного остатка и образованной из этого остатка фитоморфозы различаются почти на порядок.

Существует и ещё одно важное ограничение, связанное с возможностью образования фитоморфоз по данному механизму. Оно связано с тем, что СРП, во-первых – вторичные анаэробы, а во-вторых, уступают прямым конкурентам – Fe^{3+} -редуцентам (Потехина, 2005). То есть, зона обитания сульфатредуцентов в экосистеме обязательно бедна либо питательной средой (за счёт выедания конкурирующими анаэробами), либо Fe^{2+} за счёт невысокой численности Fe^{3+} -редуцентов. Однако и то, и другое препятствует быстрому пиритообразованию, необходимому для формирования любых биоморфоз.

В случае же протекания процесса через окислительно-восстановительный механизм генерации гидротроилита, рассмотренный выше (рис. 46), идёт параллельное образование стехиометрического количества серы. Это даёт возможность быстрой пиритизации в условиях распространения зоны сероводородного заражения. По всей видимости, быстрое перемещение барьерных зон (в том числе по причине сезонности климата) является одним из наиболее значительных факторов, контролирующих пиритизацию органических осадков.

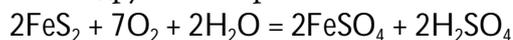
Сера, полученная при окислении сероводорода, является коллоидной; процессы коагуляции коллоидов приводят к формированию характерного фрамбоидального облика пирита (рис. 42). При этом для кислотно-основного пути пиритообразования морфология первичных выделений пирита в осадках слабо зависит от способа его образования – фрамбоиды могут быть образованы за счёт

как микробиологического, так и хемогенного процесса (Белогуб, 2009). В пиритизированных первично-сероцветных породах любого генезиса всегда присутствуют фрамбоидальные агрегаты пирита. В русловых песках эти агрегатами сложены фитоморфозы по растительному детриту и различным по величине обломкам древесины. Далее фрамбоиды могут обрастать пиритом и марказитом с более обычной структурой (Расулова, Яшунский, 1988), рис. 43. В озёрах Южного Урала кристаллический пирит появляется наряду с фрамбоидальным лишь в нижних горизонтах донных осадков, относящихся к началу образования озёр [начало голоцена] (Масленникова и др., 2011). Заметим, что структура первичных фрамбоидов легко сохраняется по той причине, что из-за химического своеобразия дисульфидов собирательная перекристаллизация пирита сильно затруднена.

Напротив, во вторично-восстановленных породах, образовавшихся по пластово-окисленным или поверхностно-окисленным в результате проникновения сероводородсодержащих вод, фрамбоидальные агрегаты пирита во всех случаях отсутствуют (Яшунский Ю.В., частное сообщение), рис. 44.

Таким образом, в реальной обстановке могут иметь место оба механизма пиритизации растительных остатков, различаясь по типоморфным признакам.

Попадая в кислородную среду, пиритизированные фоссилии, как правило, подвергаются быстрому тотальному разрушению с образованием серной кислоты, мелантерита, ярозита и других минералов железа:



Данный процесс направляется хемолито-трофными тионовыми бактериями – предпочитающими кислые среды *Halothiobacillus neapolitanus* (рис. 45), близнеи-нейтральные среды – *Acidithiobacillus thioparus*, и др. (Яхонтова, Зверева, 2000). Тионовые бактерии широко распространены в водоёмах, почве, рудных месторождениях. Для *A. ferrooxidans* пиритовые залежи являются естественной средой обитания; этот микроорганизм нашёл применение в горно-

добывающей промышленности для микробиологического выщелачивания (в т.ч. подземного) металлов из руд. В отличие от остальных известных видов, последний окисляется не только серу, но и железо пирита (до Fe^{3+}).

Явление деструкции пиритовых масс может наблюдаться как в природе, так и в коллекциях; в последнем случае он носит наименование «пиритовая болезнь». Образующийся при окислении пирита раствор серной кислоты очень агрессивен и разрушает даже непиритизированные соседние образцы, уничтожает этикетки, портит материал витрин. Хранение «заболевшего» образца вместе с другими вызывает их ускоренное заражение. Оптимальная температура роста тиобактерий составляет 28-30°C. Однако прокалывание или антибактериальная обработка образца не гарантируют излечение «болезни», если образец остаётся во влажной среде.

На первых стадиях «болезни» образец покрывается беловато-серым налетом. Его удаление значительно замедляет, но не останавливает развитие «болезни». Иногда «болезнь» протекает в скрытой форме – в полостях внутри образца. При дальнейшем развитии «болезни» поверхность образца под серым налетом становится более тёмной, покрывается мелкими порами, растрескивается (рис. 48). При избытке влаги образуются ржавые налёты вследствие окислительно-гидролитического разложения $FeSO_4$. Процесс протекает до полного разложения сульфидов.

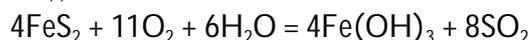
В наибольшей степени «пиритовой болезни» подвержены окаменелости, некоторое время находившиеся на поверхности и подвергавшиеся воздействию влаги. Реже всего «болеют» окаменелости, извлечённые непосредственно из коренного слоя и очищенные сухим способом, либо быстро высушенные сразу после мытья.

Из двух полиморфных модификаций менее устойчивы к действию «пиритовой болезни» образцы, сложенные марказитом. Причина

заключается в большей энергоёмкости метастабильных модификаций. Эта же причина лежит в основе того, что устойчивость дисульфидов железа к окислению в зоне гипергенеза в большей степени зависит от их агрегатного состояния (дисперсности), нежели от термодинамических характеристик, которые у этих минералов достаточно близки. В любом случае агрегаты тонкокристаллического, а тем более крипнокристаллического (и фрамбоидального) пирита будут окисляться быстрее, чем более крупнокристаллические агрегаты марказита¹⁴.

К сожалению, структура пиритизированных растительных образцов (в подавляющем большинстве это древесины) такова, что они наиболее подвержены микробиологическому распаду (рис. 49).

Стоит отметить, что в отсутствие постоянной влажности на дневной поверхности может иметь место хемогенное окисление пирита. Оно протекает по иному механизму, когда нацело окисляется железо, а сера – лишь до 4-валентного состояния:



Вода в процессе химического окисления пирита кислородом (воздуха или растворённым) выступает как кислотно-основной агент. В этом случае активность проявляют гидроксид-анионы, образующиеся при диссоциации молекул воды. При этом снижается энергетический барьер реакции окисления за счёт высокой подвижности гидроксила и за счёт сольватации образующихся ионов, содержащих серу в окисленных состояниях.

Образующийся при этом гидрогётит (лимонит) способен далее дегидратироваться, превращаясь в гётит $FeO(OH)$. Поскольку железо в этом процессе не переходит в раствор, образуются устойчивые псевдоморфозы по сульфидным минералам.

Профилактика и лечение «пиритовой болезни» заключается в предотвращении доступа влаги и атмосферного кислорода к образцу. Для этого используются различные химические соединения, способные

¹⁴ Ю.В. Яшунский, цит. по: <http://ammonit.ru/text/361.htm#57650>

пропитать и создать на его поверхности слой, исключающий доступ влаги и воздуха. Самым распространенным средством является парафинизация окаменелостей, иногда применяются растворы лаков, эпоксидных смол, более дорогостоящие защитные полимерные составы. Обработку гидрофобизаторами (типа парафина) затрудняет то, что поверхность окисляющегося пирита приобретает повышенную гидрофильность, поэтому их адгезия к различным участкам одного и того же образца может значительно отличаться. Для предварительной обработки рекомендуются прокалывание, обработка антибиотиками, обеззараживание в щелочных средах (пары аммиака и др.). Сборы и коллекции необходимо хранить строго в сухом помещении, желательна полная изоляция пиритизированных образцов друг от друга. Однако ни один из этих способов как в отдельности, так и в комплексе не даёт полной гарантии сохранности образца в дальнейшем, поэтому желательны периодические осмотры и, в случае необходимости, повторная обработка (Мироненко, Морозов, 2013).

Длительный опыт показывает, что любые пиритизированные образцы, и в особенности связанные с флористическими остатками, должны быть немедленно и по возможности полно и детально отсняты, описаны, изучены, с учётом высокой вероятности их утраты при хранении.

7. БАРИТИЗАЦИЯ

Баритизация древесных остатков является одной из наиболее проблемных тем среди процессов фоссилизации. С одной стороны, несомненно, что в складчатых областях и, по-видимому, также в зонах распространения стратиформной минерализации с участием барита замещение им древесных остатков является рядовым явлением. С другой – для востока Русской плиты нет указаний на сколько-нибудь значимое распространение рассеянного барита – ни в карбонатах, ни в кластитах, ни в пелитах. Напротив, для мезозойских глинистых толщ Среднего Поволжья

указывается содержание бария ниже кларкового (Низамутдинов, 1971).

Поскольку сульфат бария химически индифферентен к кислотности среды и не образует коллоидов, единственным механизмом замещения им остатков организмов может служить реакция с менее растворимыми сульфатами – например, отложенным в порах древесины вторичным гипсом. Далее может происходить рост уже сформированных кристаллов из бедных растворов. С учётом плохой миграционной способности бария в платформенной обстановке вероятность полного или даже частичного замещения древесины баритом на Русской плите крайне низка.

Сведения о заметном распространении баритизированных древесин в пермских и юрских отложениях Среднего Поволжья в источниках, датируемых ранее середины XX в., либо сомнительны, либо не подтверждаются при позднейших анализах. Вероятно, это связано с полевым определением барита «на глаз» – по тяжести образцов, форме кристаллов и т.п., поскольку определение барита методами классической химии весьма трудоёмко, а ныне используемые физико-химические методы в то время не имели достаточного распространения.

Попытка пролить свет на вопрос источника накопления бария в осадочных толщах оксфорд-кимериджского возраста юго-запада Татарстана предпринята в работе Э.А. Королёва с соавт. (2012). Баритовая минерализация там представлена горизонтом рудных конкреций. Ни о каких растительных остатках в статье не сообщается. В целом, авторы приходят к выводу об образовании барита за счёт разгрузки глубинного флюида в период активизации тектонического нарушения, в окислительной обстановке морских донных отложений.

По-видимому, вопрос о баритизации растительных остатков на территории Среднего Поволжья следует пока оставить открытым.

8. ИЗВЕСТКОВАНИЕ

Возникновение фитоморфоз кальцитового состава является одним из наиболее простых случаев фоссилизации. Отложение кальцита или пород на его основе происходит при подщелачивании минералообразующей среды и/или за счёт разложения растворённых гидрокарбонатов с удалением углекислоты. Значительное защелачивание также происходит при поглощении растворённой углекислоты водорослями, высшими водными растениями и особенно цианобактериями.

Поскольку гидрокарбонатно-кальциевые воды широко распространены, то минерализация органических остатков либо отдельных зон в них кальцитом представляет собой рядовой случай. Типичным является образование карбонатных конкреций вокруг растительного остатка. При образовании известковых туфов в аэробных условиях они могут быть переполнены отпечатками вегетативных частей растений (рис. 50). В зависимости от условий, образующиеся конкреции могут иметь зональный характер или переменный состав. Описаны (Юдович, 1972, 1989) зональные фитоморфозы, в которых верхние части и центральные зоны пней полностью карбонатизированы, а прикорневые углефицированы. В переходной же зоне углефицирована только кора. Известны псевдоморфозы по древесине не только кальцитового состава, но и с преобладанием анкерита или доломита (Манская, Кодина, 1975).

Зачастую кальцит в фитоморфозах является вторичным минералом, выполняющим пустоты или слагающим ядра. Так, кальцитовые ядра хвошевидных (?) являются единственной формой сохранения растительных макроостатков в нижнетриасовых конгломератах Общего Сырта (рис. 51).

9. ФОСФАТИЗАЦИЯ

Несмотря на то, что фосфатизация органических остатков является чрезвычайно распространённым процессом в платформенных обстановках, остатки высших растений фосфатируются довольно редко. Это связано с низким исходным содержанием

фосфора в большинстве органов растений (за исключением семян). По этой причине весь высвобождающийся в процессе разложения фосфор сразу выедается микроорганизмами.

В то же время, если имеется сторонний мощный источник фосфора, древесные остатки могут полностью фосфатизироваться, замещаясь типичной для желваковых фосфоритов смесью минералов группы апатита (курскит, подолит, гидроксилapatит). Такие фитоморфозы относительно широко распространены в горизонте желваковых фосфоритов в глинах на нижней границе кимериджского яруса верхнего отдела юрской системы в районе Сызрани (рис. 52), где они встречаются совместно с остатками нижеоксфордских грифей и фосфатизированными ядрами аммонитов нижней части верхнего кимериджа (Моров, Кучера, 2012).

В келловейских горизонтах конденсации на Общем Сырте также встречается много древесных остатков, однако здесь одновременно имеет место значительная лимонитизация. Остатки древесины присутствуют в переполненном фауной неоднородном фосфатно-железистом конгломерате, который в большинстве случаев можно отнести к песчано-алевритно-глинистому типу фосфоритов.

Генезис фосфоритов сложен, очень неоднозначен и полностью контролируется палеогеографическими условиями. В случае поздней юры–раннего мела востока Русской плиты их накопление, очевидно, связано с обстановкой относительно мелководных бассейнов – в литоральной и лагунно-заливной зоне, в полуизолированных морях, проливах и у уреза воды в водорослевых матах. При этом решающими для предсидиментогенеза являются условия расцвета жизни, создающего большие массы органического и скелетного вещества – первичного источника фосфора (Фролов, 1993).

Желваковые фосфориты представляют собой конкреции, как правило, неправильной формы, частично утратившие первичную форму из-за вторичных сверлений, кластирования, растворения, окатывания. Это прямо указывает на многостадийность процесса.

Если основная фаза диагенеза протекает вне литоральной зоны – что характерно в первую очередь для обстановки иловых вод – внутреннее строение желваков достаточно однородно во всех направлениях (это имеет место для содержащего древесные остатки оксфорд-киммериджского фосфоритового горизонта Сызрани).

Протоседиментогенез желваковых фосфоритов связывают с деятельностью цианобактериальных сообществ. Такое сообщество составлено разными группами микроорганизмов и имеет характерное строение. «Верхний слой занят тонкой плёнкой аэробных флексибактерий (*Aphanocapsa*, *Dunaliella*). Ниже идет фотосинтезирующий слой цианобактерий, выделяющих O_2 и поглощающих CO_2 с резким подщелачиванием среды. Под ним располагаются отмирающие цианобактерии, развиваются микроаэрофильные организмы и происходит поглощение кислорода. Еще ниже идет слой пурпурных анаэробных фотосинтезирующих бактерий (например, *Ectothiorhodospira*). Под ним располагается слой организмов, продуцирующих сероводород. ... Цианобактериальное сообщество представляет серию геохимических барьеров — окислительного, щелочного, сероводородного. В результате в нем происходит формирование минералов, из которых особенно характерно отложение карбонатов и гипса. Поэтому сообщество легко литифицируется и превращается в строматолиты» (Малёнкина, 2011). В целом, для фосфатизации водорослевых пленок и осадков и «вызревания» первичных фосфоритовых зерен необходима тиховодность.

По всей видимости, роль именно цианобактерий чрезвычайно значима и не ограничивается созданием щелочного барьера, необходимого для осаждения фосфатов (рН 8,3, по: Фролов, 1993). Ещё одно важное обстоятельство связано с накоплением ими фосфора в живых клетках в форме полифосфорных кислот (Горбунов М.Ю., частное сообщение). Таким образом, во-первых, достигается

сверхконцентрирование фосфора, а во-вторых, полифосфаты по растворимости сильно отличаются от простых фосфатов в сторону её повышения, что значительно облегчает миграцию фосфора в условиях основной фазы диагенеза.

Помимо цианобактерий, целый ряд других групп современных микроорганизмов также способны концентрировать фосфор в виде внутриклеточных гранул полифосфатов: бактерии, сувойки и пр. Микроорганизмы, накапливающие полифосфаты, являются доминирующими при осциллирующих окислительно-восстановительных условиях, поскольку это позволяет им хорошо переносить изменяющиеся условия (Малёнкина, 2015).

Кроме перифитона, заметную роль в поставке фосфора на биогеохимический барьер играет отмерший планктон, главным образом – перенесенный на литораль.

Если структура цианобактериального сообщества многократно воспроизводится без нарушения целостности продуцируемых образований, формируются строматолиты (Малёнкина, 2011). Однако, с большей степенью вероятности, рано или поздно вследствие волнений и придонных течений исходная структура фрагментируется, происходит скапывание и слипание плёнок, окклюдование частиц грунта, биотурбирование сгустков, частичное растворение и переотложение материала, что впоследствии приводит к образованию тромболитов¹⁵. Плёнками обволакиваются и любые субстраты – раковины моллюсков, древесные остатки и прочий материал.

Для литифицирования сгустков обязательна изоляция сульфат-иона, мешающего фиксации фосфора. Она достигается в восстановительных условиях у дна или в осадке, включая и его верхнюю пленку. Это подтверждается присутствием пирита, углеводов, чёрным цветом окклюдированных глинистых частиц, ассоциацией с темными сланцами, нередким отсутствием прикрепленных или бентосных организмов либо их

¹⁵ Литифицированные неслоистые сгустковые структуры

угнетенными формами (Фролов, 1993).

Формирующиеся тромболиты могут либо вернуться на стадию обрастания на поверхности дна, либо быть захоронены. В случае высоких концентраций растворённого фосфора в иловых водах (что является для них нормой) может быть продолжен рост исходных раннедиагенетических образований уже в виде типичных конкреций. Повышение концентрации растворённой углекислоты способствует растворению фосфатов, а её снижение – осаждению. Частое отсутствие карбонатов в желваках, растворение многих или всех раковин и, наоборот, обилие кремнезема указывают на несколько пониженные значения pH. Полноценные био- (в том числе фито-) морфозы окончательно формируются именно на этой стадии.

Периодические или эпизодические перемывы осуществляют конденсацию фосфатных зерен, желваков, костей или копролитов; при достаточной их сгруженности образуется плита. Согласно В.Т. Фролову (1993), перемыв и обогащение фосфоритов практически всегда осуществляются в окислительной обстановке. При этом имеют место вторичные сверления донными организмами (двустворчатые моллюски, полихеты и др.), кластирование, поверхностное растворение, окатывание. В настоящее время природу сверления фолодами (рис. 53) принято относить к механическому (Лебедев, 1992).

Фосфориты песчано-алеврито-глинистого типа близки к желваковым. Они формировались в условиях постоянного вымывания или неотложения глинистого материала в зоне действия слабых донных течений; при этом перемывания всего слоя не наступало или оно было неполным.

10. ФОССИЛИЗАЦИЯ МИКРООБЪЕКТОВ

Фоссилизация микрообъектов, к которым из растительных остатков относятся в первую очередь палиноморфы – споры и пыльца, имеет важные отличительные особенности.

Экзины пыльцевых зерен и спор высших растений сложены спорополленином – плохо изученным каркасным биополимером сме-

шанного состава на основе фенилпропановых звеньев, высших жирных кислот и конденсированных фенолов. Эти оболочки исключительно стойки, хорошо противостоят химическим воздействиям, почти не разрушаются и относительно слабо минерализуются. По сравнению с ними внутренние зоны значительно сильнее подвержены деструкции из-за различий в вещественном и структурном составе. По этой причине палиноморфы высших растений часто деформируются в процессе фоссилизации.

Быстрое разрушение спор происходит в условиях хорошей аэрации и высокого значения pH среды. Наиболее сильное разрушающее действие на пыльцу оказывает совокупность физических, химических и микробиологических факторов. Сохранность пыльцы в кислых почвах может быть объяснена образованием минеральных капсул вокруг пыльцевых зерен (Манская, Кодина, 1975). Лучше всего пыльца и споры растений сохраняются в озёрно-болотных отложениях (торфа, сапропели), многих типах углей. В минеральных, в особенности карбонатных, отложениях палиноморфы встречаются реже.

С течением времени захороненные микрофитофоссилии подвергаются частичной минерализации. Сведения о её характере чрезвычайно скудны и малоинформативны. Основным процессом здесь является гумификация.

Возможность замещения любых микрообъектов минеральным веществом ограничивается размером образующихся кристаллитов. То есть, формировать микрофитофоссилии могут лишь те минеральные образования, которые в процессе отложения проходят аморфную фазу – в первую очередь, кремнезём и вещество углей. По этой причине, например, не происходит замещение пыльцы пиритом, т.к. размеры фрамбоидов сопоставимы с размерами пыльцевых зёрен. Изредка встречающиеся в литературе указания на пиритизированную пыльцу (например, Blasco, 2013), по-видимому, иногда ошибочны, в других случаях могут быть связаны с вторичными процессами пиритизации железистых

отложений, заключающих матрицы пыльцевых зёрен.

В лабораторных экспериментах показана возможность замещения в гидротермальных условиях различными неорганическими соединениями до 70% материала пыльцы – с уменьшением линейных размеров приблизительно вдвое. При этом происходила деструкция органического вещества и образование, соответственно, гидратированного кремнезёма, хорошо раскристаллизованного кальцита и плохо раскристаллизованной смеси гидрофосфатов кальция (Hall et al., 2003).

Ещё одна особенность микрофитофоссилий имеет чисто тафономический характер. В отличие от отложений других объектов, отсутствует их строгая стратификация в палеопочвах. Это связано, во-первых, с неоднородным поступлением кислорода на разные уровни (и иногда участки) почв. Во-вторых, происходит вымывание органических зёрен, в общем случае – сверху вниз. При этом только ничтожная часть пыльцы свободна и может быстро опускаться. В основном же пыльца находится связанной в гумусовые комплексы, в которых по мере продвижения вниз разлагается. В самых нижних слоях часто сохраняется только самый устойчивый к окислению тип. В результате на всех глубинах почвенного профиля есть пыльца самого разного возраста. В-третьих, значительное влияние оказывает биотурбация.

Сложнейшую проблему при реконструкции растительности по палинологическим данным представляет и определение авто-

хтонности спор и пыльцы в спектре. Так, дальность ветрового заноса пыльцы сосны может превышать 1500 км, в то время как дуба – не более 1 км. Доля древесной заносной пыльцы в спектрах из травяных сообществ может достигать 50%. Пыльца многих листопадных деревьев и травянистых растений, напротив, имеет тенденцию отлагаться локально (Курманов, Ишбирдин, 2012).

Процессы фоссилизации растительных остатков не только приводят к формированию стратиграфически важных ископаемых, но и являются индикаторами литогенеза. По этой причине в ходе полевых работ необходим не просто сбор их с целью последующего определения биологического таксона, но и возможно более полное выяснение обстоятельств образования, накопления и замещения.

БЛАГОДАРНОСТИ

За обсуждение, информацию и ценные замечания автор благодарит Ю.В. Яшунского (ФГУП «Аэрогеология»), О.Ю. Андрушкевича (СГУ), С.В. Викулина (БИН РАН), А. Князева (A. Knjasew, Германия), М.Ю. Горбунова (ИЭВБ РАН), А.А. Мироненко (ammonit.ru), за помощь в проведении полевых работ и техническую поддержку – Р.Г. Бобкова, Д.В. Варенова, В.И. Гаева, Ю.Н. Гончарова, А.Н. Коновалова, А.Г. Кравченко, И.Е. Кравченко, Я. Кучера (J. Kučera), Л.Н. Любославоу, А.А. Морову, В.З. Славкина, И.В. Шубина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р. Химия кремнезёма. Ч. 1. М.: Мир, 1982, 416 с.
 Айлер Р. Химия кремнезёма. Ч. 2. М.: Мир, 1982а, 712 с.
 Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. Кремниевые породы мела и палеогена Поволжья. М.: Камертон, 2009, 325 с.
 Белогуб Е.В. Онтогенез гипергенных сульфидов из зон окисления. Онтогенез минералов и ее значение для решения геологических прикладных и научных задач (к 100-летию со дня рождения профессора Д. П. Григорьева): Материалы Годичного собрания Росс. Минералогич. об-ва. СПб., 2009, с. 11-13.
 Брюханов А.А., Корнеева В.А., Пименов Н.В. Обнаружение анаэробных сульфатредуцирующих бактерий

REFERENCES

- Ahlestitina E.F., Ivanov A.V. Silicic rocks of the Cretaceous and Paleogene of the Volga region. M.: Kamerton, 2009, 325 p. (in Russian)
 Belogub E.V. Ontogeny of hypogene sulfides from oxidation zones. Ontogeny of minerals and its importance for the solution of applied geological and scientific uses (to the 100-th anniversary of Prof. D.P. Grigoriev): Materials of the Annual Assembly of Russian Mineralogical Soc. St.Petersburg, 2009, pp. 11-13. (in Russian)
 Blanco A., Angeles-Trigueros S.A., Castañeda-Posadas C., Ambrocio-Cruz S.P. Fossilized Pollen Grains in Sedi-

- в кислородсодержащих верхних водных горизонтах Черного и Балтийского морей. *Вестн. Московск. ун-та*, Сер. 16: Биология. М.: изд-во Моск. ун-та, 2015, № 4, с. 36-40.
- Галеев А. Казанский ярус пермской системы нижнего Прикамья (НП «Нижняя Кама»): фотогалерея. Палеонтологический портал «Аммонит.ру». [Электронный ресурс]. URL: <http://ammonit.ru/fotogal/175.htm> (дата обращения 01.01.2013).
- Геохимия биосферы. Электронный учебно-методический комплекс. Красноярский гос. аграрный ун-т, 2009. [Электронный ресурс]. URL: http://www.kgau.ru/distance/ebtf_01/mahlaev/geohimiya-bad/index.html (дата обращения 01.01.2013).
- Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983, 647 с.
- Грабович М.Ю. Изучение систематики, физиологии и особенностей серного метаболизма бесцветных серобактерий. Автореф. канд. дисс. М., 1984, 219 с.
- Жариков В.В., Горбунов М.Ю., Быкова С.В., Уманская М.В., Шершьева Н.Г. Экология сообществ бактерий и свободноживущих инфузорий малых водоемов Самарской Луки. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2007, 193 с.
- Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М.: Университет, 2001, 256 с.
- Исламов А.Ф. Минералого-геохимические особенности и условия формирования ископаемых углей Республики Татарстан. Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. Казань, 2012, 24 с.
- Кантор Б.З. Беседы о минералах. Назрань: Астрель Лтд, 1997, 136 с.
- Князев А. Палеозойская древесина Донбасса. Ч. 2, 2011. Палеонтологический портал «Аммонит.ру». [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ammonit.ru/text/317.htm> (дата обращения 01.01.2013).
- Королёв Э.А., Умарова Н.Н., Хасанов Р.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Николаева В.М., Ақдасов Э.И. Бариты терригенных комплексов верхнеюрских отложений западной части Республики Татарстан. *Учён. зап. Казанского ун-та*, сер. Естеств. науки. 2012, т. 154, кн. 3, с. 173-185.
- Круглые лесоматериалы. Справочник. М.: ЦНИИМЭ, Лесная промышленность, 1974, 144 с.
- Курманов Р.Г., Ишбирдин А.Р. Палинология: учебное пособие. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012, 92 с.
- Лебедев Е.М. Морские камнеточцы и защита от них. Обрастание и биоповреждения. Экологические проблемы. М.: Наука, 1992, 197 с.
- Леонова Л.В., Галеев А.А., Королёв Э.А., Главатских С.П., Чурбанов А.А. Минералы двуокиси кремния в отложениях верхнеказанского подъяруса Республики Татарстан. *Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы росс. совещания с международ. участием*. Сыктывкар: Геопринт, 2011, с. 185-188.
- Малёнкина С.Ю. Биогенное конкрециообразование в мезозойских отложениях Восточно-Европейскойimentary Pyrite and its Significance for Life Propection in Mars. *44th Lunar and Planetary Science Conference*, March 18-22, 2013, Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1719, 2013, p. 3060.
- Boetius A., Ravenschlag K., Schubert G.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jorgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O.A. marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, v. 407, pp. 623-626.
- Bruchanov A.L., Korneeva V.A., Pimenov N.V. Detection of anaerobic sulfate-reducing bacteria in the oxygen-containing upper aquifers in Black and Baltic Seas. *Newsletter of Moscow University*, ser. 16: Biology. Moscow: Moscow Univ. Press, 2015, № 4, pp. 36-40. (in Russian)
- Cantor B.Z. Conversations about minerals. Nazran: Astrel Ltd., 1997, 136 p. (in Russian)
- Chernitsky I.V. Some features of the anatomical structure of petrified wood found at village New Kuvak. *Days of Science – 2012. 67th sci. and eng. conference of students and undergraduates of Samara State Technical University*. Samara, 2012, pp. 124-125. (in Russian)
- Chibilyov A.A. The natural heritage of the Orenburg region. Orenburg, 1996, 384 p. (in Russian)
- Fadeev V.V. Gold in the processes of pyrite formation: Experimental study. Abstract of diss. Cand. Geologo-Mineralogical sci. Moscow, 2003, 119 p. (in Russian)
- Frolov V.T. Lithology. Tutorial book. 2. Moscow: Moscow Univ. Press, 1993, 432 p. (in Russian)
- Galeev A. The Kazan stage of Permian system of lower Kama region (Nat. park "the Lower Kama"): Photo Gallery. Paleontological Portal "Ammonit.ru". Available at: <http://ammonit.ru/fotogal/175.htm> (accessed 1 January 2013).
- Geochemistry of the biosphere. Electronic educational and methodical complex. Krasnoyarsk State Agrarian University, 2009. Available at: http://www.kgau.ru/distance/ebtf_01/mahlaev/geohimiya-bad/index.html (accessed 1 January 2013).
- Godovikov A.A. Mineralogy. Moscow: Nedra, 1983, 647 p. (in Russian)
- Grabovich M.Yu. The study of taxonomy, physiology and characteristics of sulfur metabolism of colorless sulfur bacteria. Author. cand. diss. Moscow, 1984, 219 p. (in Russian)
- Hall S.R., Bolger H., Mann S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates. *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2784-2785.
- Iler R. Chemistry of silica. Vol. 1. Moscow: Mir, 1982, 416 p. (in Russian)
- Iler R. Chemistry of silica. Vol. 2. Moscow: Mir, 1982a, 712 p. (in Russian)
- Islamov A.F. Mineralogical and geochemical features and conditions of formation coals of the Republic of Tatarstan. Abstract of diss. Cand. Geologo-Mineralogical sci. Kazan, 2012, 24 p. (in Russian)
- Knjasev A. Paleozoic wood of Donbass. Part 2, 2011. Paleontology portal "Ammonit.ru". Available at:

- платформы. *Минеральные индикаторы литогенеза*: Материалы рос. совещания с междунаро. участием. Сыктывкар: Геопринт, 2011, с. 92-94.
- Малёнкина С.Ю. Сохранность фоссилий в юрских фосфатных конкрециях. *Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии*. VI Всерос. совещание: научные материалы. Махачкала: АЛЕФ, 2015, с. 176-179.
- Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975, 232 с.
- Масленникова А.В., Солотчина Э.П., Дерягин В.В. Минеральные индикаторы условий озёрного седиментогенеза голоцена Урала. *Минеральные индикаторы литогенеза*: Материалы рос. совещания с междунаро. участием. Сыктывкар: Геопринт, 2011, с. 82-83.
- Мироненко А.А., Мороз В.П. «Пиритовая болезнь». Палеонтологический портал «Аммонит.ру». [Электронный ресурс]. URL: <http://ammonit.ru/tag/2878.htm> (дата обращения 01.01.2013).
- Мороз В.П. Предполагаемый механизм образования агатов платформенных зон на примере Среднего Поволжья. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*: материалы Всерос. конф. с участием иностр. учёных, Томск: Изд-во НТЛ, 2012, с. 252-256.
- Мороз В.П., Кучера Я. Новые данные по верхней юре города Сызрань по результатам изучения обнажения Заводское. *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*, 2012, т. 21, № 4, с. 139-147.
- Небритов Н.Л. Окаменелый лес Самарской области. *Краеведческие записки*. вып. XI, Самара: Файн Дизайн, СОИКМ им. П.В. Алабина, 2003, с. 140-154.
- Низамутдинов А.Г. Распределение микроэлементов в осадочных формациях мезокайнозоя Ульяновского Поволжья. *Тр. Геол. ин-та: Стратиграфия, палеогеография и полезные ископаемые мезокайнозоя Урало-Поволжья*. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1971, вып. 29, с. 139-152.
- Палеонтологический портал «Аммонит.ру». В обсуждениях и комментариях к фото различных авторов [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ammonit.ru> (дата обращения 01.01.2013).
- Пименов Н.В. Археи в океане: разнообразие и геохимическая деятельность. *Геология морей и океанов*: Материалы XVIII Междунаро. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ГЕОС, 2009, с. 132-135.
- Потехина Ж.С. Редуцирующие бактерии, окисляющие ацетат и водород в донных осадках озёр национального парка «Самарская Лука». *Изв. Самар. НЦ РАН*, т. 7, № 1, 2005, с. 214-224.
- Расулова С.Д., Яшунский Ю.В. Роль эпигенетической пиритизации в формировании уранового оруденения на инфильтрационных месторождениях. *Литоология и полезные ископаемые*, 1988, № 6, с. 101-112.
- <http://www.ammonit.ru/text/317.htm> (accessed 1 January 2013).
- Korolev E.A., Umarova N.N., Hasanov R.A., Nizamutdinov N.M., Hasanova N.M., Nikolaeva V.M., Akdasov E.I. Barite of clastic sediment complexes in Upper Jurassic of western part of the Republic of Tatarstan. *Scientific notes of the Kazan University*, Ser. Nature science, 2012, v. 154, book 3, pp. 173-185. (in Russian)
- Kucha H., Stumpfl E.F. Thiosulphates as precursors of banded sphalerite and pyrite at Bleiberg, Austria. *Mineralogical Magazine*, 1992, v. 56, pp. 165-172.
- Kuczumow A., Chevallier P., Chul-Un Ro, Wajnberg P., Kalita J., Siurek J. Microspectrometric Investigation of Petrified Wood from South-Eastern Poland. *Microchimica Acta*, v. 137 (3-4), 2001, pp. 173-183.
- Kurmanov R.G., Ishbirdin A.R. Palynology: a tutorial. Ufa, 2012, 92 p. (in Russian)
- Lebedev E.M. Marine stone borers and protection from them. Fouling and biological damage. Environmental problems. М.: Nauka, 1992, 197 p. (in Russian)
- Leonova L.V., Galeev A.A., Korolev E.A., Glavatskih S.P., Churbanov A.A. Minerals of silica in the sediments of the Upper substage Republic of Tatarstan. *Mineral Lithogenesis Indicators: Materials of Russian conference with intern. Participation*. Syktyvkar: Geoprint, 2011, pp. 185-188. (in Russian)
- Malyonkina S.Yu. Biogenic concretions formation in the Mesozoic sediments of the East European platform. *Mineral Lithogenesis Indicators: Materials of Russian conference with intern. participation*. Syktyvkar: Geoprint, 2011, pp. 92-94. (in Russian)
- Malyonkina S.Yu. Preservation of fossils in the Jurassic phosphate concretions. *Jurassic System of Russia: problems of stratigraphy and paleogeography*. VI All-Russia Conference: scientific materials, Makhachkala, 2015, pp. 176-179. (in Russian)
- Manskaya S.M., Kodina L.A. Geochemistry of lignin. Moscow: Nauka, 1975, 232 p. (in Russian)
- Maslennikova A.V., Solotchina E.P., Deryagin V.V. Mineral indicators of conditions of lake sedimentation in the Holocene of Urals. *Mineral Lithogenesis Indicators: Materials of Russian conference with intern. participation*. Syktyvkar: Geoprint, 2011, pp. 82-83. (in Russian)
- Mironenko A.A., Moroz V.P. "Pyrite disease". Paleontology portal "Ammonit.ru". Available at: <http://ammonit.ru/tag/2878.htm> (accessed 1 January 2013).
- Moroz V.P. The proposed mechanism of formation of agates of platform areas on the example of the Middle Volga. *The geological evolution of the interaction of water with rocks*: Materials of All-Russia Conf. with the participation of foreign scientists, Tomsk, 2012, pp. 252-256. (in Russian)
- Moroz V.P., Kucera J. New data on Upper Jurassic of the Syzran city on the results of the study outcrops Zavodskoye. *Samarskaya Luka: regional and global environmental problem*, 2012, v. 21, no. 4, pp. 139-147.

- Симакова Ю.С. Минералогия и генезис волконскоита. Автореф. канд. ... геол.-минерал. наук. Сыктывкар, 2000, 188 с.
- Слётов В.А. К онтогении жеод кремнезёма из каменноугольных отложений Подмоскovie. *Очерки по генетической минералогии*. М., Наука, 1976. [Электронный ресурс]. URL: <http://mindraw.web.ru> (дата обращения 01.01.2013).
- Толстобров Д.С., Колька В.В., Корсакова О.П. Рудные минералы в различных фациях донных отложений озёрных котловин на побережье Белого моря. *Успехи современного естествознания*, 2011, № 7, с. 55-59.
- Уманская М.В., Горбунов М.Ю., Унковская Е.Н. Бактериопланктон озёр Раифы. *Изв. Самар. НЦ РАН*, 2007, т. 9, № 4, с. 987-995.
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1988, 564 с.
- Фадеев В.В. Золото в процессах пиритообразования: Экспериментальное исследование. Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2003, 119 с.
- Фролов В.Т. Литология. Уч. пос. Кн. 2. М.: Изд-во МГУ, 1993, 432 с.
- Чайковский И.И., Симакова Ю.С. Частинская группа месторождений. *Геологические памятники Пермского края*. Энциклопедия. Под общей ред. И. Чайковского. Пермь: Книжная площадь, 2009, 616 с.
- Черницкий И.В. Некоторые особенности анатомической структуры окаменелой древесины, найденной у с. Новый Кувак. *Дни науки – 2012. 67-я науч.-техн. конференция студентов и магистрантов СамГТУ*. Сб. тезисов, Самара: Самарский гос.-техн. ун-т, 2012, с. 124-125.
- Чибилёв А.А. Природное наследие Оренбургской области. Оренбургское кн. изд-во, 1996, 384 с.
- Шерышева Н.Г., Мороз В.П. Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления. *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*, 2012, т. 21, № 3, с. 16-24.
- Юдович Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972, 84 с.
- Юдович Я.Э. Грамм дороже тонны: редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989, 160 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца в процессах гипергенеза: обзор. *Биосфера. Междисциплинарный научный и прикладной журнал*, 2013, т. 5, № 1, с. 21-36.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000, 331 с.
- Blanco A., Angeles-Trigueros S.A., Castañeda-Posadas C., Ambrocio-Cruz S.P. Fossilized Pollen Grains in Sedimentary Pyrite and its Significance for Life Prospection in Mars. *44th Lunar and Planetary Science Conference*, March 18-22, 2013, Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1719, 2013, p. 3060.
- Boetius A., Ravenschlag K., Schubert G.J., Rickert D., Wid- (in Russian)
- Mustoe G.E. Mineralogy and geochemistry of late Eocene silicified wood from Florissant Fossil Beds National Monument, Colorado. *Geological Society of America Special Papers*, v. 435, 2008, pp. 127-140.
- Nebritov N.L. Petrified Forest of the Samara region. *Local history notes*: v. XI, Samara, 2003, pp. 140-154. (in Russian)
- Nizamutdinov A.G. The distribution of trace elements in sedimentary formations of Mesocenozoic of Ulyanovsk part of Volga. *Proceedings of Geol. Inst.: Stratigraphy, paleogeography and minerals of Mesocenozoic Ural-Volga region*. Kazan, 1971, v. 29, pp. 139-152. (in Russian)
- Paleontology portal "Ammonit.ru". The discussions and comments to photos of different authors. Available at: <http://www.ammonit.ru> (accessed 1 January 2013).
- Pimenov N.V. Archaea in the ocean: the diversity and geochemical activity. *Geology of seas and oceans: Materials of XVIII Intern. Sci. Conf. (School) on marine geology*. V. IV. Moscow: GEOS, 2009, pp. 132-135. (in Russian)
- Potekhina J.S. Reducing bacteria oxidizing acetate and hydrogen in the bottom sediments of lakes in the national park "Samarskaya Luka". *Proceedings of the Samara Sci. Center of RAS*, v. 7, no. 1, 2005, pp. 214-224. (in Russian)
- Rasulova S.D., Yashunsky Yu.V. The role of epigenetic pyritization in the formation of uranium mineralization in the infiltration deposits. *Lithology and Mineral Resources*, 1988, no. 6, pp. 101-112. (in Russian)
- Round timber. Handbook. Moscow, 1974, 144 p. (in Russian)
- Sherysheva N.G., Moroz V.P. Dynamics of vivianite formation in enrichment cultures of methanotrophic and hydrogen-oxidizing bacteria in anaerobic Fe (III) reduction. *Samarskaya Luka: regional and global environmental problems*. 2012, v. 21, no. 3, pp. 16-24. (in Russian)
- Simakova Yu.S. Mineralogy and genesis of volkonskoite. Abstract of diss. Cand. Geologo-Mineralogical sci. Syktyvkar, 2000, 188 p. (in Russian)
- Slyotov V.A. By ontogeny of silica geodes from carboniferous sediments nearby Moscow. *Essays on genetic mineralogy*. Moscow, Nauka, 1976. Available at: <http://mindraw.web.ru> (accessed 1 January 2013).
- Tchaikovsky I.I., Smirnova Yu.S. Chastinskaya group of deposits. *Geological monuments of the Perm region*. Encyclopedia. Ed. by Tchaikovsky. Perm, 2009, 616 p. (in Russian)
- Tolstobrov D.S., Kolka V.V., Kazakova O.P. Ore minerals in different facies of bottom sediments of lake depressions on the coast of the White Sea. *The success of modern science*, 2011, no. 7, pp. 55-59. (in Russian)
- Umanская M.V., Gorbunov M.Yu., Unkovskaya E.N. Bacterioplankton of Raifa lakes. *Proceedings of Samara Sci. Center of RAS*, 2007, v. 9, no. 4, pp. 987-995. (in Russian)

- del F., Gieseke A., Amann R., Jorgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O.A. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 2000, v. 407, pp. 623-626.
- Hall S.R., Bolger H., Mann S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates. *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2784-2785.
- Kucha H., Stumpfl E.F. Thiosulphates as precursors of banded sphalerite and pyrite at Bleiberg, Austria. *Mineralogical Magazine*, 1992, v. 56, pp. 165-172.
- Kuczumow A., Chevallier P., Chul-Un Ro, Wajnberg P., Kalita J., Siurek J. Microspectrometric Investigation of Petrified Wood from South-Eastern Poland. *Microchimica Acta*, v. 137 (3-4), 2001, pp. 173-183.
- Mustoe G.E. Mineralogy and geochemistry of late Eocene silicified wood from Florissant Fossil Beds National Monument, Colorado. *Geological Society of America Special Papers*, v. 435, 2008, pp. 127-140.
- Veatch S.W., Meyer H.W. The history of paleontology and geology at Florissant, Colorado. *The paleontology of the Florissant Fossil Beds*, Colorado. Geological Society of America, 2008, pp. 1-18.
- Versteinerte Hölzer aus Wyoming (USA). <http://www.fossilien.de/seiten/holz/blue-forest-wood.htm> (accessed 1 January 2013).
- Viney M. Petrified Wood: The Silicification of Wood by Permineralization. The Virtual Petrified Wood Museum, 2008. Available at: <http://petrifiedwoodmuseum.org> (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J. Phänomenologischer Zugang zum Problem der Hornstein-Bildung, 2005. Available at: http://www.chertnews.de/chert_formation_G.html (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J., Noll R. "Holzkristalle". *Veröff. Mus. Naturk. Chemnitz*, 1999, v. 22, pp. 57-64.
- Veatch S.W., Meyer H.W. The history of paleontology and geology at Florissant, Colorado. *The paleontology of the Florissant Fossil Beds*, Colorado. Geological Society of America, 2008, pp. 1-18.
- Versteinerte Hölzer aus Wyoming (USA). <http://www.fossilien.de/seiten/holz/blue-forest-wood.htm> (accessed 1 January 2013).
- Viney M. Petrified Wood: The Silicification of Wood by Permineralization. The Virtual Petrified Wood Museum, 2008. Available at: <http://petrifiedwoodmuseum.org> (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J. Phänomenologischer Zugang zum Problem der Hornstein-Bildung, 2005. Available at: http://www.chertnews.de/chert_formation_G.html (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J., Noll R. "Holzkristalle". *Veröff. Mus. Naturk. Chemnitz*, 1999, v. 22, pp. 57-64.
- Veatch S.W., Meyer H.W. The history of paleontology and geology at Florissant, Colorado. *The paleontology of the Florissant Fossil Beds*, Colorado. Geological Society of America, 2008, pp. 1-18.
- Versteinerte Hölzer aus Wyoming (USA). <http://www.fossilien.de/seiten/holz/blue-forest-wood.htm> (accessed 1 January 2013).
- Viney M. Petrified Wood: The Silicification of Wood by Permineralization. The Virtual Petrified Wood Museum, 2008. Available at: <http://petrifiedwoodmuseum.org> (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J. Phänomenologischer Zugang zum Problem der Hornstein-Bildung, 2005. Available at: http://www.chertnews.de/chert_formation_G.html (accessed 1 January 2013).
- Weiss H.-J., Noll R. "Holzkristalle". *Veröff. Mus. Naturk. Chemnitz*, 1999, v. 22, pp. 57-64.
- Yakhontova L.K., Zvereva V.P. Fundamentals of supergene mineralogy. Vladivostok, 2000, 331 p. (in Russian)
- Yudovich Ya.E. Geochemistry of carbon inclusions in sedimentary rocks. Leningrad: Nauka, 1972, 84 p. (in Russian)
- Yudovich Ya.E. Gram is more expensive than ton: Rare elements in coal. Moscow: Nauka, 1989, 160 p. (in Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. Geochemistry of manganese in the hypergene processes: a review. *Biosphere. Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2013, v. 5, no. 1, pp. 21-36. (in Russian)
- Zavarzin G.A., Kolotilova N.N. Introduction to natural history microbiology. Moscow, 2001, 256 p. (in Russian)
- Zharikov V.V., Gorbunov M.Yu., Bykova S.V., Umanskaya M.V., Sherysheva N.G. Ecology of communities of bacteria and free-living infusoria in small reservoirs of Samara Bend. Togliatti: IEVB RAS, 2007, 193 p. (in Russian)

THE PROCESSES OF FOSSILISATION OF FLORA RESIDUES ON THE EXAMPLE OF THE MIDDLE VOLGA REGION

Morov Vladimir Pavlovich

Scientist researcher of Ecological Museum of the Institute of ecology of the Volga river basin of Russian Academy of Sciences; 10, Komzina street, Togliatti, 445003, Russia; moroff@mail.ru

Key words

paleoflora
mineralization
fossilization
chemical processes
microbial transformation
taphonomy
the East-European platform

Abstract. A review of basic chemical and microbiological processes occurring during the fossilization residues of plants in the geological environment of the platforms is provided. Examples are the material from locations of mostly the Permian and Paleocene flora in the territory of Samara province and neighbouring regions.

Received for publication 10.03.2014