

УДК 56.012

РОЛЬ ЖЕЛЕЗА В ФОРМИРОВАНИИ ФОССИЛИЙ МЯГКОТЕЛЫХ ОРГАНИЗМОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2020 г. Е. Б. Наймарк^{1,*}, Н. М. Боева²

Представлено академиком РАН А. В. Лопатиным 03.10.2019 г.

Поступило 04.10.2019 г.

После доработки 14.10.2019 г.

Принято к публикации 14.10.2019 г.

Впервые в серии долговременных тафономических экспериментов (1–5 лет) показано осаждение железа при формировании фоссилий мягкотелых животных. По совокупности измерений можно заключить, что осаждение железа не является фактором консервации остатков мягкотелых животных, а сама пиритизация является следствием химических процессов в железосодержащих осадках. Эти реакции запускаются разложением органики и сопровождаются разрушением минералов и насыщением жидкой среды растворенным железом. Не эксклюзивный, обычный характер этих реакций в осадках объясняет повсеместное распространение пиритизованных фоссилий мягкотелых организмов. Данное объяснение составляет альтернативу господствующей точке зрения на пиритизацию: железо служит основным консервирующим агентом, а пиритизация протекает с участием сульфатредукторов, ускоряющих осаждение железа на органической матрице.

Ключевые слова: тафономические эксперименты, фоссилии мягкотелых животных, пиритизация, железосодержащие осадки

DOI: 10.31857/S2686739720020103

В последнее десятилетие одной из ведущих тем в палеонтологии является исследование фоссилизированных остатков мягкотелых животных (т.е. не имеющих минерализованных структур) [1]. Тематики, связанные с фоссилиями мягкотелых, помогают полнее представить раннюю эволюцию животных, дать более надежные калибровочные точки для реконструкций филогенезов. При этом сам процесс образования таких фоссилий пока остается загадкой. Ведь их остатки должны быстро исчезнуть в результате активности вездесущих бактериальных деструкторов: теоретически отмершие мягкотелые эфемерны для геологического масштаба времени. Ярким примером реальности консервации таких эфемерных остатков являются фоссилии медуз, сохранившиеся в виде органоминеральных портретов или карбонатных пленок, а не отпечатков в осадке [2]. В связи с проблемой фоссилизации выдвинут ряд гипотез, как могут сохраняться мягкие анатомические части. Эти гипотезы отражают разнообра-

зие и особенности типов сохранности мягкотелых в каждом конкретном лагерьштетте (местонахождении ископаемых с высокой степенью сохранности и скелетных, и мягкотелых остатков), однако мало помогают представить сам процесс консервации и минерализации. Ведущей в этом смысле гипотезой является осаждение железа на органических тканях при участии сульфатредукторов. Данная гипотеза базируется на очень высокой встречаемости пиритизированных фоссилий мягкотелых среди других типов их сохранности [3]. А сульфат-редукторы логически дополняют данное наблюдение, так как могут ускорять процесс осаждения железа на органической матрице. Остается неясно, как срабатывает железо в ходе консервации мягкотелых остатков.

Нами была поставлена серия долговременных экспериментов (1–5 лет) по фоссилизации мягкотелых животных, в которой, в частности, исследовалась роль железа. Дизайн экспериментов был следующим. В высокие пробирки наливалась суспензия минерального осадка в нестерильной воде (морской или для монтмориллонита – пресной), в которой были перемешаны мертвые рачки науплии *Artemia salina*. Суспензия оседала, и далее в течение заданного времени пробирки хранились при комнатной температуре, в темноте, без движения, закрытые одним слоем парафиновой пленки. Такой дизайн имитировал осаждение

¹Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка Российской Академии наук, Москва, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва, Россия

*E-mail: naimark_e@mail.ru

мелких остатков в осадке в результате катастрофического захоронения (что характерно для большинства лагерштеттов); высокая пробирка служила моделью захоронения в столбе осадка и воды с постепенной оксигенизацией. Данный дизайн подразумевает, что осадок является активным участником процесса фоссилизации. В конце эксперимента регистрировались степень сохранности остатков науплиев по разработанной количественной шкале [4], а также содержание железа и морфология его образований в поверхностных тканях органических остатков (Zeiss EVO-50 с анализатором "INCA" Oxford 350), эксгумированных и затем отмытых в пятикратной серии дистиллята.

Для изучения влияния железа были выбраны два железосодержащих осадка — монтмориллонит и шамозит (содержание железа в мас. % оксидов соответственно: 1.96 и 37.12). Результаты сравнивались с аналогичными экспериментами в осадке клинохлора — это минерал группы хлорита, по структуре подобный шамозиту, но только с более низким содержанием Fe (8.6%); также для сравнения привлекались данные экспериментов в осадках с меньшим содержанием Fe: в каолините (1.31%), в искусственном кремнеземе (0.1%), а также в морской воде без осадка (0%). Параллельные опыты с теми же осадками без науплиев позволяли отследить, какие из процессов были инициированы разложением органики.

По степени сохранности рачки из всех осадков различались очень сильно. Ряд сохранности от самой высокой (сохранилась общая форма, присутствуют все конечности с тонкими деталями их строения и кишка) к самой низкой (форма рачка искажена, конечностей одна-две без тонких деталей строения или конечности не сохраняются, кишка может сохраняться частично) был следующим: монтмориллонит, каолинит, кремнезем, шамозит, клинохлор, контроль без осадка в морской воде. Исследование элементного состава на СЭМ показало, что железо появилось лишь в тканях рачков из монтмориллонита и шамозита. Отсюда можно заключить, что присутствие железа в органических остатках не коррелировало с их высокой сохранностью.

В шамозите и монтмориллоните железо не только входило в состав тканей, но и осаждалось в ассоциации с поверхностными тканями в виде микросфер (рис. 1б–г). Размер этих микросфер сильно варьировал. Так как бактерии характеризуются очень стабильным размером, то маловероятно, что данные микросферы являлись пиритизированными остатками бактерий [5]. Железосодержащие микросферы обнаружены только в этих двух осадках, а в случае с монтмориллонитом — только в слое с повышенным содержанием железа, который выглядит как яркое красное пятно в

светлом осадке (рис. 1а), но не ниже и не выше него. Эти микросферы, судя по точечному элементному анализу, содержат железо и серу в атомном соотношении 1:3.5 и 1:2.6 в шамозите и монтмориллоните соответственно. По этому соотношению определяются формы, переходные к пириту, у которого данное соотношение равно 1:2.

Опыт с монтмориллонитом позволяет очень наглядно реконструировать процессы, происшедшие в осадке. Этот вариант отличался от других низкой плотностью осадка (на протяжении пяти лет эксперимента осадок представлял собой неплотный коллоид с градиентом плотности), а также появлением яркого красного слоя. Красный слой появился на пятый месяц эксперимента, сохраняя свой характерный облик на протяжении всего срока, и лишь к четвертому году приобрел чуть более охристый оттенок (рис. 1а). Кислотность среды, как было выявлено с помощью послонного отбора проб в конце эксперимента, значительно отклонилась от начального рН 7.0. В верхней части осадка рН оказалась 9.7, ниже — 10.47, в 1 см над красным слоем — 10.7, в красном слое — 9.63, 1 см под ним — 10.9, в 2 см над дном — 10.95. Таким образом, осадок монтмориллонита приобрел резко щелочную реакцию, которая увеличивалась к нижней части; однако в зоне красного слоя зарегистрирован скачок подкисления (заметим, что сдвиги рН в различных экспериментальных осадках и в контролях без рачков разнятся очень сильно и зависят, по-видимому, от самих осадков).

Исследование осадка монтмориллонита на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) и с помощью синхронного термического анализа (СТА) выявили существенное разрушение структуры монтмориллонита с выщелачиванием железа. Нужно подчеркнуть, что и в опыте с шамозитом СТА показал признаки разрушения структуры с выщелачиванием железа, тогда как в параллельных контрольных образцах без органических остатков таких явлений не выявлено.

По совокупности минералогических и химических трансформаций реконструируются следующие химические процессы в осадке монтмориллонита. Разложение органики вызвало быстрое истощение кислорода, о чем свидетельствовал резкий сероводородный запах. В восстановительных условиях монтмориллонит приобрел щелочную реакцию, которая ускорила разрушение монтмориллонита. При разрушении монтмориллонита в раствор выходили ионы железа и кремния, их количества постепенно наращивались. Ионы железа мигрировали вдоль градиента рН и концентрировались на границе зоны окисления в форме ферригидрита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, он красного цвета). Ферригидрит неустойчив и

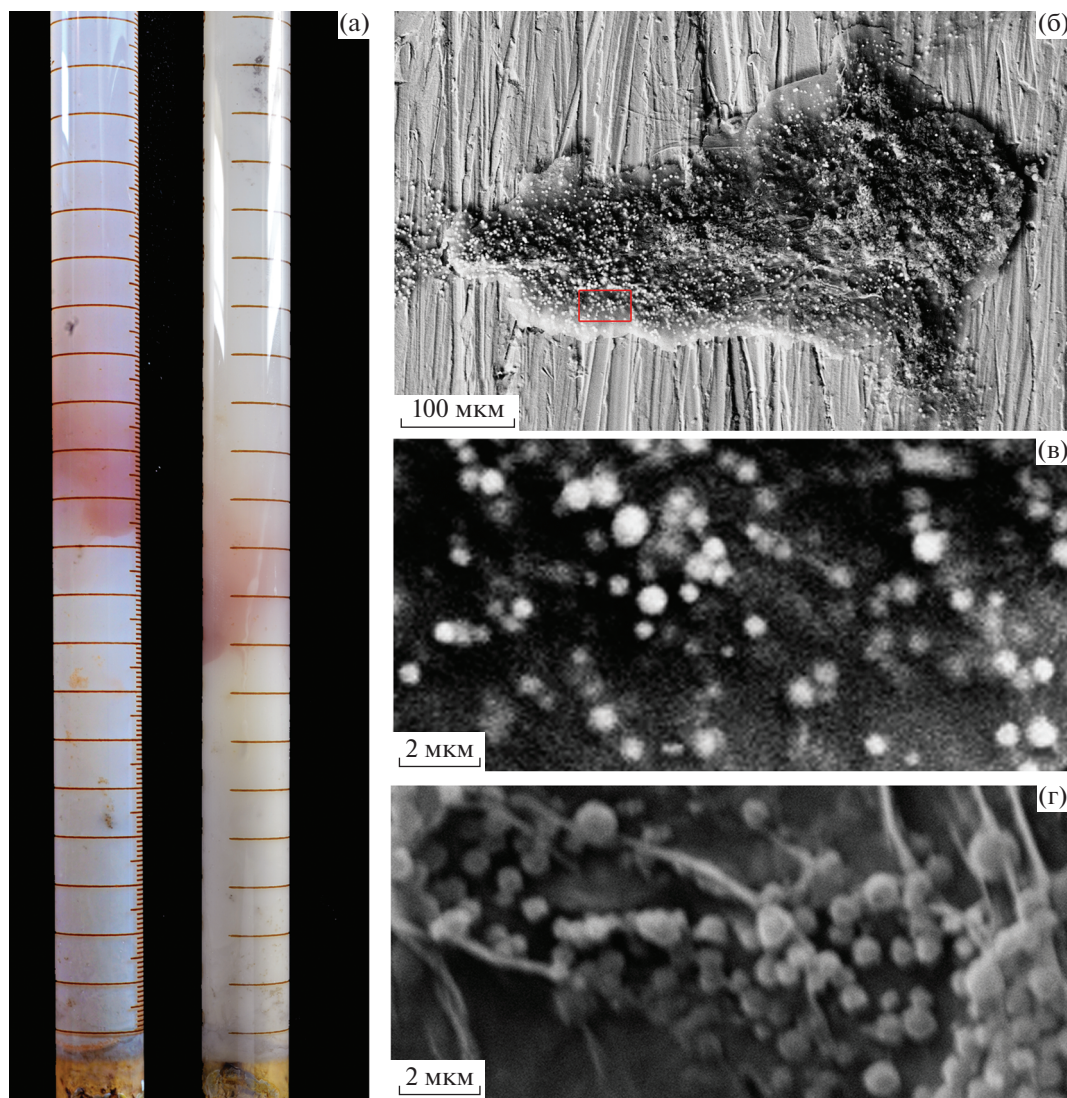


Рис. 1. Признаки трансформации железа в экспериментах с захоронением науплиев *Artemia salina*: а – общий вид пробирок (1,5 см диаметр) с монтмориллонитом, справа пять месяцев, слева пять лет; за пять лет коллоидный осадок немного осел; оранжевые и темные пятнышки в пробирках – это науплии; б – микрофотография науплия из красного слоя в монтмориллоните (пять лет захоронения) после пятикратной отмывки дистиллированной водой; науплий весь покрыт мелкими светлыми округлыми образованиями (СЭМ); в – увеличенный фрагмент из (б), обведенный красной рамкой, с железо-серными микросферами разного размера; г – железо-серные микросферы разного размера на науплиях из эксперимента с шамозитом.

быстро окисляется, однако в присутствии ионов кремния стабилизируется и сохраняет устойчивость сравнительно долго [6]. Его медленное окисление до различных гидроокисей сопровождается высвобождением ионов H^+ , что, очевидно, подкисляет среду, а сами суспензии приобретают буроватый оттенок. Именно поэтому в зоне красного слоя кислотность была понижена, а цвет слоя изменился. Одновременно в зоне красного пятна, где концентрация Fe оказалась повышенной, оно вступало в реакцию с серой, образующейся при разложении белковых молекул. В результате на органической матрице шла кристал-

лизация Fe–S-структур, которые на начальных этапах процесса имеют повышенное содержание серы [7]. Такие структуры в тафономических экспериментах получены впервые.

Описанный комплекс реакций запускается присутствием в осадке разлагающейся органики; его дальнейший ход обеспечивается высоким начальным содержанием железа во вмещающих минералах и его химической лабильностью. Для его протекания достаточно присутствия любых бактерий-деструкторов (не обязательно сульфат-редукторов), способных насытить раствор низкомолекулярными органическими веществами.

Простота данного комплекса реакций предполагает его широкое распространение в осадках, именно это и обеспечило хронологически и географически сплошное распространение пиритизированных фоссилий мягкотелых организмов. При этом важно, что осаждение железа на захороненных телах не является ключевым фактором консервации органических остатков (как в случае шамозита), а говорит лишь о повсеместном распространении осадков с высоким содержанием железа. По результатам наших экспериментов, а именно корреляции элементного состава тел рачков со степенью их сохранности, мы можем заключить, что не железо, а скорее, ионы Al и Si являются первыми кандидатами на роль консервирующих агентов. Железо же, быстро реагируя с органикой, будет лишь минералогически и портретно акцентировать фоссилии мягкотелых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muscente A.D., Schiffbauer J.D., Broce J., Laflamme M., O'Donnell K., Boag T.H., Meyer M., Hawkins A.D., Huntley J.W., McNamara M., MacKenzie L.A., Stanley Jr G.D., Hinman N.W., Hofmann M.H., Xiao S.* // *Gondwana Res.* 2017. V. 48. P. 164–188.
2. *Cartwright P., Halgedahl S.L., Hendricks J.R., Jarraud R.D., Marques A.C., Collins A.G., Lieberman B.S.* // *PLoS One.* 2007. № 2 (10): P. 1121.
3. *Petrovich R.* // *Amer. J. Sci.* 2001. V. 301. P. 683–726.
4. *Naimark E., Kalinina M., Boeva N.* // *Palaios.* 2018. V. 33 (4). P. 154–163.
5. *Schopf W. J.* // *Origins of life.* 1976. V. 7. I. 1. P. 19–36.
6. *Водяницкий Ю.Н.* Железо в гидроморфных почвах. Москва: МГУ. 2017. 157 с.
7. *Rickard D., Luther G.W.* // *Chem. Rev.*, 2007. V. 107 (2). P. 514–562.

THE ROLE OF IRON IN THE FORMATION OF SOFT-BODIED FOSSILS: RESULTS OF LONG-TERM EXPERIMENTS

E. B. Naimark^{a,#} and N. M. Boeva^b

^a *Borissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *Institute of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: naimark_e@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS A.V. Lopatin October 3, 2019

For the first time in a series of long-term taphonomic experiments (1–5 years), iron deposition in the formation of soft-bodied fossils was shown. Based on the ensemble of various controlled characteristics of the experimental system, we concluded that deposition of iron does not favor preservation of soft-bodied animal residues, and pyritization itself is a consequence of chemical processes in iron-containing sediments. These chemical reactions are triggered by the decomposition of organic matter and are accompanied by the destruction of minerals and saturation of the liquid medium with dissolved iron. The non-exclusive, common nature of these reactions in sediments explains the ubiquity of pyritized fossils of soft-bodied organisms. Such explanation represents an alternative to the prevailing view on pyritization: iron serves as the main agent of preservation and pyritization takes place with the participation of sulfate reducers which accelerate the deposition of iron on the organic matrix.

Keywords: taphonomic experiments, soft-bodied animal residues, pyritization, iron-containing sediments