

**ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ  
В ТВЕРДОМ СКЕЛЕТЕ ИСКОПАЕМЫХ ECHINOIDEA****А.М.МАМЕДАЛИЗАДЕ*****Национальная Академия Наук Азербайджана, Институт геологии******E-mail: @gia.azdata.***

*В статье рассмотрена роль диагенетических процессов, влияющих на первичный состав скелетов эхиноидов после вымирания и фоссилизации. Выяснен характер изменения внутреннего строения, кристаллической структуры и химического состава твердого скелета.*

Известно, что под воздействием механических и химико-биологических процессов на дне водных бассейнов и на поверхности суши происходит очень быстрое разлагание мягких частей организмов после их гибели. При этом небольшая часть из них имеет шанс сохранить свою внешнюю скульптуру и вещественный состав. Предпосылкой для сохранения остатков организмов после их гибели прежде всего является, возможно, скорейшее погребение под осадком, препятствующее дальнейшим процессам разложения. В основном, после погребения сохраняются твердые части скелетов: панцири, раковины, зубы, либо отдельные твердые части скелета. Естественно, что органические вещества мягких частей тела организмов после разлагания, переходят в осадок. При этом происходят изменения в минералогическом, химическом составе и во внутренней структуре. Эти физико-химические изменения, претерпеваемые остатками при их захоронении в осадке и позднее, называются диагенезом фоссилий. «Благодаря» диагенезу в природе наблюдаются разнообразнейшие формы сохранности фоссилий, в том числе и остатки различных частей скелета эхиноидов, для которых отсутствуют методы определений.

Основными задачами данной статьи являлись выяснения характера и закономерностей вторичных процессов, оказывающих влияние на сохранность первичного минерального, химического состава и внутренней структуры эхиноидов после их гибели и фоссилизации.

На территории Кавказа (Азербайджан, Грузия, Северный Кавказ), Мангышлака и Туркмении (Копет-Даг), где нами проводились исследования и наблюдения над распространением фауны, представители иглокожих совместно с брахиоподами и моллюсками, в основном, селились в литоральных и сублиторальных зонах на мягко карбонатных, карбонатно-илистых, карбонатно-песчаных и песчанисто-карбонатных осадках. При этом, нами собраны многочисленные виды, принадлежащих представителям отряда, *Spatangoida*, *Holactypoida* и *Cidaroida*, которые относятся исследователями к группе пассивнодвигающихся

морским животным. Большая коллекция скелетов современных эхинидов, собранных из Тихого и Индийского океанов, любезно было представлено в наше распоряжение д.г.-м.н. Е.В.Красновым (ИБ моря ДВНЦ Российской АН) и д.г.-м.н. Р.Г.Бабаевым (ИГ НАН Азербайджана) за что, автор выражает свою благодарность.

По данным различных исследователей, минералогический состав панцирей иглокожих состоит, в основном, из карбоната кальция и представлены  $\text{CaCO}_3$ . В их скелетах, также в значительных процентах, содержится  $\text{MgCO}_3$ . Содержание этого компонента у современных форм колеблется в пределах от 10,3 до 17,0%, а в ископаемых от 4,0 до 17,0% [1-4,9,16]. Кроме того, в зубах и в различных частях скелета современных и ископаемых эхинидов найден протодоломит разного состава [2,3,13-15].

В образовании скелета иглокожих, кроме карбоната кальция, также активное участие принимает органическое вещество, которое, иногда сохраняется в течении длительного геологического времени и не претерпевает существенных изменений. В тоже время имеются данные о том, что органическое вещество в скелетах, после фоссилизации, под воздействием больших давлений и температуры, частично, а иногда и полностью разрушается [4-7]. На этом основании высказываются мнения о происходившихся процессах диагенеза после фоссилизации раковин, а также осадочных отложений.

Нужно отметить, что в первой стадии диагенеза к изменениям подвергаются те части скелета, которые не имеют кристаллическую решетку (мягкое тело, аристотелевый фонарь, иглы некоторых видов и др.). Во второй стадии диагенеза иногда происходит изменения в кристаллической решетке твердых частей скелета.

Для выяснения степени сохранности и пригодности панцирей и игл к исследованиям, нами были изучены многочисленные образцы фаун и вмещающих отложений разных возрастов. Образцы подверглись рентгеноструктурным (ИГ НАН Азербайджана), количественно-спектральным («Зарубежгеология» г. Москва, ИГ НАН Азербайджана) и химическим исследованиям (ИГ НАН Азербайджана). Внутренняя структура пластинок панцирей исследовались под сканирующим электронным микроскопом японского производства (ИГиРГИ, г. Москва) при увеличениях X-100, X-300 и X-3000. Исследовались следующие химические элементы, составляющих основу раковин: Mg, Sr, Mn, Ti, Fe, Al, Si, Cu, а также Pb, Ni, Ga.

Общестатистическая обработка полученных результатов анализов показали, что во всех случаях содержание таких химических элементов, как магний, алюминий, железо и кремний в некоторых образцах исследованных видов меньше, чем во всех литологических разностях вмещающих отложений. Лишь содержание стронция и меди в панцирях всегда превышает содержания его во вмещающих отложениях любых типов. Более того, медь не всегда обнаруживается в образцах вмещающих пород.

Наблюдение над содержанием титана, железа и кремния в панцирях ископаемых эхинидов и вмещающих отложений показали, что панцири, приуроченные к песчаным известнякам, содержат их несколько в большем количестве, чем образцы панцирей эхинидов, приуроченные к чисто известнякам.

Известно, что содержание Ti, Fe, Al и Si в общем увеличивается от известняковых пород к песчано-алевролитовым отложениям, обуславливаясь, в первую очередь, относительно высокой сорбционностью последних [8,10,11]. Безусловно, эхиноиды, заселявшие песчанистые и песчанисто-карбонатные участки дна, вероятно обитали в среде с высокой концентрацией выше перечисленных химических элементов, чем организмы, приуроченные к известнякам, что отразилось на химическом составе их панцирей. Повышенное содержание меди в панцирях, по нашим соображениям, связано с тем, что эти организмы концентрировали ее из морской воды.

Установление наличия диагенетических изменений в химическом элементном и минеральном составе, в строении раковин беспозвоночных является одной из наиболее важных и трудных задач палеобиогеохимических исследований. По данным исследователей при диагенетических изменениях, происходящих с момента осадконакопления, составные части осадка вступают во взаимодействие с окружающей средой, в результате чего происходит изменение в двух направлениях: 1) между составом самого осадка и 2) между составом осадков и окружающей его среды. В обоих случаях возникают различного характера изменения (перекристаллизация), и в частности образование более устойчивых за счет менее устойчивых. Перекристаллизации способствует небольшое окисление среды, повышения давления и температуры, наличие пустот, пор и др.

При вторичном изменении состава раковин, а также пород, большое значение имеют химические свойства и литологическая характеристика пород, но еще более существенное влияние оказывают воды окружающей среды, имеющие различный химический состав. Растворы, проходя во внутрь через поры и другие органы скелета, неизбежно вступают в химические взаимодействия с учетом их растворительной способности либо пополняются новыми компонентами, либо отдают находящиеся в растворенном состоянии химические элементы и другие компоненты как породам, так и раковинам, либо, растворяя их скелеты, принимают от них.

Необходимо отметить, что в исключительно редких случаях сохраняются первичное тело и окраска контактов пластинок панцирей (место соединения). В нашем распоряжении имелись несколько экземпляров таких пластинок панцирей эхиноидов. Эти пластинки были найдены нами в карбонатных отложениях Копет-Дага (разр. верхнего мела Кызыларват). Обломки представляли лишь представителей Цидароид. К сожалению определить их до вида не представилось возможным. Эти фрагменты еще раз указывают на то, что в природе остатки фоссилий могут доходить до нас в первоизданном виде.

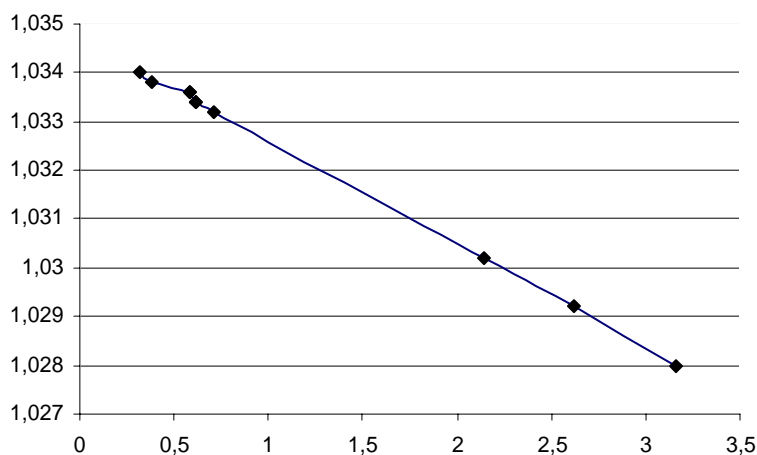
Иногда своеобразное захоронение или инкрустация (лат. *incrustore*-покрываться) панцирей эхиноидов происходит при выпадении минералов из пересыщенных растворов. Минеральные растворы, осаждаясь на поверхности скелетов, иногда покрывают ее полностью. В отдельных случаях, этот процесс сопровождается образованием узловатых желваков, конкреций или жеоид (разр. с. Молладжалли, Азербайджан). Аналогичные образцы эхиноидов были найдены также в верхнемеловых отложениях Грузии.

Проведенные нами рентген-структурные исследования на ДРОН-2 показали, что карбонатные панцири всех исследованных эхиноидов представлены каль-

цитовый структурой, магний входит в структуру как изоморфный элемент, замещая кальций в кальцитовой структуре [15]. Увеличение его содержания приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки (Рис.1). В некоторых образцах, которые имелись в нашем распоряжении, обнаружены пртодоломит (упорядоченный доломит) нового состава не имеющих в литературе ( $\text{Ca}_{0,48}\text{Mg}_{0,52}\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,52}\text{Mg}_{0,48}\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,56}\text{Mg}_{0,44}\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,55}\text{Mg}_{0,45}\text{CO}_3$ ) [15].

В зависимости от химического состава минеральных растворов в некоторых образцах твердого скелета эхиноидов обнаружены следующие виды минерализаций: окремнение ( $\text{SiO}_2$ ), пиритизация ( $\text{FeS}_2$ ) и лимонитизация ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

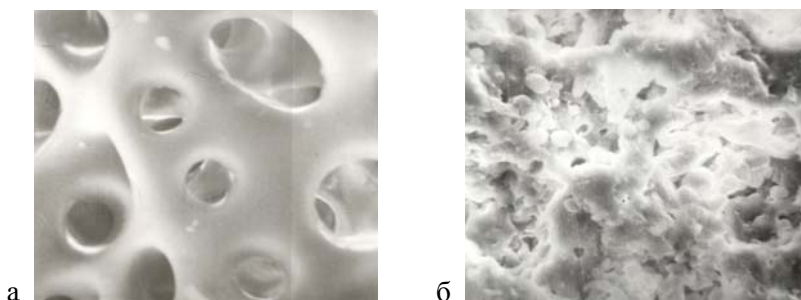
d<sub>(315)</sub>



**Рис. 1.** Зависимость между значениями d<sub>(315)</sub> и содержанием магния (в %) в исследованных образцах.

Наши исследования показали, что все панцири современных эхиноидов сложены кристаллами кальцита и содержат высокое количество магния. Однако, такого рода кальцит после гибели организмов становится метастабильным. Поэтому сравнительно низкое содержание магния в некоторых образцах панцирей по сравнению с таковыми по современным следует объяснить, как выше отмечено, последующей перекристаллизацией первичного селетного высокомагнезического кальцита. Вследствие чего происходит разрушения сложной смешанной структуры, состоящей из органического вещества и из отдельных мелких кристаллов кальцита с высокой концентрацией магния (Рис.2). Вслед за этим образуется кальцит вторичного происхождения с одновременным выщелачиванием магния, изоморфно замещаемые кальцием в первичных кальцитах.

Внутренняя структура твердых скелетов современных и ископаемых эхиноидов, с помощью сканирующего электронного микроскопа, была сравнена на признак перекристаллизации. Получено, что каждый панцирь того или иного вида по разному подвергались вторичным изменениям.



**Рис.1.**Внутренняя структура Echinoidea: а) современного *Strogylacentrotus intermedius* Agass.; б) ископаемого *Echinocorys ovatus* Leske (Малый Кавказ, Азербайджан).

При сопоставлении схемы распределения ряда химических элементов (Mg, Sr, Mn, Ti, Fe, Al, Si, Cu) в панцирях позднемеловых эхиноидов по отношению к этим элементам в породах, содержащих ископаемые остатки эхиноидов, выявились, что в условиях относительно высоких концентраций малых элементов в породах происходит некоторое увеличение их в панцирях.

Сравнение результатов анализов по железу в образцах панцирей современных и ископаемых эхиноидов показало большую разницу в содержании его в некоторых образцах ископаемых эхиноидов (*Echinocorys marginatus* Goldf. - 0,03 %; *E.conoideus* Goldf. - 0,03 % ; *Micraster coravium* Posl. - 0,04 %). Сравнение содержания железа в панцирях и во вмещающих породах также показало, что в большинстве случаев породы обогащены этим элементом.

Исходя из этого мы приходим к мнению о том, что зафиксированное высокое количество железа в отдельных образцах панцирей ископаемых эхиноидов связано с окислением. Рентгеноструктурные исследования показали, что вносимый в панцирь железо не входит в кристаллическую решетку кальцита панцирей, а находится в форме  $FeS_2$  и  $Fe(OH)_2$ . Аналогичная картина наблюдалась и для элемента алюминий в некоторых образцах панцирей эхиноидов (*Echinocorys conoideus* Goldf. - 0,012 % , *Micraster coravium* Posl. - 0,015 %), которая связана с привнесом его в панцирь из вмещающих отложений.

Рентгеноструктурные исследования показали, что вносимый в образец кремний тоже, как и др. элементы не входит в кристаллическую решетку органического кальцита, а находится в форме механической примеси в виде  $SiO_2$  (окремнение). По нашим наблюдениям, окремнение такого типа очень широко развито в песчанисто-карбонатных породах маастрихтского яруса, где в основном в разрезах преобладают зернистые песчаники. Развитие таких типов окремнения обычно сопровождается разрушением скульптуры поверхности панциря и игл. Окремненные пластинки и иглы панцирей эхиноидов с трудом распиливаются при изготовлении шлифов и растирании образцов.

Таким образом, проведенными нами исследованиями установлено, что сохранность скелетов эхиноидов после вымирания и фоссилизации, в прямую связано с факторами, происходящих в окружающей среде. Малая концентрация магния и стронция в некоторых образцах скелетов позднемеловых эхиноидов, связано с общей перекристаллизацией первичного внутреннего строения кристаллической структуры, а избыточное содержание марганца, кремния, алюминия

и железа в образцах, тоже результат воздействия внешних факторов окружающей среды после фоссилизации и захоронения организмов, но ни в коем случае не связано с перекристаллизацией кристаллографической структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Москва, «Тр.биогеохим.лаб. АН СССР», 1937. №4.
2. Schroeder J.H., Dwornik E.J., Papike J.J., Primary protodolomite in echinoid skeletons. «Geol.Soc.Amer.Bull.», v.80. 1969.
3. Macqueen R., Ghent D. E., Davies R. G. Magnesium distribution in living and fossil specimens of the Echinoid *Peronella lesueuri* Agassiz. Shark Bay, Western Australia. «J. Sediment. Petrol.». v.44, 1974. №1.
4. Kamiya H., Kobayashi I. Внутренняя структура и химический состав панциря *Echinorachnius parma* «Tikō kaqaku, Chikiy kagaku, Eart Sci.», 29, 1975. №1 (на яп. яз.).
5. Hesse E. Die mikrostruktur der fossilen echinoidenstacheln und deren systematische Bedeutung. «Neues Jb. Min., Geol., Paläontol. Beilage-Bd.» 13, Stuttgart, 1899-1901.
6. Гинда В.А. Микроскопические строения скелетов некоторых позднемеловых морских ежей. «Палеонтол.сб.», 1966. №3, вып.1.
7. Abelson P.H. Geochemistry of amino acids. - «Intern. Ser. Monographs Eart Sci., 16. Organic geochemistry. L.-N.Y.-R., Pergamon Press». 1963.
8. Виноградов А.П., Боровик-Романова Т.Ф. К геохимии стронция. «ДАН СССР ,новая серия», 1935. №5, т.46.
9. Pilkey O.H., Hover J. The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in *Dendraster*. «J.Geol.», 68, 1960. №2.
10. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. Москва, Наука, 1967.
11. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», №1, 1956.
12. Graf D.L. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. «Jour. Geology», 1965. v.64.
13. Skinner H.C.W. Precipitation of calcium dolomites and magnesian calcites in the southeast of South Australia. «Am.Journ.Sci.», 1963. 261.
14. Skinner H.C.W. Formation of modern dolomitic sediments in south Australian lagoons. «Bull.Geol.Soc.Amer.», 71, 1976, Abstr. 1960.
15. Али-Заде Ак. А., Мамедализаде А.М., Халилов А. Д., Алиев С.А., Минералогический состав панцирей морских ежей. «ДАН Азерб.ССР», т. XXXIV, №12. 1978.
16. Weber J.N. The incorporation of magnesium in to the skeletal calcites of Echinoderms. «Amer.Jour.Sci.», v.267. 1969.

#### QAZINTI EXİNOİDEYALARIN BƏRK SKELETLƏRİNDƏ BAŞ VERƏN DİAGENEZ PROSESLƏRİ

Ə.M.MƏMMƏDƏLİZADƏ

#### XÜLASƏ

Müasir tədqiqat üsulları ilə müasir və qazıntı exinoideyaların mineral, kimyəvi element tərkibi və daxili quruluşu öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, təbaşir exinoideyalarının bərk qabıqlarında olan maqnezium və stronsium elementlərinin az miqdarı və manqan elementinin yüksək miqdarı onların ilkin daxili strukturlarının ümumi pozulma prosesi zamanı baş verib. Bu pozulma exinoideyalar qırılıqdan sonra xarici proseslərin təsiri altında baş verir.

**DIAGENETIC PROCESSES OCCURING IN HARD SKELETON  
OF ECHINOIDEA FOSSILS**

**A.M.MAMEDALIZADEH**

**SUMMARY**

The mineral composition, internal structure and chemical elementary composition of zone modern samples of echinoids and fossil representatives of *Holactypoida* and *Spatangoida* type of Caucasus region was studied by the modern methods of investigation it was determined that, the low concentration of magnesium and strontium elements and the high manganese concentration in some slabs, needles and shell samples of cretaceous echinoids is related to the general recrystallization of the primary internal composition and structure were slabs and needles of Echinoids as a result of external factors of environment affection after the fossilization and burial.