

УДК 551:561

УСТОЙЧИВОСТЬ И СОХРАННОСТЬ БИОГЕННЫХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА В УГЛЯХ

Леусова Н.Ю.

ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
Благовещенск, e-mail: leusova@ascnet.ru

Согласно результатам работ ряда исследователей, биогенные формы кремнезема в почвах Приамурья изучены достаточно слабо. Сведений о находках фитолитов в углях авторами не найдено. В работе представлены данные о сохранности биогенных форм кремнезема в углях Сергеевского и Ерковецкого бурогоугольных месторождений (Амурская область). В составе фитолитных типов Сергеевского месторождения бурого угля преобладает большое количество удлиненных форм, указывающих на обилие растений влажных местообитаний. Устойчивую позицию среди растительных сообществ занимают покрытосеменные (однодольные) растения. Наличие окрашенных фитолитов может свидетельствовать об истории возникновения пожаров и отражать процессы, происходящие на момент захоронения растительного материала. Большинство створок диатомовых водорослей не имеют даже следов деструкции и растворения, следовательно, они сформированы *in situ* в условиях достаточного гидроморфизма. Зафиксирована хорошая сохранность цист золотистых водорослей, что также свидетельствует в пользу формирования их *in situ*. Наличие золотистых водорослей подтверждает развитие болотных растительных сообществ на данной территории. Высокая сохранность фитолитов травянистых растений, диатомовых и золотистых водорослей свидетельствует не только о кислотном характере среды, но и о влажном, теплом (гумидном) климате формирования угольных пластов Сергеевского месторождения (ранний и среднее миоцен). В углях Ерковецкого бурогоугольного месторождения отмечено отсутствие фитолитов травянистых покрытосеменных растений, что, по мнению авторов, связано с определенными значениями pH в щелочном диапазоне, способствующими консервации алюмосиликатных фитолитов древесных растений. Особенности морфологии и структурных характеристик биогенных форм кремнезема могут быть использованы при комплексном подходе в восстановлении региональных палеоэкологических событий.

Ключевые слова: фитолиты, диатомовые водоросли, золотистые водоросли, биогенный кремнезем, сохранность, бурые угли, Сергеевское бурогоугольное месторождение, Ерковецкое бурогоугольное месторождение

STABILITY AND PRESERVATION OF BIOGENIC FORMS OF SILICA IN COALS

Leusova N.Yu.

Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,
Blagoveshchensk, e-mail: leusova@ascnet.ru

According to a number of researchers, biogenic forms of silica in the soils of the Amur Region have been studied rather poorly. The authors have not established any data on the finds of phytoliths in coals. The paper presents data on the preservation of biogenic forms of silica in the coals of the Sergeevskoe and Erkovetskoe brown coal deposits (Amur region). The phytolith types of the Sergeevskoe brown coal deposit are dominated by a large number of elongated forms, indicating an abundance of plants in wet habitats. Angiosperms (monocotyledonous) plants occupy a stable position among plant communities. The presence of colored phytoliths can indicate the history of fires and reflect the processes occurring at the time of burial of plant material. Most of the valves of diatoms do not even have traces of destruction and dissolution; therefore, they were formed *in situ* under conditions of sufficient hydromorphism. A good preservation of cysts of golden algae was recorded, which also testifies in favor of their formation *in situ*. The presence of golden algae confirms the development of bog plant communities in this area. The high preservation of phytoliths of herbaceous plants, diatoms and golden algae indicates not only the acidic nature of the environment, but also the humid, warm (humid) climate of the formation of coal seams of the Sergeevskoe deposit (early and middle Miocene). In the coals of the Erkovetsky brown coal deposit, the absence of phytoliths of herbaceous angiosperms was noted, which, according to the authors, is associated with certain pH values in the alkaline range, which contribute to the conservation of aluminosilicate phytoliths of woody plants. The features of the morphology and structural characteristics of biogenic forms of silica can be used both with an integrated approach in the restoration of regional paleoecological events.

Keywords: phytoliths, diatoms, golden algae, biogenic silica, preservation, brown coal, Sergeevskoe brown coal deposit, Erkovetskoe brown coal deposit

Процессу биоминерализации подвержены практически все группы живых организмов. Кремний является одним из обязательных элементов живых организмов. В виде биогенных форм кремнезема в почвах присутствуют фитолиты, панцири диатомовых водорослей, спикулы губок, раковины амёб [1].

Генезис углеобразования, благородно-металльного оруденения в угленосных струк-

турах часто рассматривается исключительно с позиции геологии, поэтому нередко упускаются биологические особенности растительных организмов. Роль растений в образовании углей в настоящее время является общепризнанной.

Фитолиты – частицы аморфного кремнезема, образующиеся в растениях, – значительный пул биогенного кремнезема в глобальном биогеохимическом цикле кремния.

Формирование фитолитов происходит в результате окремнения клеточных стенок в течение всего периода онтогенеза растения. Количественный и качественный состав специфичен для отдельных родов и фитоценозов. Особенно обильно содержание фитолитных тел у покрытосеменных растений. Фитолитный анализ позволяет реконструировать палеобиогеоценозы и биоценозы в целом, однако диагностика отдельных родов растений часто на практике бывает затруднена.

Фитолиты и диатомеи в почвах Приамурья исследованы достаточно слабо [2]. Данных о находках фитолитов в углях авторами не найдено. Имеются сведения о наличии фитолитов в современных дальневосточных растениях и палеопочвах, установленных при археологических исследованиях, что свидетельствует об их широком распространении в прошлом и возможности длительной сохранности в разнообразных ландшафтных условиях.

Важная роль диатомовых водорослей в экосистеме Земли определяется формированием первичного органического вещества в трофической зоне Мирового океана и континентальных водоемах, продуцированием до 50% от общего органического вещества планеты [1]. Благодаря хорошей сохранности танатоценозов диатомовых водорослей в осадках они близки к их биоценозам. Структурированность и видовой состав диатомовых сообществ являются отражением экологических и климатических условий, присущих времени, в котором они сформировались.

Цель исследования: оценить распределение и сохранность биогенных форм кремнезема в углях Сергеевского бурогоугольного и Ерковецкого бурогоугольного месторождений (Амурская область).

Материалы и методы исследования

Сергеевское бурогоугольное месторождение расположено в Благовещенском районе в 60 км вверх по Амуру от г. Благовещенска. Оно представлено четырьмя пластами угля, три из которых мощностью 8,9, 1,3 и 1,5 м приурочены к поярковской свите раннего мела, а четвертый, верхний пласт мощностью до 11,2 м залегает в бузулинской свите неогенового возраста. Последние имеют преимущественно простое строение, изредка разделяются на две пачки. Опробование пластов угля выполнено по четырем отдельным разрезам от кровли пласта к его почве в точках искусственного и естественного

выхода угольных пластов на поверхность через 0,5 м.

Ерковецкое бурогоугольное месторождение расположено в бассейне р. Ивановка в 60–75 км восточнее г. Благовещенска. Угленосность связана с отложениями кивдинской свиты палеогенового возраста. Опробование проведено по отдельным вертикальным профилям действующего углереза (участок Южный). Отбор бороздовых проб проводился от почвы пласта к его кровле с шагом 0,5 м.

Фитолитный анализ. Для экстракции фитолитов отбирали 5 г образца. Песчаную фракцию отделяли просеиванием (2,0–0,63 мм). Для выделения фитолитов использовали метод сухого озоления [1]. Все образцы озолляли в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч. Затем зола промывалась 10%-ной HCl для удаления карбонатов.

Фитолиты классифицировали согласно Twiss (1992) [3]. Определение и описание диатомовых водорослей выполнены с использованием Атласов определителей «Диатомовый анализ. Определитель ископаемых и современных диатомовых водорослей» [4].

Исследование строения углей проведено методами оптической микроскопии (Axio Scope A1) Zeiss) при увеличении от 100 до 400; электронной микроскопии (JEOL JSM-6390LV с аналитической системой микроанализа Oxford INCA Energy 350Wave (Англия).

Электронно-микроскопические исследования выполнены на базе Аналитического центра минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

Сергеевское бурогоугольное месторождение

Фитолиты

Детально нами проанализировано Сергеевское бурогоугольное месторождение. Содержание фитолитов в большинстве образцов обычно составляло 50–100 зерен (таблица).

Нами отмечено, что в составе фитолитных типов преобладает большое количество удлиненных форм, что указывает на обилие растений влажных местообитаний. Устойчивую позицию среди растительных сообществ занимают покрытосеменные (однодольные) растения. Обращает на себя внимание высокая сохранность фитолитов (рис. 1).

Содержание и основные типы фитолитов Сергеевского бурогольного месторождения

Номер пробы	Описание	Мощность, м	Сухой вес пробы, г	Общее содержание фитолитов, %	Основные формы фитолитов
228-18/15	Песок светло-серый, среднезернистый с линзами крупнозернистого	1	1,02	4,2	Округлые > Прямоугольные, трапеции > Редко веерообразные
228-18/14	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,04	2,5	Прямоугольные > Треугольные > Глобулярные > Трихомы
228-18/13	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,04	2,4	Прямоугольные > Треугольные > Глобулярные > Трихомы
228/18-12	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,01	3,1	Прямоугольные > Треугольники > Ромбы > Округлые
228/18-11	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,03	2,5	Треугольники > Ромбы > Округлые формы > Палочки
228/18-10	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,02	2,1	Квадратные > Треугольные, мало
228/18-9	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,05	1,5	Прямоугольные > Трихомы, мало
228/18-8	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,02	1,3	Прямоугольные > Трихомы, мало
228/18-7	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,03	1,4	Трихомы > Округлые клетки
228/18-6	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,5	1,01	1,5	Трихомы > Округлые клетки
228/18-5	Глина светло-коричневая	0,5	1,05	1,3	Треугольные клетки
228/18-3г	Глина светло-коричневая	0,2	1,04	1,1	Овальные клетки > Трихомы
228-2г	Глина светло-коричневая	0,6	1,03	1,0	Овальные клетки > Трихомы
228/18-3	Глина светло-коричневая	0,5	1,05	1,2	Овальные клетки > Трихомы,
228/18-2	Уголь бурый, черного цвета, матовый	0,4	1,02	4,5	Квадраты, вытянутые прямоугольные клетки (коричневые клетки) > Трихомы, много
228/18-1	Глина светло-коричневая, аргилитоподобная	0,5	1,03	2	Треугольные клетки > ромбы

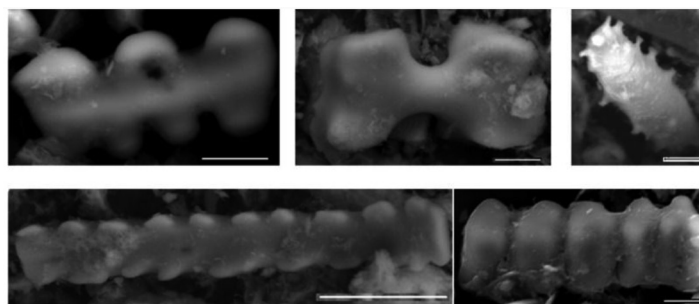


Рис. 1. Главные морфотипы фитолитов из бурых углей Сергеевского месторождения; метка 5 мкм

Исследуя проблему устойчивости, Л.Е. Новороссова (1951 г.) [5] отмечала, что в подзолистых почвах, в условиях кислой среды, растворение фитолитов и вынос кремния не могут быть существенными, с течением времени происходит накопление кремнезема фитолитов в почвенном профиле в значительных количествах. С.М. Кутузовой (1970 г.) при изучении воздействия микроорганизмов – кислотообразователей и щелочеобразователей – на биогенный кремнезем зарегистрирована устойчивость фитолитов в кислой среде ($\text{pH} < 7$). При щелочном же значении pH ($\text{pH} > 7$) происходят их растворение и мобилизация кремния [5]. Процесс растворения усиливается при увеличении pH , большую роль играет и продолжительность щелочных условий среды.

Р. Сивер (1983 г.) [6] считает, что на распределение и состав кремневых образований влияют геодинамические причины, в том числе движения плит, определяющие палеогеографические обстановки и поставку биогенов. Возможно, в зонах поднятия существуют благоприятные условия как для высокой продукции, так и для сохранности биогенного опада в осадках. Окислительные условия среды также способствуют высокой сохранности фитолитов. Все это может служить косвенным доказательством поднятия впадины в режиме кислотного окислительного характера среды, что и обуславливает высокую сохранность биогенного кремнезема Сергеевского бурогоугольного месторождения, формирование которого связано с одним из этапов угленакопления в пределах Зейско-Буреинского бассейна, определяемого интервалом 23–11,6 млн лет.

Таким образом, высокая сохранность фитолитов травянистых растений свидетельствует о кислотном характере среды формирования угольных пластов Сергеевского месторождения.

Окрашенные фитолиты

Фитолиты темного цвета часто встречаются в палеопочвах и археологических отложениях. Некоторые исследователи считают, что потемневшие фитолиты свидетельствуют об истории пожаров, в то время как другие предполагают альтернативные причины их возникновения [7]. Комплекс пробы 228/18-2 – пласта, залегающего на глубине 7,5 м, содержит высокий процент окрашенных фитолитов (рис. 2), характерных для биоценозов пожарниц и образованных, возможно, в результате сгорания органического вещества. Данные фитолиты по морфотипам принадлежат двудольным травянистым растениям. Фитолитные комплексы могут отражать процессы на момент захоронения растительного материала.

Диатомовые водоросли

Диатомовые водоросли обнаружены ближе к подошве угольного пласта. Нами отмечено, что панцири имеют высокую степень сохранности, большинство створок не имеют даже следов деструкции и растворения (рис. 3), следовательно, они сформированы *in situ* в условиях достаточного гидроморфизма. Структура комплекса представлена как центрическими, так и пеннатыми представителями диатомей и образована следующими доминирующими группами: *Melosira*, *Navicula*, *Pinnularia*, *Eunotia*. Помимо исходных углей, исследовалась зола, где скелеты диатомовых водорослей даже при высоких температурах сохраняли свою структуру, практически не претерпевая оплавления. Встречались частично разрушенные и не диагностируемые обломки панцирей. Преимущество в доминировании представителей рода *Navicula* и *Eunotia* может свидетельствовать о процессах обмеления водоемов, уменьшении проточности, заболачивании.

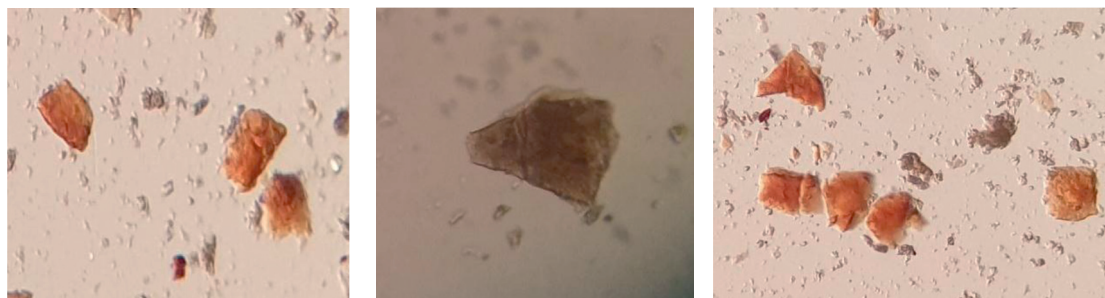


Рис. 2. Окрашенные фитолиты Сергеевского буроугольного месторождения, $\times 200$

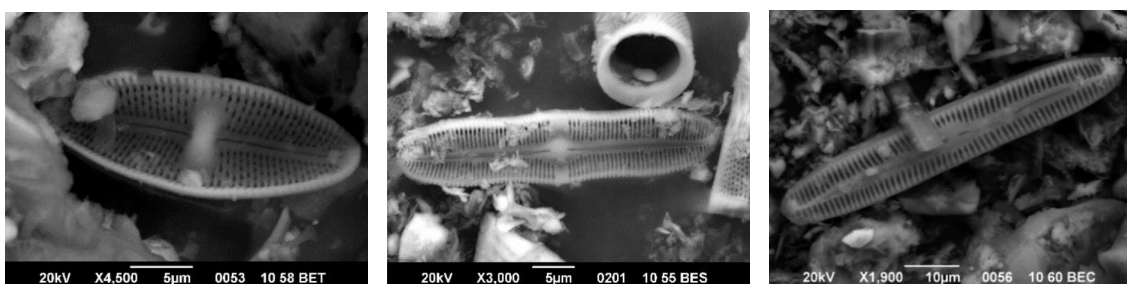


Рис. 3. Сохранность диатомовых водорослей Сергеевского месторождения: целые створки и фрагменты; метка 5 мкм

Сделан вывод, что в отложении сохраняются представители как центрических, так и пеннатных диатомовых. Вероятно, на месте отложения в прошлом существовал неглубокий олиготрофный водоем с относительно низким значением pH, способствующим хорошей сохранности створок.

Цисты золотистых водорослей

Золотистые водоросли обладают уникальной возможностью образовывать покоящуюся стадию – стоматоцисты (кремнеземные цисты), в состоянии которой водоросли переносят неблагоприятные условия внешней среды. Особенность покоящихся цист – наличие отверстия. Нами отмечено, что золотистые водоросли не так богаты по разнообразию по сравнению с диатомовым комплексом. Для Сергеевского буроугольного месторождения более характерна сферическая форма стоматоцист с гладкой поверхностью, однако встречаются и экземпляры, имеющие различные выросты, шипы (рис. 4). Зафиксирована их достаточно хорошая сохранность, что также свидетельствует в пользу формирования их *in situ*. Наличие золотистых водорослей может свидетельствовать в пользу развития

болотных растительных сообществ на данной территории.

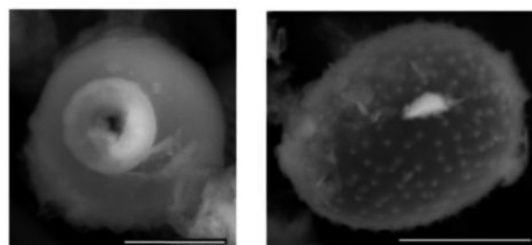


Рис. 4. Цисты золотистых водорослей; метка 5 мкм

Ерковецкое буроугольное месторождение

В структурном плане месторождение приурочено к южному флангу Белогорской мезозойско-кайнозойской впадины.

В зависимости от условий формирования фитолитов в растительных тканях в составе кремневых образований в тех или иных количествах присутствуют примеси различных химических элементов. Наличие таких примесей, как Al, повышает устойчивость фитолитов к процессам выщелачивания. Алюминий снижает раство-

римость кремнезема даже в количествах менее одного мономолекулярного слоя [8].

Фитолиты Ерковецкого месторождения бурого угля представлены преимущественно сфероидальными формами с высокой долей содержания в них алюминия (рис. 5).

Отсутствие фитолитов травянистых покрытосеменных растений, возможно, связано со специфическими тафономическими процессами, происходящими при формировании данного угольного месторождения и влияющими на комплекс и репре-

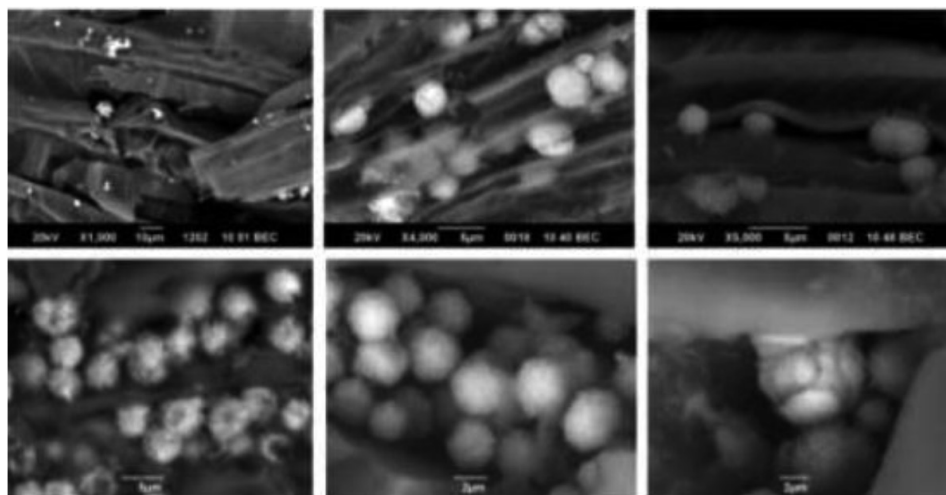


Рис. 5. Фитолиты из бурых углей Ерковецкого месторождения; метка 5 мкм

Алюмосиликатные сфероиды заполняют микропустоты в хорошо сохранившихся растительных остатках углей, образуют скопления [9]. Иногда сфероиды деформированы по типу пустотелых образований. Большинство из них имеют субструктуру, образованную за счет агрегации и различной степени уплотнения ультрадисперсных сферул, иногда с проявлением элементов полигонизации. Наиболее вероятным механизмом их образования является выделение кремнезема из насыщенных растворов, циркулирующих в сосудах ксилемы и межклеточных пространствах растений, проводящая система которых достаточно развита. Отдельные флоккулы агрегируются и постепенно уплотняются, образуя сфероиды.

Исследования химической природы фитолитов показали, что алюминий сохраняется в двух формах: алюмосиликатной и гидроксилалюмосиликатных. Большинство таксонов, содержащих высокую долю алюминия в биогенном кремнеземе, относятся к древесным породам [10]. Поэтому можно утверждать, что фитолиты, образующиеся в тканях хвойных и древесных двудольных растений, могут быть охарактеризованы совместным осаждением из алюминия и кремния.

Значения pH в щелочном диапазоне способствовали сохранению алюмосиликатных фитолитов древесных растений.

Значения pH в щелочном диапазоне способствовали сохранению алюмосиликатных фитолитов древесных растений.

Заключение

Наличие фитолитов покрытосеменных растений в углях Сергеевского месторождения свидетельствует о широком возрастном диапазоне его существования (от миоцена до голоцена) с высокой степенью сохранности его форм: фитолитов травянистых растений, диатомовых и золотистых водорослей, что отражает также кислотный характер среды формирования угольных пластов Сергеевского месторождения.

В отношении Ерковецкого бурого угольного месторождения нами зафиксировано отсутствие фитолитов травянистых покрытосеменных растений, что, возможно, связано с высокими значениями pH в щелочном диапазоне, способствующими консервации алюмосиликатных фитолитов древесных растений.

Особенности морфологии и структурных особенностей фитолитов могут быть использованы при комплексном подходе

в восстановлении региональных палеоэкологических событий.

Список литературы / References

1. Coe H.H., Osterrieth M. F. Fernandez Phytoliths and their applications Synthesis of Some Phytoliths Studies in South America (Brazil and Argentina). Botanical Research and Practices, NOVA Publishers. New York, 2014. P. 1–26.
2. Матюшкина Л.А., Гольева А.А., Стенина А.С., Харитоновна Г.В. Формы биогенного кремнезема в луговых почвах Среднеамурской низменности // Региональные проблемы. 2017. Т. 20 (1). С. 34–38.
Matyushkina L.A., Golyeva A.A., Stenina A.S., Kharitonova G.V. Forms of biogenic silica in meadow soils of the Middle Amur lowland // Regional'nyye problemy. 2017. Vol. 20 (1). P. 34–38. (in Russian).
3. Twiss P.C. Predicted world distribution of C3 and C4 grass phytoliths. – Phytoliths systematic / Ad. By George Rapp Jr., Susan C. Mulholland. New York, 1992. P. 113–127.
4. Диатомовый анализ. Определитель ископаемых и современных диатомовых водорослей / Под ред. А.Н. Криштофовича. М.: Гос. изд-во геологич. лит., 1949. Кн. 1. 399 с., Кн. 2. 239 с.
Diatom analysis. Keys to fossils and modern diatoms / Pod red. A.N. Krishtofovicha. M: Gos. izd-vo geologich. lit., 1949. Kn. 1. 399 p., Kn. 2. 239 p. (in Russian).
5. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. 187 с.
Aristovskaya T.V. Microbiology of soil formation processes. L.: Nauka, 1980. 187 p. (in Russian).
6. Волохин Ю.Г. Мезозойское и кайнозойское кремне-накопление в окраинных бассейнах востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2012. 434 с.
Volokhin Yu.G. Mesozoic and Cenozoic siliceous accumulation in the marginal basins of eastern Asia. Vladivostok: Dal'nauka, 2012. 434 p. (in Russian).
7. Cabanes D. Phytolith Analysis in Paleoecology and Archaeology. In: Henry A. (eds) Handbook for the Analysis of Micro-Particles in Archaeological Samples. Interdisciplinary Contributions to Archaeology. Springer, Cham. 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-42622-4_11.
8. Hodson M.J. Phytoliths in Archaeology: Chemical Aspects. Encyclopedia of Global Archaeology, 2018. P. 1–8. DOI: 10.1007/978-3-319-51726-1_3250-1.
9. Рождествина В.И., Леусова Н.Ю. Биогенный кремнезем в бурых углях Зейско-Буреинского бассейна // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: сборник докладов Второй Всерос. науч. конф. (Благовещенск, 15–16 октября 2012 г.). Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2012. С. 174–177.
Rozhdestvina V.I., Leusova N.Yu. Biogenic silica in brown coals of the Zeya-Bureya basin // Voprosy geologii i kompleksnogo osvoyeniya prirodnnykh resursov Vostochnoy Azii: sbornik dokladov Vtoroy Vseros. nauch. konf. (Blagoveshchensk, 15–16 oktyabrya 2012 g.). Blagoveshchensk: IGIP DVO RAN, 2012. P. 174–177 (in Russian).
10. Hodson M.J. The development of phytoliths in plants and its influence on their chemistry and isotopic composition. Implications for palaeoecology and archaeology. Journal of Archaeological Science. 2016. Vol. 68. P. 62–69.