

УДК 550.4

МЕХАНИЗМЫ И УСЛОВИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ МИНЕРАЛАМИ КРЕМНЕЗЕМА РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ ОКАМЕНЕВШЕЙ ДРЕВЕСИНЫ

Р.И. Хамадиев, Р.Р. Хасанов

Аннотация

Исследованы обломки окаменевшей древесины из пермских отложений Татарстана. Для ископаемой древесины характерно окремнение растительной ткани с сохранением ее первичной текстуры. Образцы древесины изучены методами оптической микроскопии, анализа изотопов углерода, электронной микроскопии с микрозондовым анализом. Детализированы механизмы замещения органического вещества древесины растворимыми и коллоидными формами кремнезема. Уточнены палеоклиматические условия произрастания высшей растительности в период пермского осадконакопления.

Ключевые слова: пермские отложения, окаменевшая древесина, кремнезем, лигнин, условия осадконакопления.

Окаменевшие древесные остатки часто встречаются в осадочных толщах. Их образование обусловлено тем, что наземная растительность помимо накоплений в болотах частично захоронялась в озерных, речных, дельтовых и прибрежно-морских отложениях. Фоссилизированные древесные обломки часто встречаются в угленосных бассейнах, где с ними могут быть связаны аномально высокие концентрации ряда металлов [1]. Они могут служить индикаторами палеогеографических условий в период произрастания растения и нести информацию об условиях его захоронения в процессе осадконакопления.

Фоссилизированная древесина часто встречается в пермских отложениях Волго-Уральского региона, которые представляют собой молассу, сформированную в результате выноса на равнину продуктов разрушения породных комплексов древних Уральских гор. Осадконакопление происходило в широком диапазоне фаций от морских до континентальных, традиционно относимых к пестроцветам (чередование красноцветных и сероцветных прослоев) и красноцветам соответственно. Находки окаменевшей древесины связаны с группами промежуточных (пестроцветами) и континентальных фаций (красноцветами белебеевской свиты), к которым приурочены геохимические аномалии и рудопроявления меди [2, 3].

Основная цель настоящей работы заключается в выяснении механизмов минерализации обломков ископаемой древесины и условий внутриклеточного замещения органического вещества минералами кремнезема.

Исследованные образцы отобраны на востоке Республики Татарстан, где обломки древесины встречаются среди отложений речных дельт и русел, имеющих

пермский (казанский ярус) возраст. Они могут различаться по характеру минерализации (окремнение или сульфидизация). В настоящем исследовании рассмотрены процессы окремнения древесины

Характеристика объекта и методика исследования

Найденные обломки древесины были идентифицированы как окаменевшие стволы деревьев семейства кордаитовых. Некоторые образцы содержат гнезда и трещины, заполненные кристаллами кварца (рис. 1, *a*).

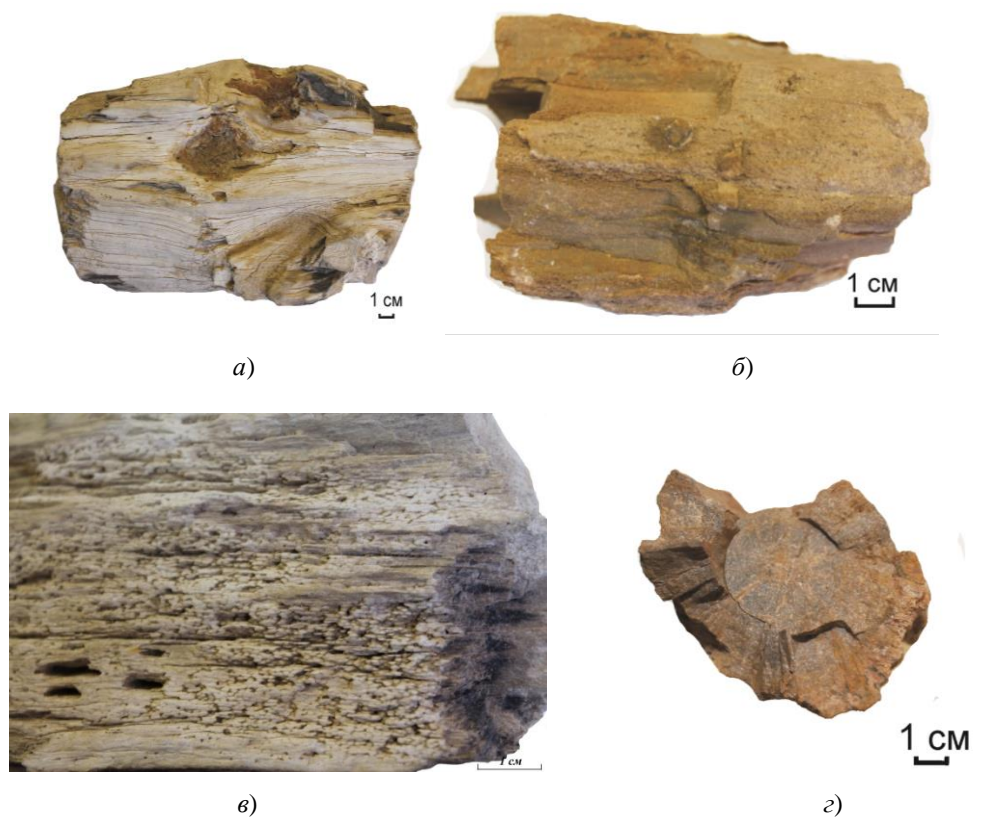


Рис. 1. Образцы окаменелой древесины: *a*, *в* – обр. № 1401, найденный в казанских отложениях на берегу р. Кама, *в* – сохранившаяся текстура растительной ткани; *б*, *г* – обр. № 1402 (прибрежная зона р. Кама)

Изучение внутреннего строения образцов производилось методами классической оптической микроскопии, определения соотношения изотопов углерода, а также электронной микроскопии с микрозондовым анализом.

Петрографические препараты были изготовлены в трех направлениях: поперек трахеид древесины, вдоль и тангенциально. Изучение под микроскопом позволило установить, что замещение остатков древесины происходило минералами кремнезема, были также выявлены включения сульфидов в растительной ткани и участки радиально-лучистого строения, представляющие собой центры кристаллизации кварца (рис. 2).

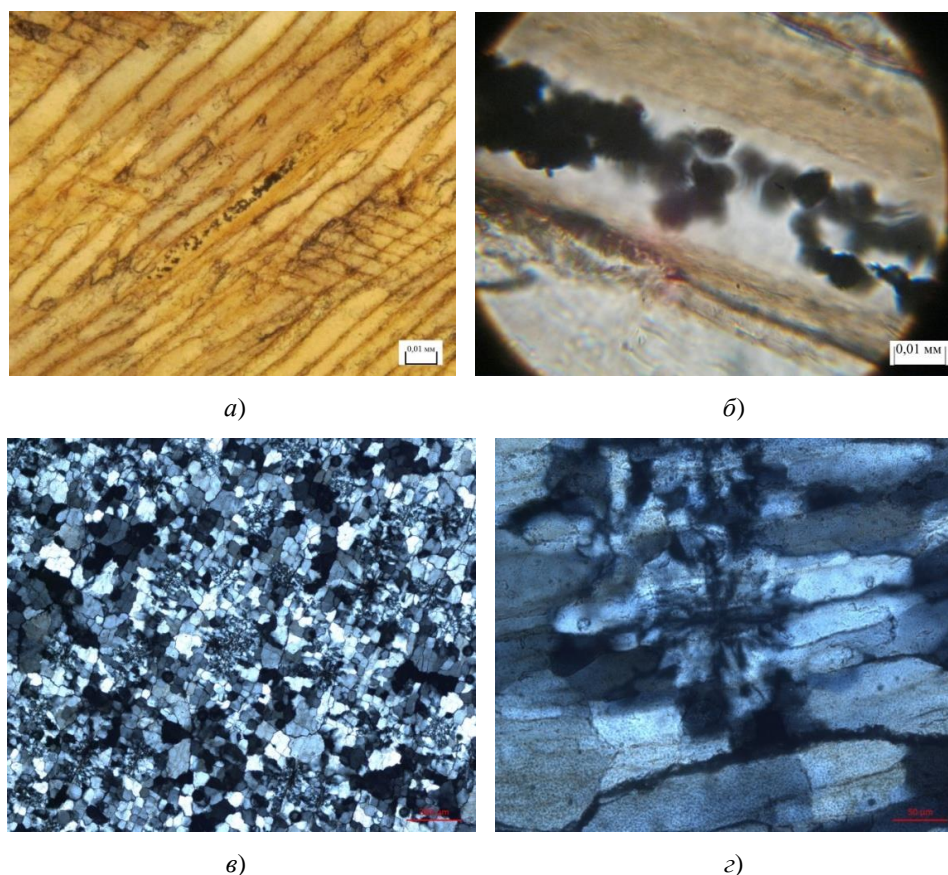


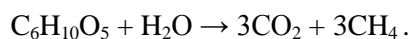
Рис. 2. Микрофотографии шлифов: *а* – обр. № 11 (обломок древесины из медепроявлений в районе н.п. Сарманово), Шлиф изготовлен вдоль длинной оси ствола, в трахеиде наблюдаются скопления сульфидов Fe и Cu (черное); *б* – обр. № 11, изображение шлифа под иммерсией: увеличенный участок трахеиды со скоплением сульфидов (черное); *в*, *з* – обр. № 1402, шлиф сделан поперек длинной оси ствола древесины (в скрещенных николях); *з* – центры кристаллизации кварца с радиально-лучистыми выделениями

Результаты и их обсуждение

Образцы для изучения были отобраны из пермских (казанский ярус) отложений. Захоронение обломков древесины происходило в русловых и озерных отложениях в относительной близости от древнего морского побережья. Фоссилизированная древесина частично лигнизирована, сульфидизирована (сульфиды меди и в меньшей степени железа), значительная часть обломков кремнефицирована, что свидетельствует о сложности протекавших в древесных фрагментах процессов [2, 3]. Окремненные обломки древесины из казанских отложений окрашены в охристо-коричневый цвет. Под микроскопом видно (рис. 2), что окаменевшая древесина состоит из трахеид и лучевой паренхимы. Они практически полностью замещены кварцем, опалом и халцедоном, но при этом сохранили отчетливый рисунок исходной растительной ткани с годовыми слоями. Особенностью минеральных выделений является то, что различные клеточные элементы характеризуются разной оптической ориентировкой зерен кварца, что свидетельствует

об избирательности их замещения. Эти процессы были исследованы в ряде работ [4–6], где рассмотрены механизмы замещения органического вещества минеральным. По данным [4], после отмирания растения компоненты живой растительной ткани подвергаются воздействию микроорганизмов (бактерий и грибов) в водной среде. Их воздействие продолжается в погребенном осадке. Процессы разрушения начинаются в аэробной среде под воздействием поверхностных вод и микроорганизмов. Основными компонентами, слагающими растительную ткань, служат целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. В зависимости от их химической устойчивости распаду в процессе гидролиза и окисления целлюлоза подвержена больше, чем лигнин. Таким образом, структурное пространство, заполненное молекулами целлюлозы, подвергается процессам замещения минералами кремнезема еще до начала распада лигнина. Эта особенность разрушения компонентов древесины приводит к возникновению в конечном результате минерализации с сохранением древесной структуры. Заключительной стадией формирования клеточной оболочки элементом ксилемы является лигнификация. Лигнин откладывается на матрице, между микрофибриллами целлюлозы в первичной и вторичной оболочках [4]. Лигнин продолжает сохранять структуру дерева.

Разрушение растительной ткани начинается с взаимодействия микроорганизмов (бактерий и грибов) с целлюлозой, которые в процессе своей жизнедеятельности превращают ее в углекислоту, метан, воду и простейшие растворимые в воде органические кислоты [5]. Реакцию условно можно выразить уравнением:



Выделение диоксида углерода и погребенные условия создают анаэробную обстановку. Это приводит к тому, что в толще осадка на месте захороненной древесины образуется локальный геохимический барьер с кислой средой в нейтральной и слабощелочной обстановке всего осадка. Кремнезем становится легко растворимым и химически подвижным. Его концентрация в растворе увеличивается за счет растворения кварцевых зерен, расположенных на пути раствора, просачивающегося через поры и водонасыщенный осадок. В растительной ткани образуются центры стягивания кремнезема, которые представляют собой микроучастки осадка с низкими рН, то есть обломки древесины, разложение которого генерирует органические кислоты и H_2CO_3 [5]. В природных водах основная часть кремнезема находится в полимерной форме и превращается в мономер (ортокремниевую кислоту) при подкислении [6]. Благодаря анатомическим особенностям растений в них образуются участки с пересыщенными концентрациями кремнезема, то есть отдельные трахеиды и клетки древесины с высокими значениями концентрации кремния. В этих частях древесины начинается процесс взаимной конденсации мономера и низкомолекулярных полимеров с образованием новых небольших зародышевых частиц. Процесс в первую очередь идет с образованием низкомолекулярного полимера (циклического тетрамера). В дальнейшем происходит конденсация подобных тетрамеров с образованием уже небольших по размеру пространственных трехмерных полимерных образований, представляющих собой коллоидные частицы с отрицательным зарядом. Осаждение кремния при этом значительно ускоряется, наряду с коллоидными частицами осаждается растворимый кремнезем [7]. Вновь осажденные частицы

могут образовывать гель или откладываться, как в процессе образования опала. В результате образуется кремнезем, по своим характеристикам весьма пористый с развитой внутренней поверхностью, содержащий группы SiOH. Благодаря этому способу образуются «гидратированные» формы кремнезема. Очень медленное осаждение кремнезема приводит к образованию кварца [7].

Образование кварца ведет к заполнению пространства, освобожденного от молекул целлюлозы. По всей видимости, осаждение происходит прямо на молекулы целлюлозы, что во многом объясняет сохранение ее первичной ориентации (рис. 1, *a*). Первичный слой кремнезема, образованный осаждающимися коллоидными частицами, по своей структуре пористый и аморфный. Это способствует диффузионному проникновению раствора и проникновению в остальные клетки древесины не только растворимой кремневой кислоты, но и коллоидных частиц кремнезема, просачивающихся через разрушенную мембрану. Этот процесс прослеживается на стадии замещения и осаждения кремнезема в стенках растения [8].

По электронно-микроскопическим снимкам (рис. 3) можно предположить, что первое осаждение наблюдается в центральной части вторичной стенки. Далее от нее во внешнюю сторону идет процесс осаждения коллоидных частиц, проникающих через слой ортокремневой кислоты в результате диффузионных процессов (рис. 3, *a*). Первичная стенка в данном случае продолжает сохранять упругие свойства, придающие форму для сохранения первичной растительной ткани.

По результатам петрографического изучения прозрачных шлифов и образцов под электронным микроскопом можно сделать выводы, что радиальные лучи и трахеиды служат источниками транспортировки раствора, насыщенного кремнеземом (рис. 3, *b*). Сообщение между трахеидами в живом дереве происходит по порам, не утолщенным участкам клеточной стенки (рис. 3, *в, з*). Аналогичная картина наблюдается и с раствором, насыщенным кремнеземом. Из снимков, сделанных с помощью электронного микроскопа, видно, что поры большей частью не подвергаются процессам кремнефикации, а если и подвергаются, то в последнюю очередь. Это связано с анатомической особенностью строения древесной растительности. У окаймленной поры мембрана имеет в центре утолщение и усилена аморфным материалом – торусом. Торус выполняет роль клапана, который может перекрывать пору. Структура торуса отличается от структуры мембраны. Окаймление образуется нависающим выступом вторичной стенки. Оно может быть выражено четко или быть слабозаметным. В живой растительной ткани трахеиды с паренхимными клетками сердцевинных лучей сообщаются через полуокаймленные поры, в полях перекреста. Поровость в местах перекреста лучей с трахеидами представлена таксоидиоидным типом однорядных пор округлой формы диаметром 0.01 мм. Изредка встречаются отдельные пары двурядных супротивных пор [9].

После осаждения кремнезема с внешней стороны вторичной стенки процессы осаждения перемещаются в сторону внутренней части трахеид, где происходит осаждение коллоидной формы кремнезема совместно с ее растворимой формой. При низких значениях pH процесс полимеризации протекает достаточно медленно. Разрозненные полимерные частицы, сформированные при низких значениях pH, начинают объединяться вследствие отсутствия заряда на поверхности частиц и их чрезвычайно малой размерности (не более 2–3 нм). Скорость

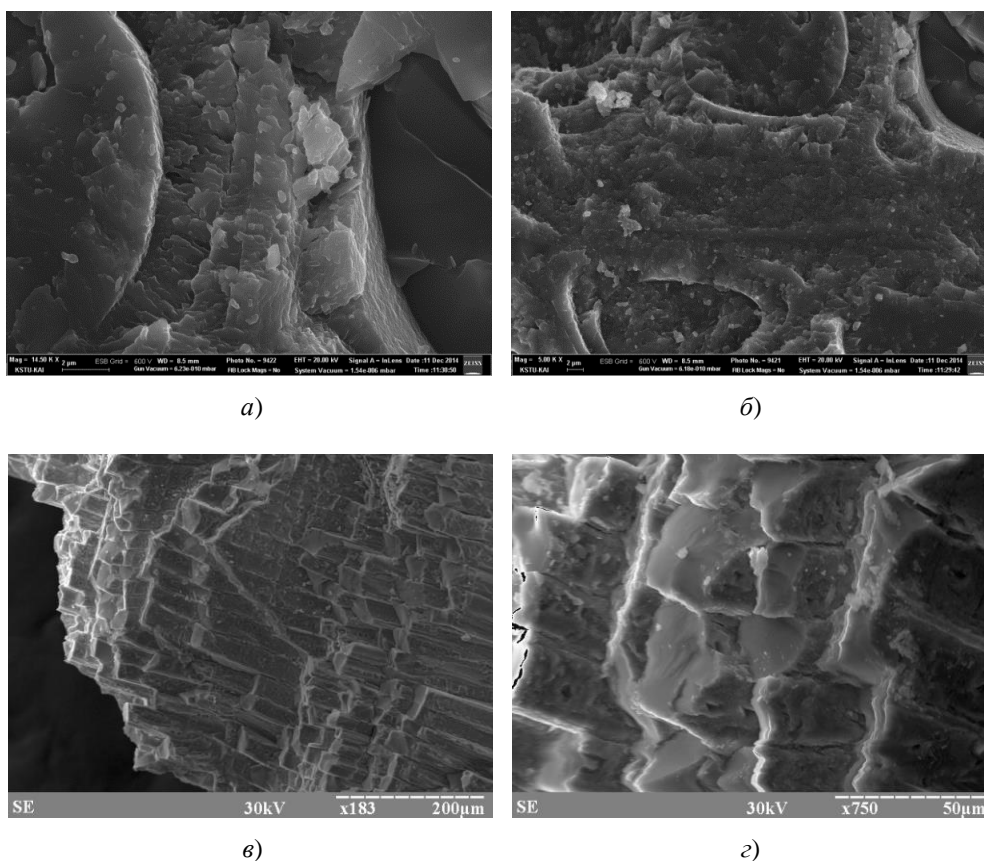


Рис. 3. Окаменелая древесина (обр. №1401): *a* – поперечный срез границ между двумя трахеидами, первичная и вторичная стенка, на которых наблюдается сохраненная ориентация молекул целлюлозы; *б* – поперечный срез радиального луча с граничащими трахеидами, наблюдается рост кристаллов кварца от радиального луча; *в*, *г* – скол окаменелой древесины, с сохраненными порами

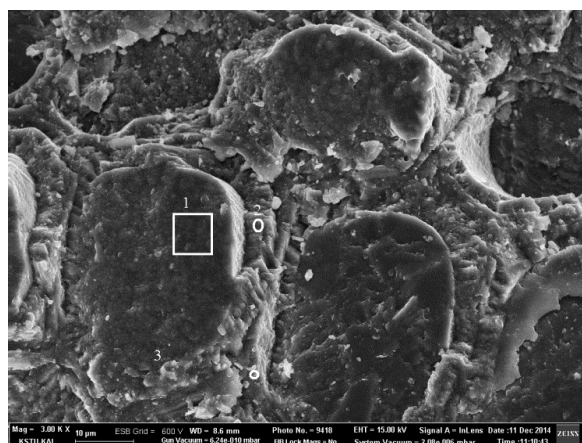


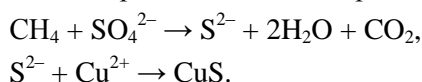
Рис. 4. Поперечный скол окаменелой древесины. Трахеиды с первичной и вторичной оболочками (обр. № 1401)

агрегации зависит от числа частиц в единице объема суспензии, и поэтому процесс происходит при очень низких концентрациях [6].

Разрушение лигнина протекает позднее под воздействием грибковых микроорганизмов в условиях анаэробной обстановки, затем в результате бактериальной деятельности лигнин разрушается до пирокатехина и протокатеховой кислоты [5]. Появление этих кислот приводит к деполимеризации полимеризованных частиц кремнезема и окончательным диффузионным проникновениям мономеров кремнезема в первичную оболочку трахеид.

В первичном слое трахеиды, который наиболее богат лигнином (рис. 4), в окремнелом образце был обнаружен алюминий (обр. № 1401). По всей видимости, конечной стадией растворения и замещения растительной ткани является процесс разрушения лигнина и осаждение кремнезема на его место. Для осаждения коллоидных частиц кремнезема требует присутствие агента коагуляции, в роли которого выступают многозарядные ионы металлов, в частности ионы алюминия [6].

В эту же стадию начинают формироваться сульфиды металлов железа и меди, присутствующих как в осадке, так и в водоносных комплексах, заключенных в интервале данных пород. Стадия по своим характеристикам соответствует раннему диагенезу с интенсивным проникновением морской воды:



Образующийся при этих условиях ковеллин не стабилен и под действием различных вариации pH и Eh CuS преобразуется в другие минералы. Например, при достаточной концентрации Cu и низком содержании кислорода ковеллин преобразуется в халькозин. В присутствии Fe и Cu в надлежащих количествах и при относительно низком содержании кислорода формируются Cu_5FeS_4 (борнит) и CuFeS_2 (халькопирит) (рис. 1, а, б) [10].

По данным микронзондового анализа основными компонентами древесины являются кислород (51.14–60.83%) и кремний (38.8–48.14%), однако в спектре микронзондового анализа (обр. № 1401) отмечаются также в небольших количествах Mo (0.13–0.23%), Al (до 0.06%), Cl (0.6–0.8%), Ca (0.14–0.27%). Проанализированные участки показаны на рис. 4.

На рис. 5 представлены вытянутые образования, предположительно являющиеся центрами кристаллизации кварца. По данным микронзондового анализа был установлен химический состав этих образований – они состоят на 61.5% из O₂, на 38% из Si и на 0.11% из Al. Присутствие алюминия объясняет гипотезу осаждения кремнезема в растительной ткани (рис. 5). Можно предположить, что ионы алюминия выступают катализатором для осаждения кремнезема.

Анализ электронно-микроскопических снимков (рис. 6) позволяет представить следующий механизм осаждения кремнезема. На начальной стадии аморфный кремнезем осаждается из наиболее концентрированных растворов кремнезема. Затем происходит образование халцедона из растворов с более низкими концентрациями. В завершение процесса из растворов с наиболее низкими концентрациями кремнезема, лишь немного превышающими уровень насыщения по отношению к кварцу, осаждались макроскопические кристаллы кварца.

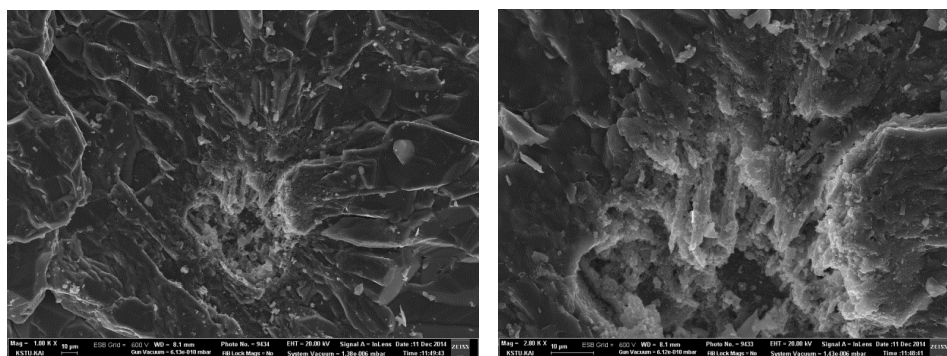
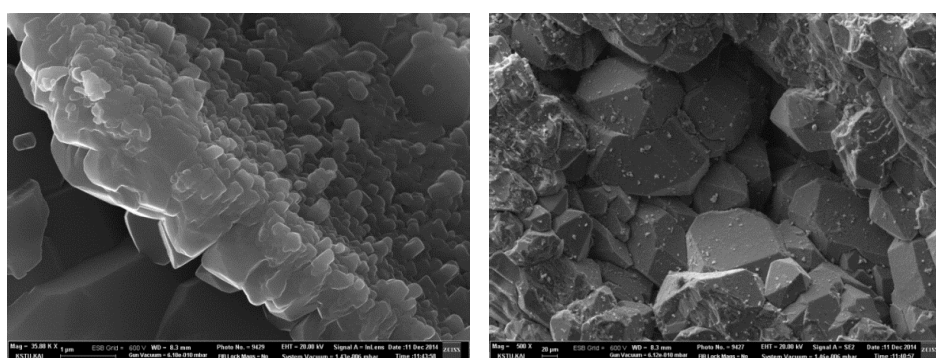


Рис. 5. Обр. № 1402, обломки окаменелой древесины, отобранные в Прикамье. Предлагаемые центры кристаллизации с удлиненными вдоль оси z формами кварца наподобие палочек



a)

б)

Рис. 6. Полости в окаменелой древесине с результатами осаждения кремнезема при разной концентрации раствора (обр. № 1402): *a* – полости в стволе древесины с наиболее концентрированным раствором кремнезема (осаждение скрытокристаллических форм кремнезема); *б* – полости с наиболее низкими концентрациями кремнезема, лишь немного превышающими уровень насыщения по отношению к кварцу

Источником кремнезема в захороненной древесине являются щелочные воды формирующихся в условиях аридного литогенеза осадков, которые начинают проникать в древесные фрагменты на стадии раннего диагенеза. Растительные остатки в этих условиях выступают в роли локальных кислых геохимических барьеров [2].

По результатам исследования методом электронного парамагнитного резонанса в обломках окремненной древесины зафиксированы следы органического вещества, законсервированного в минеральной матрице [2]. Ранее С.М. Манской и Л.А. Кодиной [5] в кремнефицированной древесине мелового возраста были обнаружены следы гуминовых кислот и целлюлозы. Сохранение органических молекул от микробиологического распада в древних образцах возможно при полной изоляции органического вещества в результате минерализации древесины [11].

В образцах окремненной древесины был определен изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$. По полученным значениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ (от -17 до -24) были уточнены

палеоклиматические условия произрастания высшей растительности и пермского осадконакопления. Палеоклиматические условия произрастания растений, согласно указанным значениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, соответствуют условиям произрастания растительности пустынь и солончаков [12].

Заключение

Вышеизложенный материал позволяет предположить следующую модель минерализации растительных остатков.

1. Осадконакопление и захоронение древесных обломков происходили в засушливых условиях. Минерализация древесины протекала одновременно с выносом наименее устойчивых органических компонентов.

2. Окружающая обстановка предположительно была щелочная, что способствовало подвижности в водах окружающих осадков соединений Cu , Fe , Al и других металлов и их осаждению во внутриклеточном пространстве древесных обломков с более кислой средой. Осаждение металлов происходило в местах выноса наименее устойчивых органических компонентов, то есть во внутренних частях трахеид, одновременно с осаждением коллоидного кремнезема. При этом часть неразложившейся органики оказалась законсервированной в минеральной матрице.

3. Биохимические реакции сопровождались разложением растительных тканей сапрофитными микроорганизмами, что вызывало снижение E_h и pH среды и способствовало деятельности сульфатредуцирующих бактерий. Результатом их деятельности стали выделения сульфидных минералов.

Литература

1. Юдович Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах – Л.: Наука, 1972. – 84 с.
2. Хасанов Р.Р., Галеев А.А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 18–22.
3. Хасанов Р.Р., Гайнов Р.Р., Варламова Е.С., Исламов А.Ф. Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 4. – С. 162–169.
4. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. – М.: Наука, 1964. – 314 с.
5. Манская С.М., Кодина Л.А. Исследование кремнефицированных растительных остатков // Геохимия. – 1968. – № 3. – С. 355–362.
6. Heaney P.J. A proposed mechanism for the growth of chalcedony // Contrib. Mineral. Petrol. – 1993. – V. 115, No 1. – P. 66–74.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
8. Viurman P. Mineralization of fossil wood // Scr. Geol. – 1972. – V. 12. – P. 1–43.
9. Нащокин В.Д. Ископаемые древесины из меловых, третичных и четвертичных отложений Средней Сибири. – М.: Наука, 1968. – 174 с.

10. Liu J., Liu Y., Li Ch., Zhang Q., Li Zh., He M., Liu Sh., Shao Sh. Characteristics and conditions of formation of an excellent fossil wood cell texture from the vein copper deposits in Lanping-Simao basin, SW China // *Ore Geol. Rev.* – 2002. – V. 20, No 1–2. – P. 55–63.
11. Кизильштейн Л.Я. Внутриклеточные структуры в ископаемых растительных тканях // Докл. РАН. – 2002. – Т. 383, № 2. – С. 230–232.
12. Фор Г. Основы изотопной геохимии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

Поступила в редакцию
02.03.15

Хамадиев Ринас Ильдусович – аспирант кафедры региональной геологии и полезных ископаемых, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: khamri@mail.ru

Хасанов Ринат Радикович – доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: Rinat.Khassanov@kpfu.ru

* * *

MECHANISMS AND CONDITIONS FOR THE SUBSTITUTION OF THE PLANT TISSUE IN PETRIFIED WOOD WITH SILICIOUS MINERALS

R.I. Khamadiev, R.R. Khassanov

Abstract

The fragments of petrified wood from the Permian deposits at the territory of Tatarstan were studied. Petrified wood is characterized by silification of the plant tissue with retention of its primary texture. Wood samples were investigated using optical microscopy, carbon isotope analysis, and electron microscopy with microprobe analysis. The mechanisms of substitution of the wood organic matter with soluble and colloidal silica were specified. Details were provided on paleoclimatic conditions for the growth of higher plants during the period of Permian sedimentation.

Keywords: Permian deposits, petrified wood, silica, lignin, sedimentation conditions.

References

1. Yudovich Y.E. Geochemistry of Carbon Inclusions in Sedimentary Rocks. Leningrad, Nauka, 1972. 84 p. (In Russian)
2. Khassanov R.R., Galeev A.A. Mineral-forming role of buried plant remains in the process of hydrogenic copper ore genesis. *Izv. VUZov. Geol. Razved.*, 2004, no. 1, pp.18–22. (In Russian)
3. Khassanov R.R., Gainov R.R., Varlamova E.S., Islamov A.F. Substitution of plant residues for copper sulfides in Permian deposits of Viatka-Kamian copper-bearing zone. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta, Seriya Estestvennye Nauki*, 2009, vol. 151, no. 4, pp. 162–169. (In Russian)
4. Manskaya S.M., Drozdova T.V. Geochemistry of Organic Matter. Moscow, Nauka, 1964. 314 p. (In Russian)
5. Manskaya S.M., Kodina L.A. Investigation of silicified plant remains. *Geokhimiya*, 1968, no. 3, pp. 355–362. (In Russian)
6. Heaney P.J. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1993, vol. 115, no. 1, pp. 66–74.
7. Ayler R. The Chemistry of Silica. Pt. 1. Moscow, Mir, 1982. 416 p. (In Russian)
8. Buurman P., Mineralization of fossil wood. *Scr. Geol.*, 1972, vol. 12, pp. 1–43.
9. Nashchokin V.D. Fossil wood from the Cretaceous, Tertiary and Quaternary Sediments of Central Siberia. Moscow, Nauka, 1968. 174 p. (In Russian)

10. Liu J., Liu Y., Li Ch., Zhang Q., Li Zh., He M., Liu Sh., Shao Sh. Characteristics and conditions of formation of an excellent fossil wood cell texture from the vein copper deposits in Lanping-Simao basin, SW China. *Ore Geol. Rev.*, 2002, vol. 20, nos. 1–2, pp. 55–63.
11. Kislishtein L. The intracellular structures in fossil plant tissues. *Dokl. Ross. Akad. Nauk.*, 2002, vol. 383, no. 2, pp. 230–232. (In Russian)
12. Faure G. Principles of Isotope Geology. Moscow, Mir, 1989. 590 p. (In Russian)

Received
March 2, 2015

Khamadiev Rinas Il'dusovich – PhD Student, Department of Regional Geology and Mineral Resources, Kazan Federal University, Kazan, Russia
E-mail: khamri@mail.ru

Khassanov Rinat Radikovich – Doctor of Geology and Mineralogy, Head of the Department of Regional Geology and Mineral Resources, Kazan Federal University, Kazan, Russia.
E-mail: Rinat.Khassanov@kpfu.ru