## ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФІЧНІ НАУКИ

УДК 553.88.561.541.18.05 (477.44) DOI: 10.15587/2313-8416.2016.62655

## ОПАЛОФОРМИРУЮЩАЯ РОЛЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

## © А. Ш. Менасова, О. С. Огиенко

Среди каолинов коры выветривания УЩ встречаются опалы с включениями растительных остатков, представленных нитеобразными и шнурообразными «трубочками», максимальная видимая длина около 4–5 см. В поперечных разрезах можно наблюдать фрагменты проводящей системы. Во время размыва коры выветривания образовывались лужи с колоидным раствором кремниевой кислоты. Части растений, попадая туда, становились центрами минерализации опала

**Ключевые слова:** опал, кора выветривания, растительные остатки, кремнезем, коллоидный раствор, пеликанит, гель

Opals with inclusions of plant fossils are presented among the kaolin of weathering crusts of the Ukrainian Shield. They have a form like fiber and thread "tubes" with the maximal visible length in the order of 4–5 centimeters. The elements of the conduction system in some transverse sections have been observed. During the erosion of weathering crust puddles with the colloid solution silicic acid were formed. Fragments of plants getting there became centers of the opal's mineralization

Keywords: opal, weathering crusts, plant fossils, silica, colloidal solution, pelicanite, gel

## 1. Введение

Среди каолинов кор выветривания, развитых по кристаллическим породам УЩ в результате вторичных процессов довольно широко представлены пеликаниты, которые являются механической смесью минералов опала, кристобалита (продукта раскристаллизации опала в зоне гипергенеза) и каолинита. Пеликаниты или опализованные каолины прослеживаются на сотни километров с севера на юг — от Волыни до бассейна реки Ингульца и, кроме Украины и Северного Кавказа больше нигде не известны. В этих породах время от времени встречаются прослои, корочки, жилки и включения чистого опала.

География находок опала достаточно широкая — Житомирская, Киевская, Винницкая, Черкасская, Кировоградская и Днепропетровская области, но наиболее известные и богатые проявления находятся в Винницкой области в районе с. Глуховцы и с. Люленцы, кое-где даже сохранились старые выработки, в которых добывали благородный опал высокого качества.

### 2. Постановка проблемы

Как известно, в умеренном гумидном климате, например в таежной и степной зоне, недостаток тепла останавливает выветривание на каолинитовой стадии, и маломощная кора выветривания чаще всего слагается нижним гидрослюдистым (с монтмориллонитом) и верхним каолиновым горизонтами. Но, в

условиях более теплого климата, который существовал на данной территории в позднем мезозое, при достаточной энергии выветривания происходит дальнейшее разложение глинистых минералов с высвобождением окислов глинозема в виде бокситовых минералов, железа в виде гидратированных окислов и кремнезема в виде опала. Например, каолинит расщепляется по схеме:

 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8-2(Al_2O_3)+4(SiO_2\cdot 0,5H_2O),$ 

или

$$Al_2O_3 \ 2SiO_2 \cdot 2H_2O = Al_2O_3H_2O$$
 (бёмит)+  
+ $2(SiO_2 \cdot 0,5H_2O)$  (опал). (1)

И в дальнейшем, опал в водных растворах циркулирует в пределах коры выветривания или присутствует в виде коллоидного раствора во временных водоемах, образованных сезонными водными потоками. Ниже, мы постарались рассмотреть условия, в которых происходит образование коллоидных растворов, и их дальнейшее преобразование в системе гель-золь перехода.

### 3. Литературный обзор

Открыты и описаны пеликаниты были в 1830 году и названы в честь польского хирурга, доктора медицины и общественного деятеля Вацлава Пеликана. Первые исследователи, такие как Эйхвальд, Феофилактов, Анджейовский из-за их структуры считали эти породы чем-то вроде разно-

видности кимберлита и связывали их образование с недостатком К и Na в первичной магме, в результате

чего вместо полевых шпатов образовался аморфный минерал пеликанит. Позднее, их рассматривали как результат «гидратометаморфоза» (ныне термин уже не используется, но, по сути, соответствует гидролизу в сильно сокращенном виде); внедрения в граниты интрузий габбро, поствулканической деятельности или пневматолиза [2]. Опалы пеликанитов молочнобелого цвета, находятся в виде тонких корочек или буро-желтых зерен 3×4 см [3]. Следует сказать, что опал в пеликаните вполне устойчив, кроме того, он однороден и прочен даже тогда, когда долго лежал на дневной поверхности. По свидетельству А. Е. Ферсмана, в Киевской Руси пеликаниты и опал, который в них находили, использовали для изготовления украшений, которые сейчас хранятся в музеях Украины. Случалось, что пеликанит использовали как строительный и декоративный материал.

Сегодня пеликаниты являются полезным ископаемым и используются для производства склолитого цемента, фарфоровых изделий, кафельных плит, перлита, пеностекла, некоторых видов бетона и т. д.

# 4. Роль растительных остатков в формировании опалов в коре выветривания

Описываемые образцы (рис. 1, *а*, *б*) были найдены в районе с. Глуховцы – студентами геологического факультета Безнощенко А. и Самчуком В. в начале 90-х годов (~1992 г.) пришлого столетия. Опалом (вероятно, гидрофаном) сложены линзовидные тела на контакте коры выветривания и вторичного каолина. Цвет – молочно-

белый местами желтоватый с сероватыми (вероятно за счет углефицированной органики) пятнами, местами просвечивающийся. Цвет жирный, стеклянный. В опале — многочисленные литифицированные остатки растительного происхождения, представляющие собой, главным образом, нитеобразные, местами шнуровидные «трубочки» разной длины, хотя в одном месте (рис. 1, *а*) похоже на листочки бурого цвета. Максимальная видимая длина около 4–5 см,

ширина 0.5–1.5 мм, округлое поперечное сечения d-0.2–0.5 мм.



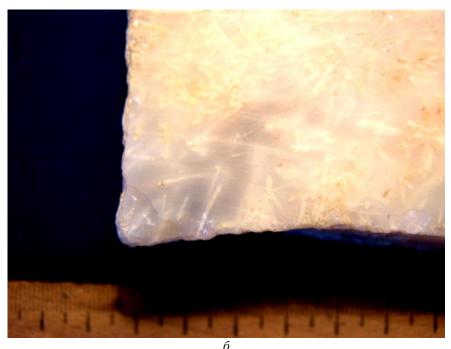


Рис. 1. Опал из окресностей с. Глуховцы: a — листочки, сохранившиеся в толще опала;  $\delta$  — нитеобразные и шнуровидные растительные остатки растительные в опале

Создается впечатление, что первоначально, они внутри были полыми. Расположение остатков в образцах неравномерное — образуют пучки и клубкообразные сгущения, которые переплетаются между собой; с продольной и поперечной ориентировкой. На фоне основной массы гидрофана выделяются более плотной структурой вещества. Цвет «трубочек» желтоватокремовый и, по сравнению с основной массой более насыщенный. На одном образце трубочка имеет буро-

вато-коричневый цвет, возможно, сохранилась первичная окраска. Насколько можно судить, ветвления «трубочек» не наблюдается. Под микроскопом продольные или косые разрезы «трубочек» имеют ланцетовидную форму (рис. 2), их внешняя граница представляет собой два ряда более или менее отчетливо видимых клеток, размеры которых примерно составляют: длина 0,08–0,1 мм, ширина 0,02–0,03 мм. Поперечные разрезы округлой или слабо овальной формы, в середине некоторых (у 8 из 11) наблюдаются темные округлые пятна — возможно, элементы проводящей системы (рис. 3). Сверху клетки покрыты более тем-

ным слоем опала — возможно, произошло замещение эпидермальной ткани, состоящей из более мелких клеток. Доцент кафедры петрографии и минералогии Павлов Г. Г., исследовавший данные образцы ранее, рассматривал их как остатки бурых или красных нитчатых водорослей. Но, исходя из вероятности существования проводящей системы и наличия разных типов тканей, мы склоняемся к предположению о том, что данные растительные остатки принадлежат высшим растениям, возможно, к отделам Licophyta (Плауновидные), Coniferophyta (Хвойным) или Gnetophyta (Гнетовым) [4].



Рис. 2. Продольные и поперечные разрезы растительных «трубочек»



Рис. 3. Поперечный разрез «трубочек»

Почему фосилии именно этих групп, как нам кажется, оказались частью опала попробуем рас-

смотреть ниже. Вообще, находки опала, в том числе и благородного, с заключенными в нем растительны-

ми остатками (и даже микробами!) явление достаточно частое, чтобы не сказать заурядное. Подобные

находки известны в Австралии, США, Эфиопии [5, 6].

Дело в том, что кремнезем содержится во всех растениях. Твердость, эластичность и прочность стеблей растений зависят от содержания в них кремнезема. Особенно много кремнезема в хвойных, бамбуке, хвоще, в соломе злаков. Зола этих растений может содержать до 96 % двуокиси кремния. Например, остовы волосков крапивы состоят из чистого кремнезема и имеют вид стеклянных колпачков, в которых хранится муравьиная кислота, а в стволах бамбука иногда обнаруживаются образования, сложенные опалом-фитолитом, известны находки, достигавшие в длину 4 см и имевшие массу до 16 г [7].

Можно предположить, что ряд растений, накапливающих кремнезем, в определённых условиях становятся центрами минерализации опала, своеобразными точками гель-золь перехода.

В тканях растений кремнезем находится в виде водорастворимых соединений типа ортокремниевой кислоты, ортокремниевых эфиров, а также в форме нерастворимых минеральных полимеров (поликремниевые кислоты и аморфный кремнезем, из которых состоят растительные опалы - фитолиты) и кристаллических примесей. Наиболее важными растворимыми формами кремния в растениях и системе почва-растение являются монокремниевая и поликремниевые кислоты. Эти неорганические соединения всегда присутствуют в природных водных растворах. При рН 1–8 в разбавленных растворах (Si~0,1 мг/мл) устойчива растворимая в воде мономерная форма ортокремниевой кислоты – H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. При увеличении концентрации (в том же диапазоне рН) ортокремниевая кислота полимеризуется, образуя олигокремниевые и поликремниевые кислоты, и, наконец, переходит в коллоидное состояние [8].

В клеточном соке мономерная ортокремниевая кислота превращается в гели SiO2·nH2O, которые откладываются на поверхности клеточных стенок, связываясь с полисахаридами и протеинами [9]. Кремний в растениях распределяется крайне неравномерно. Исследованиями установлено, что растения поглощают низкомолекулярные кремниевые кислоты и их анионы не только через корневую систему, но и через поверхность листьев, если опрыскивать их кремнийсодержащими растворами. Причем, поглощение кремния листьями составляет около 30-40 %, тогда как через корневую систему – не превышает 1-5 % [10]. Кремний в листьях откладываются в виде слоя толщиной 2,5 мкм в пространстве непосредственно под тонким (0,1 мкм) слоем кутикулы, образуя двойной кутикулярно-кремниевый защитный слой на поверхности листьев. В дополнение к этому накопление кремния происходит также в эпидермисе и проводящих тканях стебля, листьев, корней и оболочки зерен. То, что, собственно, можно наблюдать на поперечных срезах (рис. 4).

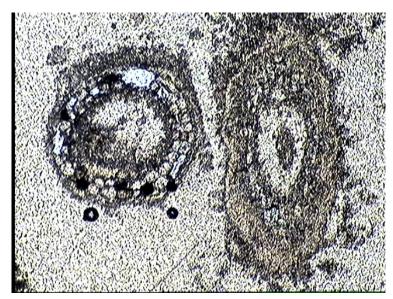


Рис. 4. Кремниевый слой на поверхности клеток

## 5. Апробация результатов исследования

Данные, полученные в результате исследования, были представлены на расширенном научном семинаре кафедры общей и исторической геологии УНИ «Институт геологии», а также используются во время проведения практических занятий по ряду учебных дисциплин.

### 6. Выводы

Можно предположить, что во время размыва коры выветривания во впадинах образовывались небольшие мелкие озерца и лужи, в которые сносился глинистый материал и какое-то время находился в виде суспендированного раствора. Туда же попадали многочисленные фрагменты травянистых растений, росших поблизости. Находясь в воде, растения или их фрагменты еще какое-то время могли поглощать низкомолекулярные кремниевые кислоты и их анионы. Вокруг растений увеличивалась концентрация кремниевых кислот, что в свою очередь обуславливало рост вязкости, которая является одним из важных реологических параметров, характеризующих переход золя в гель. Кроме того, известно, что коллоидный раствор возникает, если в гетерогенной системе имеются условия для образования особой частицы, называемой "мицелла". Центром мицеллы является ядро, представляющее собой ассоциат молекул нерастворимых веществ. В данном случае в качестве мицеллы можно рассматривать растительные остатки в стеблях и листьях, которых уже находился кремнезем в виде соединений, указанных выше. Данные растительные остатки, вполне вероятно, и служили «спусковым механизмом» в процессе опалообразования. То есть, можно предположить, что в местах, где подобные условия существовали, происходило выделение опала как отдельного минерала, там же где растений не было, со временем формировался опализованный каолин.

В условиях умеренной зоны процессы накопления кремнезема преобладают над процессами его выноса. Растительный покров суши выступает как насос, перекачивающий массы кремнезема из горных пород и возвращающий их обратно в форме биолитов. В дальнейшем опал биолитов может переходить в халцедон, и даже вторичный кварц, что мы, собственно, и наблюдаем в данном случае на примере пеликанитов, которые представляют собой механическую смесь трех минералов.

Возможно, процесс образования пеликанитов протекал синхронно с формированием «слоя Выржаковского» (т. е. в раннем мелу), который с юга обрамляет Украинский щит, и представляет собой переотложенный временными и постоянными потоками слой каолинита мощностью до 2 м, с кварцевым гравелистым песком и галькой кремней.

### Благодарности

Авторы благодарят заведующего кафедрой ботаники ННЦ «Институт биологии» профессора Костикова И. Ю., доцентов кафедры минералогии и петрографии Павлова Г. Г., кафедры нефти и газа Крочак М. Д. ННИ «Институт геологии» за оказанные ими помощь и консультации.

## Литература

- 1. Фролов, В. Т. Литология. Т. 1 [Текст]: уч. пос. / В. Т. Фролов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 336 с.
- 2. Гаврусевич, Б. Пеліканітові породи Троянівського району на Волині [Текст] / Б. Гаврусевич // Історична Волинь. 1928. Режим доступу: http://istvolyn.info/index. php?option=com\_content&view=article&id=1937:------&catid=16&Itemid=17
- 3. Гинзбург, И. И. Опалы и минералы его сопровождающие из Елисаветграда у Херсонской губернии [Текст] / И. И. Гинзбург, П. Грущинский // Зап. Киевск. Общ. Ест. 1914. Т. XXIII, Вып. 4.
- 4. Рейвн, П. Современная ботаника. Т. 1 [Текст] / П. Рейвн. М.: «Мир», 1990. 348 с.
- 5. Watkins, J. J. Fossil microbes in opal from Lightning Ridge implications for the formation of opal [Text] / J. J. Watkins, H. J. Behr, K. Behr // Quarterly Notes. -2011.- Issue 136.-P. 1-21.
- 6. Rondeau, B. Geochemical and petrological characterization of gem opals from Wegel Tena, Wollo, Ethiopia: opal formation in an Oligocene soil [Text] / B. Rondeau, B. Cenki-Tok, E. Fritsch, F. Mazzero, J.-P. Gauthier, Y. Bodeur et. al // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2012. Vol. 12, Issue 2. P. 93–104. doi: 10.1144/1467-7873/10-mindep-058
- 7. Биогеохимические циклы важнейших химических элементов: углерода, кислорода, азота, серы, фосфора,

- калия, кальция, кремнезема, алюминия, железа, марганца и тяжелых металлов [Электронный ресурс]. Геохимия биосферы. Режим доступа: http://www.kgau.ru/distance /ebtf\_01/mahlaev/geohimiya-bad/03\_05.html
- 8. Крамарев, С. М. Кремний и защита растений от стресса: теория, практика, перспективы [Текст] / С. М. Крамарев, С. П. Полянчиков, А. И. Ковбель // Quantum. Режим доступа: http://quantum.ua/ru/articles/art 06.pdf
- 9. Колесников, М. П. Формы кремния в растениях [Текст] / М. П. Колесников // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
- 10. Матыченков, В. В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение [Текст]: дис. ... д-ра биол. наук / В. В. Матыченков. Пущино, 2008. 313 с.

#### References

- 1. Frolov, V. T. (1992). Litologiya [Lithology]. Vol. 1. Moscow: Izd. MGU, 336.
- 2. Gavrusevych, B. (1928). Pelikanitovi porody Trojanivs'kogo rajonu na Volyni. Istorychna Volyn'. Available at: http://istvolyn.info/index.php?option=com\_content&view=article&id=1937:-----&catid=16&Itemid=17
- 3. Ginzburg, I., Grustchinsky, P. (1914). Opaly i mineraly eho soprovogdaustchie iz Elisavetgrada u Hersonskaya gubernia [Opals and assotiated minerals from Elizabetgrad and Herson departement]. Kiev. Societ. Nature Notes, XXIII (4).
- 4. Raven, P. H. (1990). Sovremennaya botanica Biology of plants]. Vol. 1. Moscow: Mir, 348.
- 5. Watkins, J. J., Behrand, H. J., Behr, K. (2011). Fossil microbes in opal from Lightning Ridge implications for the formation of opal. Quarterly Notes, 136, 1–21.
- 6. Rondeau, B., Cenki-Tok, B., Fritsch, E., Mazzero, F., Gauthier, J.-P., Bodeur, Y. et. al (2012). Geochemical and petrological characterization of gem opals from Wegel Tena, Wollo, Ethiopia: opal formation in an Oligocene soil. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 12 (2), 93–104. doi: 10.1144/1467-7873/10-mindep-058
- 7. Biogeohimicheskie cikly vazhnejshih himicheskih jelementov: ugleroda, kisloroda, azota, sery, fosfora, kalija, kal'cija, kremnezema, aljuminija, zheleza, marganca i tjazhelyh metallov. Geohimija biosfery. Available at: http://www.kgau.ru/distance/ebtf\_01/mahlaev/geohimiya-bad/03\_05.html
- 8. Kramarev, S. M., Poljanchikov, S. P., Kovbel', A. I. Kremnij i zashhita rastenij ot stressa: teorija, praktika, perspektivy. Quantum. Available at: http://quantum.ua/ru/articles/art\_06.pdf
- 9. Kolesnikov, M. P. (2001). Formy kremniya v rasteniyah [Silicon molds in plants]. Successes of biological chemistry, 41, 301–332.
- 10. Matychenkov, V. V. (2008). Rol podvignyh soedineniy kremniya v rasteniyah i sistema pochva-rastenie [The role of mobile silicon compounds in plants and system soul-plant]. Puschino, 313.

Рекомендовано до публікації д-р геол. наук Мітрохін О. В. Дата надходження рукопису 22.02.2016

**Менасова Анжелина Шевкетовна**, кандидат геологических наук, доцент, кафедра общей и исторической геологии, УНИ «Институт геологии» Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, ул. Васильковская, 90, г. Киев, Украина, 03022 E-mail: mangelina@ukr.net

**Огиенко Олег Сергеевич,** ассистент, кафедра общей и исторической геологи, УНИ «Институт геологии» Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, ул. Васильковская, 90, г. Киев, Украина, 03022

E-mail: ogienko@univ.kiev.ua