



УДК 561: 581.332: 552.52/.57: 551.734(234.83)

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ УГЛИСТО-ГЛИНИСТЫХ ДЕВОНСКИХ ПОРОД ДЛЯ ПАЛИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. Х. Шумилов, О. П. Тельнова
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
shumilov@geo.komisc.ru, telnova@geo.komisc.ru

Представлен новый вариант методики обработки палеозойских континентальных отложений, содержащих уголь, химически более стойкий, чем ассоциирующие с ним споры, для палинологического анализа. Экспериментальным путем установлены оптимальная крупность дробления горных пород и предельно допустимое время обработки проб каждым из применяемых реагентов. Предложено обязательное включение ультразвукового воздействия на каждой стадии обработки проб, применение прецизионных сит для гранулометрической сепарации и всех операций промывки проб. Для мацерации угля предложена циклическая схема обработки с предварительным выдерживанием проб в пиридине.

Ключевые слова: девон, споро-пыльцевой анализ, палинология, методика мацерации угля.

TREATMENT METHOD OF DEVONIAN COALY-CLAY SEDIMENTS FOR POLLEN ANALYSIS

I. Kh. Shumilov, O. P. Telnova
Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The new kind of treatment method of Paleozoic continental sediments has been developed for pollen analysis. Especial feature is the rocks contain a more chemically resistant coal than associated spores. The optimal crushing size of rock and utterly permissible treatment time for examples with each applied reagent were established. The obliging inclusion of the ultrasound exposition in every treatment stage, the using of precision screens for granulometric separation and all rinse operations were proposed. The cycle scheme for coal maceration with preliminary keeping in pyridine was worked out.

Keywords: Devonian, pollen analysis, palynology, coal maceration method.

При извлечении спор из проб континентальных девонских отложений, отобранных И. Х. Шумиловым в бассейне р. Цильмы на Среднем Тимане, возникла проблема получения качественных, пригодных для палинологических исследований препаратов. Опыт показал, что применение классических методов выделения спор в большинстве случаев не дает положительных результатов: либо препараты переполнены угольными обломками, либо споры разрушаются при добавочной химической мацерации. В силу данного обстоятельства нами был проведен ряд исследований, призванных выявить причины неудовлетворительного извлечения спор по известным методикам, предприняты шаги по разработке новых приемов экстрагирования спор, применимых к изучаемым горным породам, модернизации существующих и их комбинированию. Поскольку основной задачей палинологии является изучение спор и пыльцы минувших эпох и лишь в качестве прикладного использования полученных знаний — определение возраста отложений, то максимально

полное извлечение объектов при минимальном их разрушении имеет наибольшее значение.

Анализ литературных данных показал следующее. Основные приемы извлечения спор и пыльцы из углей и горных пород были разработаны в первой половине XX века: щелочной метод Поста, серноокислотный метод Г. и Х. Эрдтман, фтористоводородный метод Ашарсона и Гранлунда, сепарационный метод Гричука, мацерационный метод Вальц [1, 5]. С тех пор в методику подготовки проб для споро-пыльцевого анализа мало что было добавлено, за исключением небольших деталей. Применяются различные методы обработки проб, в зависимости от того, из какого геолого-тектонического района отобрана порода, т. е. исходя из ее физико-химических, минеральных и других особенностей [7].

На Среднем Тимане в бассейне р. Цильмы широко развиты терригенные отложения девона: яранского, джьерского, тиманского и саргаевского горизонтов. Породы относятся к пестроцветной формации и представлены в основном переслаи-

вающимися осадками глин, алевролита и песка в разнообразных пропорциях. Преимущественные цвета пород: зеленовато-серый, зеленый, голубовато-зеленый, реже серый, локально развиты красноцветные отложения. Осадконакопление происходило на прибрежной аллювиальной заболоченной равнине, часто затапливаемой мелководным бассейном типа опресненной лагуны, а начиная с саргаевского времени — в трансгрессирующем мелководном морском бассейне.

Залегание пород субгоризонтальное, осложнено малоамплитудной брахискладчатостью. Особо следует подчеркнуть, что отложения никогда не погружались на глубины более 100—200 м, динамические тектонические дислокации отсутствовали. В силу этих обстоятельств осадки не несут признаков метаморфического воздействия, многие разновидности имеют слабые степени литификации вплоть до отсутствия таковой (особенно у существенно глинистых пород). Подавляющее большинство отложений практически не содержат карбонатов (содержание CO_2 не превышает 0.2 %).



В отложениях содержится крайне мало фаунистических остатков, за исключением находок фрагментов панцирных рыб и раковин рачков-конхострак. При этом и те и другие являлись космополитами и существовали в широком временном диапазоне, т. е. непригодны для определения более или менее точного возраста отложений. В то же время многие осадки изобилуют углефицированной девонской растительностью — содержание органического углерода достигает первых процентов. Растительные остатки представлены как крупными фрагментами древесных растений (стволами, ветвями), так и мелкими обрывками листьев, трав и т. п. Первые опыты споро-пыльцевого анализа показали, что многие породы содержат обильные комплексы спор. Таким образом, палинологический анализ является единственным методом, который позволяет с достаточной точностью (до горизонта) определить возраст исследуемых отложений, точнее произвести геологические построения, решить ряд спорных моментов.

Для палинологических исследований отбирались преимущественно глинисто-алевроитовые серо-зеленоцветные осадки с той или иной примесью мелкопесчаной фракции. Как правило, данные породы содержат обильный углефицированный растительный детрит. Кроме того, особо следует подчеркнуть высокое содержание в этих отложениях слюдяных минералов, представленных преимущественно гидратированным мусковитом, монтмориллонитом и хлоритом.

Для любого метода фракционирования (обогащения) горных пород наиболее негативными факторами являются высокое содержание иловых фракций (глин), слюды и присутствие компонентов с одинаковыми или близкими характеристиками. Все эти факторы имеют место в препарированных пробах, причем в ярко выраженной форме. Таким образом, заведомо можно утверждать, что многие породы относятся к упорным или труднообогащаемым. Рассмотрим отрицательные характеристики данных факторов в аспекте методов, применяемых при обработке проб для споро-пыльцевого анализа.

Глинистая составляющая: 1) поглощение реагентов и, как следст-

вие, повышенный их расход и крайне затруднительная последующая промывка проб; 2) при распускании породы, в состав которой входит более 30—40 % глин, получается довольно вязкая пульпа, в которой размокание породы с некоторого момента становится затруднительным; 3) в случае образования вязкой пульпы после отстаивания во взвеси может остаться довольно много спор, которые при сливе будут безвозвратно потеряны; 4) глинистые частицы плохо отделяются от зернистых компонентов при дезинтеграции пород, прочно налипают на более крупные частицы (в т. ч. на споры) в процессах сепарации; 5) глинистая фракция весьма бурно реагирует с плавиковой кислотой с образованием пленок, затрудняющих дальнейшее протекание реакции растворения силикатов.

Минералы слюды: 1) обладают сильными гидрофобными свойствами, в силу чего легко флотируются в воде, применяемых реагентах, тяжелых жидкостях и после этого могут попадать в любые фракции; 2) существенно затрудняют гранулометрическую сепарацию, ложась на сито и перекрывая отверстия листоватыми чешуйками; 3) в силу весьма уплощенной формы минеральных зерен осаждаются значительно медленнее изометричных минеральных обломков даже меньшей плотности, в том числе в тяжелых жидкостях; 4) легко электризуются, в результате чего довольно прочно прилипают к другим зернам, особенно к спорам, также хорошо электризующимся; 5) в процессе дробления легко переизмельчаются и переходят в иловые фракции.

Углефицированные остатки растений имеют характеристики, по многим параметрам аналогичные свойствам спор, в результате чего при применении большинства физических методов концентрируются в одних и тех же продуктах сепарации, зачастую преобладавая в них.

Дезинтеграция пород

Дробление. При анализе литературных источников мы обратили внимание на тот факт, что нигде не обосновывается конечная крупность дробления пород: одни исследователи предлагают дробить до 0.25, другие — до 5 мм, и соответственно указывается весь спектр размеров между

этими значениями. Многие авторы единодушно указывают на недопустимость применения истирающих способов.

С одной стороны, чем мельче будет раздроблена проба, тем лучше (быстрее) она будет обрабатываться в последующих операциях; с другой стороны, дробление породы не должно приводить к разрушению содержащихся в ней спор.

Нами была предпринята попытка установления минимальной крупности дробления проб на основании эмпирических данных. Для экспериментов были взяты образцы наиболее распространенных в нашей коллекции горных пород — глинистых алевролитов — с высоким содержанием спор широкого спектра размеров: от 15 до 500 мкм.

Оценка целостности спор в исходных образцах определялась путем растворения *недробленного* материала в плавиковой кислоте. В результате было установлено, что все мiosпоры целые, в классе мегаспор встречаются единичные обломки, преимущественно среди удлинённых индивидов.

Дробление проб до крупности -5 , -3 и -1 мм производилось на лабораторной щековой дробилке ШД-1, до крупности -0.5 и -0.25 мм — вручную, путем раздавливания в металлической ступке. Дезинтегрированный материал также раздавался в плавиковой кислоте. Исследования показали, что дробление до крупности -1 мм не приводит к существенному разрушению спор: отмечены единичные случаи. Это объясняется рядом свойств пород: пелит-алевроитовым составом, слабой степенью литификации, отсутствием карбонатного или силикатного цемента, тонкой параллельной слоистостью, обилием чешуек слюды и уплощенных углистых частиц на поверхностях напластования. Все эти параметры обуславливают малую механическую прочность образцов, при раздавливающем воздействии разрушение происходит преимущественно по плоскостям напластования, что в итоге приводит к легкому раскрытию спор. При исследовании материала, раздробленного до -0.5 и -0.25 мм, было установлено, что в нем уже присутствуют обломки спор в значительных количествах, особенно среди наиболее крупных (до 30 %). Однако следует заметить, что объекты менее 40



мкм остаются целыми. Таким образом, нами установлено, что для исследуемых осадочных горных пород оптимальным размером дробления без разрушения спор является крупность 1—2 мм.

Здесь же рассмотрим влияние ультразвуковой (УЗ) обработки на целостность спор. Как показал опыт, применение ультразвуковой обработки является крайне желательным на различных стадиях обработки проб. Экспериментально установлено, что время воздействия ультразвука на пробы до начала разрушения спор зависит в первую очередь от количества песчаной фракции в них: чем её больше, тем меньше времени требуется. Суммарное время обработки проб, содержащих существенные примеси песка (в нашем случае около 10 %), не должно превышать 30 мин.

Оборудование: лабораторная щековая дробилка ШД-1; набор лабораторных сит диаметром 200 мм, высотой обечайки 40 мм, ступка и пестик из нержавеющей стали; ванна ультразвуковая ПСБ-4035-05. Рабочая частота — 35 кГц, мощность генератора — 150 Вт.

Обработка соляной кислотой. Используется для пород, содержащих карбонаты. Поскольку исследуемые пробы в основной своей массе были представлены бескарбонатными осадками, то применялась нами в единичных случаях. Здесь следует обратить внимание на негативное влияние высокого содержания глинистой составляющей в рассматриваемых породах. Поскольку глинистые минералы представлены в основном смектитами и иллитами, т. е. сильно разбухающими слоистыми алюмосиликатами, то происходит поглощение ими соляной кислоты, которую в дальнейшем весьма тяжело отмыть или нейтрализовать. Неполное удаление кислоты приводит к интенсивной коагуляции глинистых минералов, поскольку НСІ является хорошим пептизатором.

Для исключения негативного влияния высоких концентраций глинистых частиц следует подвергать растворению надрешетный продукт, полученный в ходе гранулометрической сепарации по классу 15 мкм (см. ниже), поскольку в этом случае подавляющее большинство иловой фракции уже выведена в хвосты. Опыт показал, что для разложения

карбонатной составляющей пород достаточно 1 часа обработки 10-процентной НСІ при подогреве на мармите.

Оборудование и реактивы: стаканы стеклянные химические 500 мл; мармит лабораторный; лопатка стеклянная; 10-процентная соляная кислота; насыщенный раствор соды технической.

Размачивание. Пробы размачивались в течение 1 суток при периодическом перемешивании. Поскольку породы слабо литифицированы, содержат большое количество глинистой составляющей, то за указанное время они распушались удовлетворительно. Применение УЗ-воздействия не дает ощутимого ускорения процесса. Однако опыт показал, что УЗ-обработка в течение 3—5 мин весьма позитивно сказывается на освобождении спор от глиняных рубашек. Установлено, что без УЗ-облучения споры со скульптурированными поверхностями, осложненные различного рода выростами (например, *Ancyrospora*, *Archaeotriteles*, *Cristatisporites*), и просто вогнутой формы (например, *Archaeoperisaccus*, *Spelaeotriteles*) остаются в тесной ассоциации с глиняными комочками, что приводит к их избирательным потерям при тяжелой средней сепарации.

Оборудование: стаканы стеклянные химические 1000 мл; лопатка стеклянная; ванна ультразвуковая ПСБ-4035-05.

Гранулометрическая сепарация

До недавнего времени для декантации проб от иловых фракций использовалось отстаивание размоченного материала в воде с последующим сливом тонкой взвеси. Однако при высоком содержании иловой составляющей плотность и вязкость пульпы изменяется, что приводит к увеличению времени отстаивания материала. При этом пульпа может расслаиваться с образованием довольно плотных горизонтов, насыщенных глинистыми минералами, которые препятствуют осаждению до дна зернистых частиц, в т. ч. спор. В случаях предварительной обработки материала соляной кислотой и последующего неполного ее удаления по причинам, указанным выше, глинистые частицы интенсивно коагулируют и выпадают в

осадок. Кроме того, спорополленин, слагающий оболочки спор, обладает природными гидрофобными свойствами, вследствие чего, как показали микроскопические исследования, множество спор может плавать по поверхности пульпы. Все эти обстоятельства приводят к безвозвратным потерям спор и не гарантируют удовлетворительного удаления иловых фракций.

В последнее время с изобретением новых синтетических материалов получили широкое распространение прецизионные сита с размерами отверстий, измеряемых первыми микрометрами. Такие сита обладают высокой устойчивостью к износу и к агрессивным химическим средам. Почему-то в нашей стране до сих пор бытует мнение об их недоступности и дороговизне, которое не соответствует действительности.

Нами было выбрано синтетическое ситовое полотно с размером ячеек 15 мкм. Данный размер обусловлен, с одной стороны, тем, что в подрешетный продукт уходит не только вся иловая, но и часть наименьшей алевритовой фракции; с другой — минимальным размером спор в исследуемых пробах, равным примерно 20 мкм. Таким образом, просеивание размоченного материала через сито с ячейей 15 мкм обеспечивает полное удаление тонких фракций и гарантирует отсутствие потерь спор.

Удаление илов осуществлялось в мокром режиме при окончательном промыве надрешетного продукта дистиллированной водой с помощью пульверизатора. Очистка сита производилась в ультразвуковой ванне в течение 3—5 мин. При такой гранулометрической сепарации реальных проб сокращение массы навесок достигало 85 %, в среднем данный показатель составил 50—55 %. В итоге, применяя прецизионные сита на одном из первых этапов обработки проб, удается в среднем сокращать их массу вдвое при отсутствии потерь концентрируемого компонента — спор.

Все последующие операции промывания продуктов тех или иных операций осуществлялись через сито с ячейей 15 мкм, что позволило существенно сократить время обработки проб на определенных этапах с избеганием потерь спор (замена всех отстаиваний и сливов). Однако следует обратить осо-



бое внимание на недопустимость использования при промывках проб сильной струи воды из пульверизатора (особенно на заключительных этапах), которая может привести к разрушению спор.

Гранулометрическая классификация материала по классу 200 мкм производилась после фторводородного разложения проб (см. ниже) с целью отделения материала, в состав которого входят мегаспоры. Ранее производить отсев не рекомендуется, поскольку мегаспоры, как правило, обладают скульптурированными поверхностями спородермы и, как следствие, покрыты глинистой рубашкой, не удаляемой полностью даже при УЗ-обработке. Кроме того, сонахождение крупных и мелких спор в конечном препарате приводит к его избыточной толщине, в результате чего мелкие споры принимают произвольные ориентации. По заключению специалистов, в закрепленных препаратах в застывшей среде только за счет больших углов наклона микроспор к предметному стеклу остаются неопределенными и неподсчитанны-

ми до 30–35, а иногда до 45–50 % состава микроспор одного препарата [6].

Оборудование: стаканы стеклянные химические 1000 мл, 250 мл; чашки из нержавеющей стали диаметром 100, 120, 140 мм; сито с размером ячеек 15 мкм, диаметром 80 мм, высотой обечайки 15 мм; ванна ультразвуковая ПСБ-4035-05; пульверизатор.

Литература

1. *Вальц И. Э.* Методика спорного анализа для целей синхронизации угольных пластов. Л.: Гостоптехиздат, 1941. 48 с.
2. *Габараева Н. И.* Споропollenin // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции / Под ред. Т. Б. Батыгиной. СПб.: Мир и семья, 1994. С. 50–52.
3. *Лопатин Н. В.* Образование горючих ископаемых. М.: Недра, 1983. 192 с.
4. *Лопухин А. С.* Методика выделения растительных остатков из сильно метаморфизованных пород древнейших отложений Тянь-Шаня // Систематика и методы изучения ископаемых пыльцы и спор. М.: Наука, 1964. С. 102–

106. 5. Пыльцевой анализ / Под ред. И. М. Покровской: Госгеолгиздат, 1960. 570 с.
6. *Тетерюк В. К.* Некоторые результаты разработки методики корреляции угольных пластов Донецкого бассейна по микроспорам // К методике палинологических исследований: Материалы 2-й Международной палинологической конференции. Л.: ВСЕГЕИ, 1966. С. 62–68.
7. *Шугаевская О. В., Зимица В. Г.* Некоторые вопросы методики обработки пород палеозойских и мезозойских отложений юга Дальнего Востока для целей палинологического анализа // Систематика и методы изучения ископаемых пыльцы и спор. М.: Наука, 1964. С. 97–101.
8. *Allen K. C.* Lower and Middle Devonian spores of North and Central Westpitsbergen. *Paleontology*, 1965. Vol. 8. Part 4. Pp. 687–748. Pls. 94–108.
9. *Collinson M. E., Hemsley A. R., Taylor W. A.* Sporopollenin exhibiting colloidal organization in spore walls // *Grana*, 1993. Suppl. 1. P. 31–39.

Окончание в Вестнике № 6.

Рецензент

д. г.-м. н. Б. И. Пирогов

