

УДК 552.576:553.43

## МЕХАНИЗМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ СУЛЬФИДАМИ МЕДИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЯТСКО-КАМСКОЙ МЕДЕНОСНОЙ ПОЛОСЫ

*Р.Р. Хасанов, Р.Р. Гайнов, Е.С. Варламова, А.Ф. Исламов*

### Аннотация

В статье приведены результаты исследования минералогии и геохимии минерального вещества фоссилий в пермских отложениях Волго-Уральского региона с применением спектроскопических методов и электронной микроскопии. Детализированы механизмы образования сульфидов меди в растительных остатках, приводящие к образованию рудопроявлений меди гидрогенного типа.

**Ключевые слова:** фоссилизация, растительные остатки, минерализация, оруденение, сульфиды меди, бактериальная сульфатредукция.

---

### Введение

Процесс фоссилизации (*лат.* окаменение) органического вещества (растительного и животного происхождения) широко распространен в осадочных отложениях. Ископаемые растительные остатки наиболее часто встречаются во вмещающих породах угленосных бассейнов [1]. Одной из форм фоссилизации является минерализация органических (в том числе растительных) остатков. Характер и способы замещения органической ткани различными минеральными соединениями (пиритом, кремнеземом, карбонатами и т. п.) зависит от условий литогенеза и конкретной физико-химической обстановки. Из-за многообразия проявления механизмы и детали этого процесса еще недостаточно изучены и, по всей видимости, могут существенно различаться в каждом конкретном случае. Особый интерес представляют процессы замещения органических остатков сульфидными минералами [2, 3] с участием сульфатредуцирующих бактерий, что при благоприятных условиях приводит к образованию промышленных концентраций металлов в осадочных отложениях.

Специфическим типом оруденения, образование которого связано с бактериальной деятельностью в органических остатках, являются рудопроявления меди стратиформного типа, более широко известные как «медистые песчаники и сланцы» [3, 4]. Они встречаются и в Волго-Уральском регионе, где они ассоциируют с одновозрастными пермскими углепрооявлениями. Зона распространения медистых пород известна как Вятско-Камская меденосная полоса.

Основная цель исследования заключалась в выяснении механизмов и способов рудообразования в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы.

## 1. Характеристика объекта и методы исследований

Медистые песчаники и сланцы Волго-Уральского региона в виде узкой полосы приурочены к зоне сочленения морских сероцветных и континентальных красноцветных отложений поздней перми, тесно контактируя при этом с угленосными отложениями паралического типа. Медепроявления представляют собой геохимические аномалии и локальные скопления минералов меди в различных породах или их отдельных участках с обилием ОВ в виде растительных и животных остатков [5]. Медная минерализация прослеживается практически во всех вмещающих породах (глины, алевролиты, песчаники, известняки и др.) независимо от их состава и условий залегания, что обусловлено ее формированием в широком диапазоне пограничных фаций. В рассматриваемом регионе различают мансфельдский, каргалинский и вятский типы оруденения, ассоциированные с определенными литолого-фациальными комплексами [3, 4]. Мансфельдский и вятский типы оруденения представляют собой ассоциации глинисто-алевритистых и глинисто-мергелистых пород с углистым детритом и дисперсной медной минерализацией. Первый из них связан с регионально залегающими в основании казанского яруса трансгрессивными мелководно-морскими сероцветными глинами («лингуловый» горизонт), а второй спорадически проявлен по всему разрезу казанского яруса (кроме его нижнего горизонта) в виде локальных прослоев меденосных пестроцветных отложений регрессивной серии. Особое положение занимает каргалинский тип оруденения. Он отмечен в узком стратиграфическом интервале в основании верхнеказанского подъяруса и приурочен к косослоистым песчаникам, сформированным в условиях речной или дельтовой протоки. Песчаники содержат маломощные линзовидные прослои, насыщенные углистым веществом (УВ) и малахитовой вкрапленностью, а также шнуровидно вытянутые скопления оруденелых обломков древесных стволов.

Минералы меди в рудопроявлениях представлены в основном сульфидами (халькозин, ковеллин, борнит), оксидами (куприт, тенорит) и карбонатами (малахит и азурит). Иногда встречаются самородная медь, брошантит, хризоколла, пирит, халькопирит, гематит, гетит, лимонит, кальцит и др. Формы и типы оруденения характеризуются большим разнообразием, что обусловлено действием различных механизмов минералообразования. Из характера взаимоотношений рудных минералов следует, что первичной является сульфидная минерализация. Она характерна, в основном, для вятского и каргалинского типов оруденения, где некоторая часть рудных образований представлена фоссилизированной органикой различного происхождения, в том числе и обломками оруденелой (сульфидизированной) ископаемой древесины [5].

Месторождения и рудопроявления образуются в осадочных отложениях в результате сложного сочетания физических, химических и бактериальных процессов. По сложившимся представлениям [3], образование медной минерализации происходит в стадию седименто- и раннего диагенеза при взаимодействии ионов меди с серой, высвобождающейся из сульфат-иона сульфатредуцирующими бактериями, и последующего ее осаждения в виде нерастворимых сульфидов. Местом локализации бактерий служат органические остатки, в частности, фрагменты древесины. Современный вид медьсодержащие образования приобретают в ходе длительной геологической эволюции.

Объектом настоящего исследования послужили обломки фоссилизированной (оруденелой) древесины, которые были отобраны из вскрытого карьером Сармановского рудопоявления (восток Татарстана) с оруденением каргалинского типа. Фоссилизированная древесина представляет собой плотное рудное образование черного цвета с ярко-синими натеками азурита, ярко-зелеными малахита и с черным углефицированным веществом по прожилкам и поверхностям сколов. Оруденение приурочено к аллювиальным песчаникам, заполняющим врезные долины на поверхности раннеказанских карбонатно-терригенных отложений. Песчаники содержат скопления оруденелых обломков древесины, среди которых встречаются также углефицированные и кремнефицированные фрагменты. Вокруг фоссилий в песчаниках наблюдается осветленная зона сероводородного заражения.

Минеральный состав фрагментов ископаемой оруденелой древесины был исследован оптико-микроскопическими методами (петрографическим в проходящем и минераграфическим в отраженном свете), рентгеновской дифрактометрии (Дрон-3), растровой электронной микроскопии и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Электронно-микроскопическое изучение минерального вещества ископаемой древесины проводилось с применением растрового электронного микроскопа РЭММА-202М, с приставкой для энергодисперсионного анализа спектров рентгеновского характеристического излучения элементов. Образцы изучались во вторичных (SE) и отраженных (BSE) электронах, что в комплексе позволяет повысить результативность исследований за счет разности в контрасте изображений. Эмиссия отраженных электронов зависит от порядкового номера химического элемента, что позволяет выявлять неоднородности вещественного (химического и минерального) состава образца. Участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов, поэтому он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца [6].

ЯКР – один из радиоспектроскопических методов исследования локальной электронной структуры и внутренней динамики в твердых телах, в частности минералах [7]. Метод чувствителен даже к самым небольшим изменениям в строении сложных кристаллических соединений, что позволяет получать уникальную информацию о локальных свойствах материалов в микро и наноскопических масштабах.

## 2. Результаты и их обсуждение

Исследованная оруденелая древесина практически полностью замещена агрегатами сульфидов меди. В изучаемых образцах оруденелой древесины наблюдается однородная масса белого, слабо голубоватого рудного минерала с колломорфной текстурой, диагностируемого под микроскопом как халькозин. Участками в них проявляется первичная структура древесины (рис. 1), но в большей части образцов в результате минерализации такая структура не сохраняется (рис. 2). Халькозин слагает центральные части почек, которые окантованы мельчайшими выделениями голубоватого халькозина и ковеллина. Ковеллин, образующий мелкие (до десятых долей мм) гипидиоморфные кристаллики, заполняет также микротрещинки.

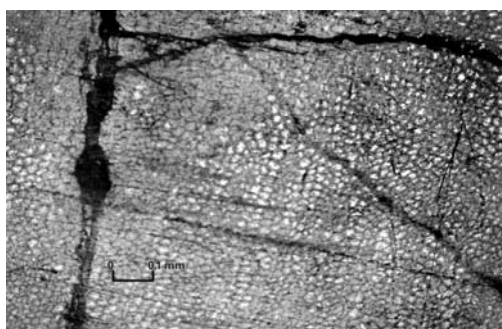


Рис. 1. Псевдоморфозы халькозина (белое) и ковеллина (серое) по древесине с сохранением исходного рисунка растительной ткани; николи параллельны

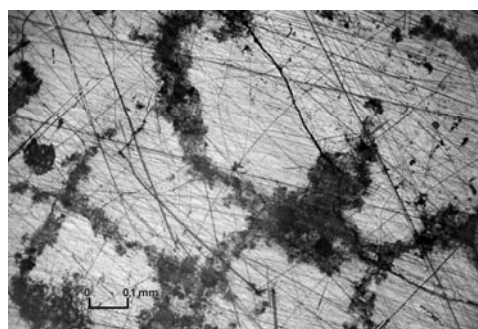


Рис. 2. Почковидные агрегаты халькозина (белое) с отторочной ковеллина (серое); николи параллельны

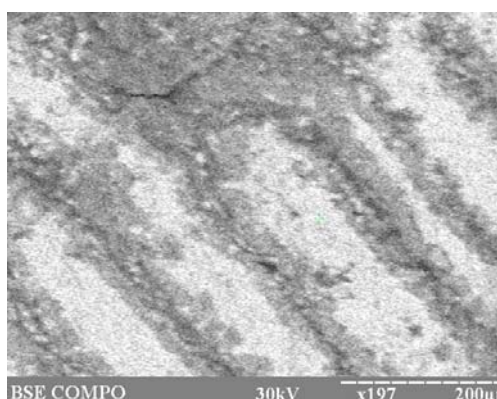


Рис. 3. Внутриклеточное заполнение растительной ткани сульфидами меди (светлое) в оруденелой древесине

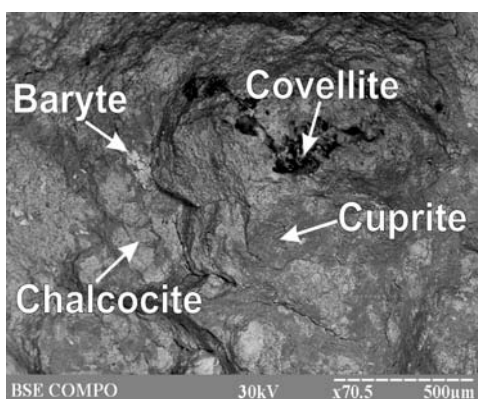


Рис. 4. Фазовый состав минерального вещества растительных клеток оруденелой древесины

Можно предположить, что сохранение рисунка растительной ткани обусловлено бактериальной природой процессов минерализации. По Л.Я. Кизильштейну [2], рассмотревшему процесс пиритизации древесных обломков, бактериальная сульфатредукция протекает в 2 стадии: сначала происходит разрушение протоплазмы и вещества стенок клеток с образованием простых органических соединений, а затем развитие сульфатредуцирующих бактерий на продуктах метаболизма и образование сульфидов в результате взаимодействия биогенного сероводорода с водорастворимыми соединениями железа. Вследствие этого распределение сульфидов наследует анатомическое строение растительной ткани.

Структура исходной растительной ткани наблюдается также под растровым электронным микроскопом РЭММА-202М (рис. 3). При этом сульфиды меди, заполняющие центральные части растительных клеток, выглядят как землистая масса без видимых минеральных зерен даже при увеличении до 2000 раз. Участками они окислены, на что указывает присутствие выделений куприта (рис. 4).

Сигналы ЯКР меди [8] в исследованных образцах зондированы в диапазоне частот 12.65–19.00 МГц при температуре жидкого гелия (4.2 К). В спектрах ЯКР меди (рис. 5 и 6) обращает на себя внимание наличие двух ярко выраженных

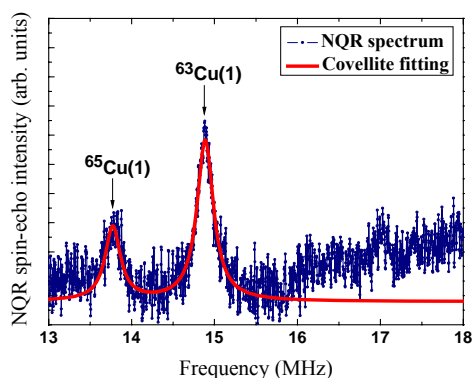


Рис. 5. Спектр ЯКР меди в оруденелой древесине (обр. 6с)

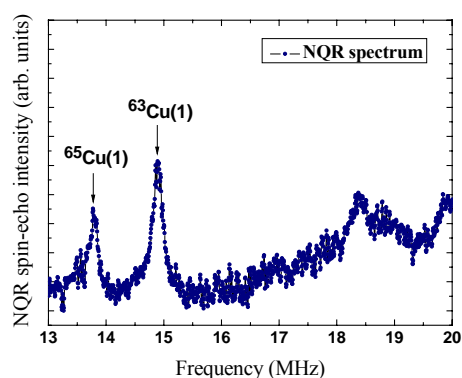


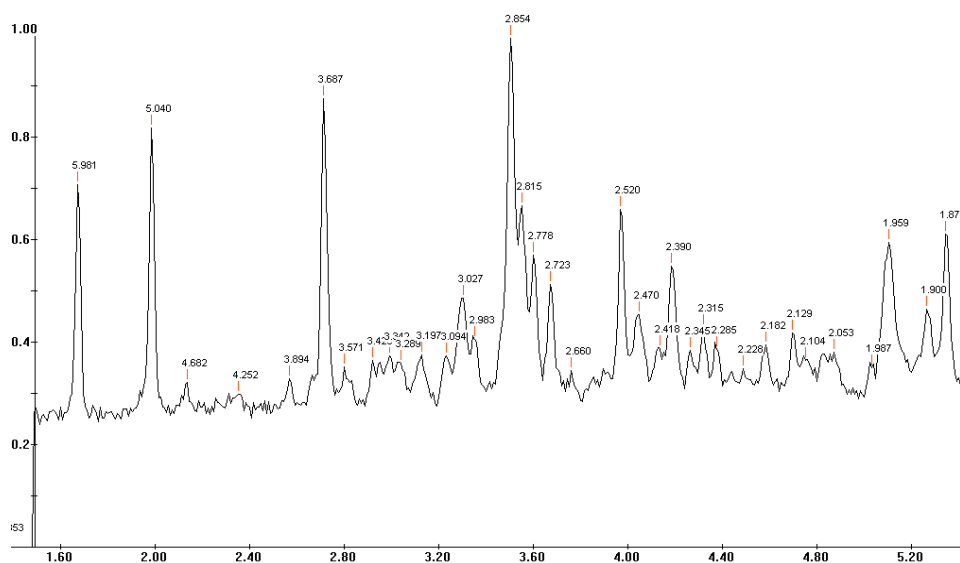
Рис. 6. Спектр ЯКР меди в оруденелой древесине (обр. 2х)

линий на частотах 14.89 и 13.78 МГц. Эти линии соответствуют двум изотопам меди ( $^{63,65}\text{Cu}$ ) и принадлежат ковеллину [9]. Резонансным центром для этих сигналов является медь, координированная тремя атомами серы в структуре  $\text{CuS}$  (позиция  $\text{Cu}(1)$ , [10]).

Сравнение спектров ЯКР искусственного ковеллина и природных образцов (рис. 5 и 6) выявило в последних сдвиг сигналов ЯКР меди в более высокочастотную область по частоте на 10 кГц и значительное уширение линий этих сигналов приблизительно на 110 кГц. Эти данные демонстрируют существование значительных дефектов в структуре исследованных образцов. В то же время скорости ядерной спин-решеточной релаксации меди в искусственном и природных образцах в пределах точности измерений совпадают и равны  $1.7\text{--}1.9\text{ с}^{-1}$ , что указывает на отсутствие в природных ковеллинах парамагнитных примесей. Кроме того, существование в исследуемых образцах дополнительных сигналов ЯКР меди выше 16 МГц указывает на присутствие других фаз сульфидов меди, которые минераграфическим методом диагностируются как халькозин. Точная идентификация указанных сигналов методом ЯКР и установление их принадлежности к какой-либо определенной фазе на данный момент не представляются возможными. По всей видимости, данные сигналы принадлежат промежуточным фазам в ряду халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$  – ковеллина  $\text{CuS}$ , появление которых может быть обусловлено изменчивостью соотношений меди и серы в природных реакциях.

Следует отметить, что рентгенофазовый анализ, выполненный по тем же образцам, показал чрезвычайно малое количество или полное отсутствие кристаллических фаз сульфидов меди [8]. Обнаруживаются лишь сигналы ковеллина. На дифрактограммах (рис. 7) при этом наблюдается высокий уровень фона, обусловленный большим количеством рентгеноаморфной фазы (до 70–80% от объема пробы). Принимая во внимание, что даже при увеличении до 2000 раз в сульфидном заполнении растительных клеток отдельные минеральные зерна не просматриваются, можно предположить, что рентгеноаморфная фаза представлена ультрадисперсными частицами сульфидов меди.

Полученные результаты с учетом опубликованных данных позволяют детализировать схему сульфидообразования в растительных остатках.



$d$ , Å	Минерал	$d$ , Å	Минерал	$d$ , Å	Минерал
5.981	Малахит	2.983	Малахит	2.34	Малахит
5.04	Малахит	2.854	Малахит	2.315	Малахит
4.682	Малахит	2.815	Малахит + ковеллин	2.285	Малахит
4.252	Кварц	2.778	Малахит	2.182	Малахит
3.894	Брошантит	2.723	Ковеллин	2.129	Малахит
3.687	Малахит	2.660	Брошантит	2.104	Брошантит
3.342	Кварц	2.520	Малахит	2.053	Малахит
3.289	Брошантит	2.470	Малахит	1.987	Малахит
3.197	Брошантит	2.418	Малахит	1.959	Малахит
3.027	Малахит	2.390	Брошантит	1.900	Малахит

Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма оруденелой древесины (обр. 6с)

По данным И.Ф. Габлюной [11], большая часть сульфидных минералов меди имеют нестехиометрический состав с различными соотношениями меди и серы в кристаллической структуре, что связано с переходом части меди из одновалентного состояния в двухвалентное в присутствии кислорода, т. е. окислением. По составу, физическим свойствам и распространению выделяются два ряда: халькозин-дигенитовый ( $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ) – высокомедистые сульфиды, и джирит-ковеллиновый ( $\text{Cu}_{1,6}\text{S} - \text{CuS}$ ) – маломедистые сульфиды. Высокомедистые сульфиды неустойчивы в экзогенной обстановке, так как присутствие даже небольшого количества кислорода в рудообразующей системе приводит к окислению и выносу меди. Выявляется приуроченность высокомедистых сульфидов к первичным рудам, а маломедистых – к гипергенно-измененным.

По всей видимости, первоначально в результате бактериальной сульфатредукции в веществе древесины происходило образование множества ультрадисперсных (в том числе наноразмерных) частиц нестехиометрических модификаций сульфидов меди ряда халькозин-дигенит ( $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ), сформировавших в растительных клетках агрегатные скопления. Это подтверждается, в частности, находками в медистых образованиях Вятско-Камской полосы дигенита ( $\text{Cu}_{1,75-1,78}\text{S}$ ) [12]. Позднее в ходе контакта сульфидных фаз с подземными вода-

ми происходило их окисление и упрощение состава до ковеллина (CuS), наличие которого в образцах четко фиксируется методом ЯКР. В результате вокруг почек, сложенных ультрадисперсными частицами сульфидов халькозин-дигенитового ряда, возникали зоны окисления в виде наблюдаемых под микроскопом отторочек ковеллина. При этом основная масса сульфидов меди, слагающая центральные участки почковидных агрегатов или внутриклеточные структуры растительной ткани, оказавшись законсервированной внутри ковеллиновых «рубашек», сохранялась в ультрадисперсном состоянии и в виде исходных нестехиометрических фаз.

### 3. Выводы

Вышеизложенный материал позволяет предложить следующую модель гидрогенного медного рудообразования в растительных остатках.

1. В сингенезе и раннем диагенезе в результате бактериальной сульфатредукции в оказавшихся среди накапливающихся осадков фрагментах древесины происходило массовое образование ультрадисперсных частиц нестехиометрических фаз сульфидов меди ряда халькозин – дигенит, сформировавших в растительных клетках агрегатные скопления.

2. Позднее в результате контакта сульфидных фаз с подземными водами вокруг скоплений ультрадисперсных частиц сульфидов халькозин-дигенитового ряда возникали зоны окисления, сложенные более устойчивыми к новым условиям фазами (ковеллин).

3. Основная масса сульфидов меди в центральных участках скоплений, оказавшись законсервированной внутри окисленных зон, сохраняется в ультрадисперсном состоянии и в виде нестехиометрических фаз халькозин-дигенитового ряда.

4. В дальнейшем на стадиях эпигенеза и гипергенеза под воздействием грунтовых вод происходило разложение сульфидных минералов и преобразование их в оксидные (куприт, тенорит) и карбонатные (малахит, азурит) формы.

Решение отдельных теоретических вопросов биогенного рудообразования позволит разрабатывать новые подходы к прогнозу и направлениям поиска месторождений полезных ископаемых.

### Summary

*R.R. Khassanov, R.R. Gainov, E.S. Varlamova, A.F. Islamov.* Substitution of Plant Residues for Copper Sulfides in Permian Deposits of Viatka-Kamian Copper-Bearing Zone.

The article presents the results of applying the spectroscopic methods and electronic microscopy to studying mineralogy and geochemistry of mineral matter of fossil in Permian deposits of the Volga-Ural region. Formation mechanisms of copper sulfides in plant residues leading to the development of hydrogenous-based copper ore deposits are discussed in detail.

**Key words:** fossilization, plant residues, mineralization, ore-formation, copper sulfides, bacterial sulfate-reduction.

### Литература

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с.

2. *Кизильштейн Л.Я.* Отложения пирита в фюзенизированных тканях и микробиологическая деятельность в древних торфяниках // Химия твердого топлива. – 1970. – № 6. – С. 58–66.
3. *Лурье А.М.* Генезис медистых песчаников и сланцев. – М.: Наука, 1988. – 188 с.
4. Справочное пособие по стратиформным месторождениям / Под ред. Л.Ф. Наркелюна, А.И. Трубачева. – М.: Недра, 1990. – 391 с.
5. *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.
6. *Исламов А.Ф., Нурждин Е.В., Хасанов Р.Р., Галеев А.А.* Исследование тонкодисперсного неорганического вещества визейских углей Камского бассейна методом композиционного контраста // Материалы Междунар. минералогического семинара: Минералогическая интервенция в микро- и наномир (9–11 июня 2009 г.). – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – С. 107–108.
7. *Semin G.K., Babushkina T.A., Yakobson G.G.* Nuclear quadrupole resonance in chemistry. – N. Y.: John Wiley & Sons, 1975. – 541 p.
8. *Хасанов Р.Р., Варламова Е.С., Гайнов Р.Р., Исламов А.Ф., Королев Э.А.* Механизмы формирования сульфидов меди в гидрогенных осадочных рудах Вятско-Камской меденосной полосы // Материалы Междунар. минералогического семинара: Минералогическая интервенция в микро- и наномир (9–11 июня 2009 г.). – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – С. 257–259.
9. *Gainov R.R., Dooglav A.V., Penkov I.N., Mukhamedshin I.R., Mozgova N.N., Evlampiev I.A., Bryzgalov.* Phase transition and anomalous electronic behavior in the layered super conductor CuS probed by NQR // Phys. Rev. B. – 2009. – No 79. – P. 075115-1–075115-11.
10. *Ohmura M., Suzuki M., Takeuchi Y.* A refinement of the crystal structure of covellite, CuS // Mineral. J. (Japan). – 1977. – No 8. – P. 311–319.
11. *Габлина И.Ф.* Сульфиды меди и меди-железа на разных стадиях литогенеза // Материалы 4-го Всерос. литологического совещания (г. Москва, 7–9 нояб. 2006 г.). – М.: ГЕОС, 2006. – Т. 2. – С. 136–139.
12. *Полянин В.А., Изотов В.Г.* Минералогия и геохимия медных руд Вятско-Камской полосы // Учен. зап. Казан. ун-та. – 1967. – Т. 126, кн. 2. – С. 98–143.

Поступила в редакцию  
08.09.09

---

**Хасанов Ринат Радикович** – доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых Казанского государственного университета.

E-mail: [Rinat.Khassanov@ksu.ru](mailto:Rinat.Khassanov@ksu.ru)

**Гайнов Рамиль Рашитович** – инженер кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского государственного университета.

E-mail: [Ramil.Gainov@ksu.ru](mailto:Ramil.Gainov@ksu.ru)

**Варламова Евгения Сергеевна** – аспирант кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского государственного университета.

E-mail: [VEaspirant@yandex.ru](mailto:VEaspirant@yandex.ru)

**Исламов Альберт Фагилевич** – аспирант, ассистент кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского государственного университета.

E-mail: [Albert.Islamov@ksu.ru](mailto:Albert.Islamov@ksu.ru)