

УДК 552.13

**НАХОДКИ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА В ПИРИТОВЫХ  
КОНКРЕЦИЯХ СРЕДНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ  
НА ТЕРРИТОРИИ ТАТАРСТАНА**

*Э.А. Королев, А.И. Бахтин, О.П. Шиловский, В.М. Николаева,  
В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, Э.Р. Бариева*

**Аннотация**

Впервые в пиритовых конкрециях среднеюрского возраста установлено самородное железо. Выявлены три морфологические формы выделения минеральных агрегатов  $\alpha$ -Fe: чешуйчатые, пластинчатые, проволоочные. Рассмотрены геохимические предпосылки их образования внутри конкреций серного колчедана. Установлено, что восстановителем  $\alpha$ -железа являлся метан, а фиксатором – углеродистое вещество, локализованное в межзерновом пространстве пиритовых кристаллов.

**Ключевые слова:** самородное железо, форма выделения, пиритовые конкреции, среднеюрский возраст.

Теллурическое железо является весьма редким минералом земной коры. Его эксклюзивные находки генетически приурочены либо к магматическим породам, либо к залежам каустобиолитов [1–3]. Считается, что образование самородного железа осуществляется при непосредственном участии сильных восстановителей, таких как H, C, CO и CH<sub>4</sub> [4]. В осадочно-диагенетических процессах, где весьма высока фугитивность кислорода, восстановление железа до элементарного состояния, как правило, не происходит. Однако, по-видимому, и здесь есть свои исключения.

**Объекты и методы исследования**

Объектами исследования являлись пиритовые конкреции серно-колчеданного рудопроявления в терригенно-глинистых отложениях среднеюрского возраста (предположительно J<sub>2</sub>b–J<sub>2</sub>bt), выходящие на поверхность в юго-западной части территории Республики Татарстан. Рудная минерализация носит стратиформный характер. Она прослеживается вдоль береговой линии реки Волги на 5.0 км по латерали. Видимая ширина рудного поля составляет около 50.0 м. В пределах исследуемого участка один из глинистых слоев и залегающий на нем алевролитовый слой буквально усеяны пиритовыми конкрециями различного облика и размера, на 1.0 м<sup>2</sup> площади приходится от 35 до 80 шт. минеральных агрегатов (рис. 1). Наиболее характерными формами колчеданных образований являются сфероиды, уплощенные агрегаты с выпуклым верхом в виде полу-сферы или имеющие окантовку в виде валиков.



Рис. 1. Фото абразионной террасы, усеянной пиритовыми конкрециями и светло-серыми глыбами алевролитов (а), и снимок наиболее характерных форм серно-колчеданных агрегатов (б)



Рис. 2. Фото следов высачивания сероводородсодержащих флюидов в глинистых (а) и алевролитовых (б) породах

Исследования последних лет показали, что колчеданная минерализация сформировалась в зоне разгрузки сероводородных палеосипов, разгрузившихся в придонной части Среднерусского моря [5]. Свидетельством этого являются находки следов вертикальных подводящих каналов, по которым поступало минеральное вещество, и очагов высачивания флюидов в глинистых и алевролитовых породах (рис. 2). В глинах области разгрузок представлены одиночными и спаренными холмами высотой до 30,0 см, в алевролитах – небольшими конусами со следами излияния минерализованных растворов.

Учитывая эксфильтрационное происхождение серно-колчеданного рудопроявления, можно ожидать наличие в пиритовых конкрециях редких акцессорных минералов, несвойственных для аналогичных по составу диагенетических новообразований.

Для выявления подобных примесных соединений использовался сканирующий электронный микроскоп EVO GM, совмещенный со спектрометром энергетической дисперсии Bruker AXS. Разрешение спектрометра 129 эВ. Точность измерения составляет 0,1–1%. Съемка морфологии поверхности и анализ



Рис. 3. Фото участков пиритовых конкреций с зонами локализации углеродистого вещества, к которым приурочены агрегаты самородного железа: *а* – периферия конкреции с темными включениями углеродистого вещества; *б* – темное углеродистое вещество, защемленное между крупными зернами пирита

проводились при ускоряющем напряжении 25 кэВ в QBSD-детекторе и рабочем отрезке 22 мм, что позволяет минимизировать погрешность. Глубина зондирования составляет более 1 мкм. Поверхности объектов предварительно напыляли золотом Au. Поэтому при проведении количественного и качественного анализа золото исключалось.

### Результаты исследования

В процессе изучения поверхностей сколов пиритовых конкреций было установлено наличие в них различных по составу редкоземельных моноцитов, пентландита, железо-медно-никелевых интерметаллидов, самородного железа и др. Из всех перечисленных минералов в настоящей работе будет рассмотрено самородное железо, являющееся весьма редким природным образованием в приповерхностных условиях Земли.

Анализ характера распределения самородного железа в объеме пиритовых конкреций показал, что все выделения  $\alpha$ -Fe приурочены к краевым частям агрегатов. Большая их часть располагается практически на границе между внешней оторочкой, состоящей из крупных (0.5–2.0 мм), плотно сросшихся шестоватых кристаллов пирита, и внутренней частью, сложенной плохо окристаллизованной микророзернистой массой. Здесь в узкой переходной зоне часто отмечаются повышенные концентрации углеродистого вещества, образующего черные сгустки и оторочки в основании шестоватых пиритовых сростков (рис. 3). К участкам, обогащенным углеродом, собственно и приурочены выделения аутигенного  $\alpha$ -железа.

Наиболее характерными формами выделения минерала являются пластинчатые, чешуйчатые и проволочные микроагрегаты (рис. 4). Пластинчатые образования встречаются в виде относительно крупных агрегатов с площадью поверхности от 10 до 30 мкм при толщине ~5 мкм. Все они состоят из более мелких кристаллических индивидов, находящихся в параллельном срастании друг с другом. Агрегаты приурочены к микрополостям в теле пиритовых конкреций, часто развиваются по границам крупных зерен пирита, частично проникая в них вrostками. Поверхности пластинчатых образований, как правило, осложнены

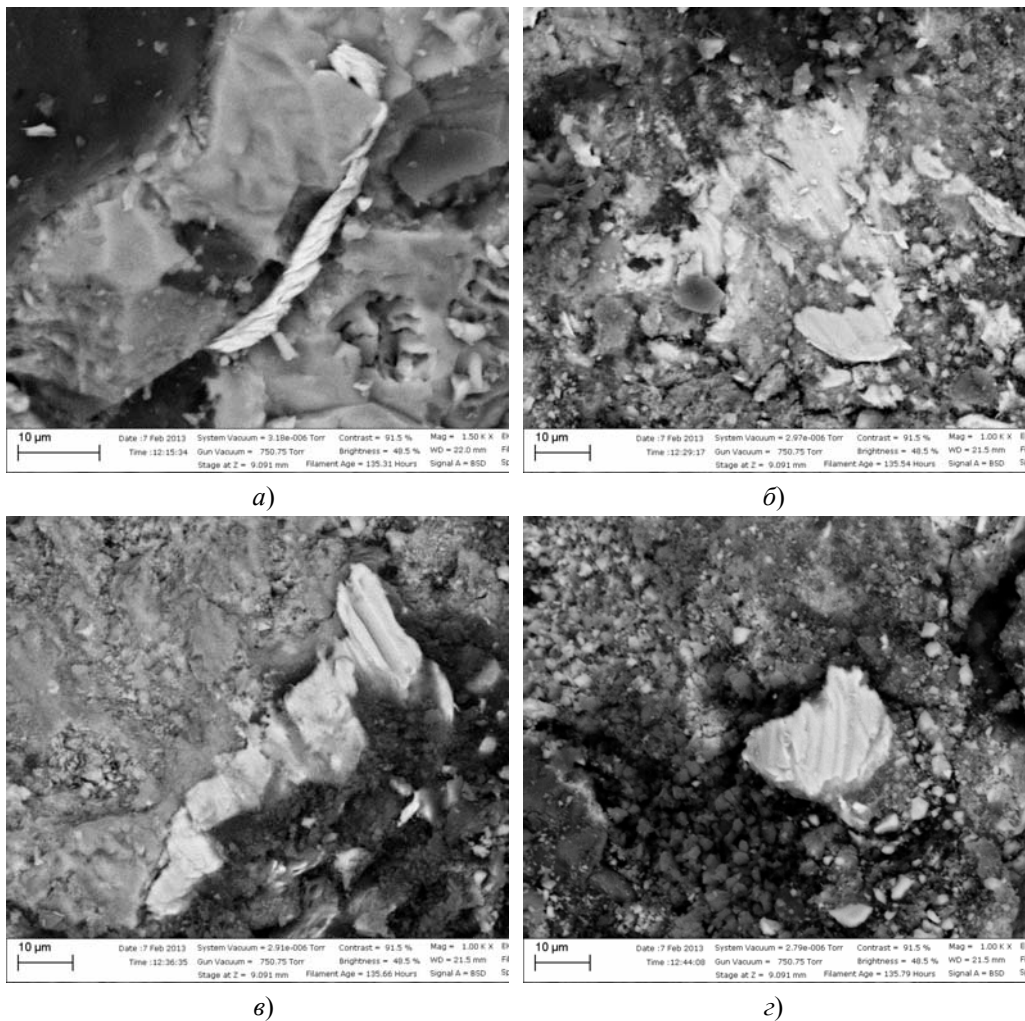


Рис. 4. Фото поверхностей сколов участков пиритовых конкреций с выделениями самородного железа: а – проволочные агрегаты; б – чешуйчатые агрегаты; в, г – пластинчатые агрегаты. Съемка осуществлялась в режиме композиционных контрастов

гребенчатыми наростами, вытянутыми в одном направлении параллельно друг другу. Внешние границы неровные, имеют зазубренные, извилистые очертания.

Чешуйчатые агрегаты самородного железа, в отличие от выше рассмотренных, характеризуются большей площадью поверхности (до 50 мкм) при незначительно толщине (менее 1 мкм). Они развиваются либо по граням крупных пиритовых кристаллов, либо по микрозернистым агрегатам, где пиритовые зерна имеют примерно одинаковую ориентировку. Часто разрозненные чешуйки самородного железа образуют небольшие скопления. Поверхности чешуйчатых агрегатов осложнены штриховкой, края неровные, выпукло-вогнутой конфигурации. Крупные выделения самородного железа содержат внутри себя включения реликтов пирита, по которым они метасоматически развиваются.

Проволочные агрегаты самородного железа встречаются относительно редко, как правило, их находки приурочены к микротрещинам или к зонам контактов крупных пиритовых кристаллов. Все подобные образования отличаются

удлиненным обликом, овальным или округлым сечением с относительно небольшим диаметром 1–3 мкм. Короткие проволочные агрегаты относительно прямые, похожи на цилиндрические стержни, длинные – могут изгибаться практически под прямым углом, приобретая крючковатую форму. Поверхность проволочек самородного железа характеризуется наличием штриховки. Подобный эффект создают выступающие ребра кристаллических индивидов, находящихся в параллельном срастании друг с другом.

### Обсуждение результатов

Появление  $\alpha$ -Fe в агрегатах серного колчедана само по себе не представляется возможным. При стандартных условиях реакция разложения пирита просто не приведет к металлизации железа. Для этого необходим сильный восстановитель. Учитывая биохемогенное происхождение конкреционных агрегатов, на что, в частности, указывают находки чехлов серных бактерий, а также наличие в некоторых, из совместно находящихся с ними баритовых секрциях включений нефти, можно предположить участие в процессе восстановления железа биогенного метана.

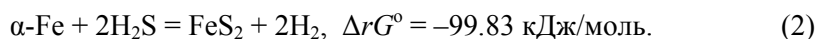
Реализация этого процесса могла осуществляться по следующей реакции:



Однако в стандартных условиях, то есть при активности каждого из компонентов, равной 1, эта реакция не пойдет слева направо, что наглядно демонстрирует положительная величина энергии Гиббса. Учитывая одинаковую активность твердых фаз рассматриваемой системы, для поиска условий, при которых реакция будет реализовываться в нужном направлении, необходимо проварьировать возможное значение активности газовых фаз ( $a_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $a_{\text{CH}_4}$ ).

Если принять содержание метана ( $\text{CH}_4$ ) в газовой фазе среды реакции равным 0.03 об. % (то есть таким же, как содержание углекислого газа в земной атмосфере), то равновесие реакции (1) будет достигаться при  $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-14.96}$ , что отвечает  $10^{-12.96}$  об. %  $\text{H}_2\text{S}$ . При значениях  $a_{\text{CH}_4} = 10^{-3.5}$  (0.032 об. %) и  $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-15.00}$  изменение энергии Гиббса реакции (1) составит  $\Delta_r G = -10.61$  кДж/моль, то есть станет отрицательной величиной, что делает возможным протекание реакции с образованием по пириту самородного железа и твердого углеродистого вещества (типа аморфного углерода, шунгита или графита).

Может возникнуть сомнение относительно устойчивости ассоциации самородного железа с сероводородом, являющимся продуктом распада реакции (1). Действительно,  $\alpha$ -железо может реагировать с  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием пирита и водородного газа по реакции:



Термодинамические расчеты однозначно показывают, что в стандартных условиях реакция (2) должна идти слева направо. Однако при найденных нами выше условиях протекания реакции (1) реакция (2) протекать слева направо не будет. Поскольку при активностях газовых фаз  $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-15.00}$  и  $a_{\text{CH}_4} = 10^{-3.5}$  величина изменения энергии Гиббса реакции (2) будет положительной ( $\Delta_r G = +31.45$  кДж/моль). Наоборот, при этих условиях пирит будет замещаться самородным железом.

Одним из условий выполнения данной реакции является ее протекание в замкнутой или полужамкнутой системе, где возможно локальное повышение концентрации метана. Судя по особенностям локализации  $\alpha$ -железа, такие системы создавались в микропорах и микротрещинах внутри серно-колчеданных конкреций на стадиях перекристаллизации слагающих их зерен пирита. По-видимому, в этот период в отдельных участках пиритовых агрегатов шел биохимический процесс метанообразования. Последний, поступая в поровый раствор, стимулировал реакцию преобразования сернистого железа в металлизированное. При этом немаловажное значение имело то, что кислые пленочные растворы, заключенные в пиритовых конкрециях, не обогащались новыми порциями молекул воды, то есть водообмена с внешней средой и поступление биохемогенного  $H_2O$  в минералообразующую среду не было. Иначе вместо самородного железа образовывался бы вюстит ( $FeO$ ).

### Заключение

Учитывая морфологию агрегатов самородного железа, их приуроченность к углеродистым участкам конкреций и взаимоотношение с пиритовыми зернами можно сделать следующие заключения.

1. Самородное железо образовывалось на заключительных этапах становления конкреций, когда шла или завершалась перекристаллизация пиритовых зерен до крупнозернистой размерности. На это указывает как метасоматический характер замещения пиритовых зерен агрегатами железа, так и приуроченность проволочных форм  $\alpha$ -Fe к микротрещинам в крупных шестоватых пиритовых кристаллах.

2. Фиксатором самородного железа являлся углерод, образующий локальные скопления в пиритовых конкрециях. По-видимому, пространственная взаимосвязь между этими элементами объясняется возможностью низкотемпературного  $\alpha$ -железа образовывать твердый раствор с углеродом.

3. Учитывая морфологические особенности выявленных агрегатов самородного железа можно говорить, что их формирование осуществлялось в несколько стадий, каждая из которых ознаменовалась появлением отдельных индивидов, составляющих параллельные минеральные сростки.

4. Восстановителем  $\alpha$ -железа являлся биогенный метан, который, поступая в поровый раствор, стимулировал реакцию преобразования сернистого железа в металлизированное.

### Литература

1. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Немировская Н.А., Беянин Д.К., Айриянц Е.В., Киселева О.Н., Жмодик А.С. Минералого-геохимические особенности металлоносных черных сланцев и углеродизированных ультрабазитов Восточного Саяна // Современные проблемы геохимии: Материалы Всерос. совещ. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2012. – Т. 3. – С. 42–46.
2. Лукин А.Е., Савиных Ю., Донцов В. О самородных металлах в нефтегазоносных кристаллических породах месторождения Белый Тигр (Вьетнам) // Геолог Украины. – 2007. – № 2. – С. 30–42.

3. *Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г.* Самородное железо сибирских траппов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 170 с.
4. *Орлюк М.И.* Магнитная модель земной коры юго-запада Восточно-Европейской платформы: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Киев, 1999. – 389 с.
5. *Королев Э.А., Николаева В.М.* Проявления очагов разгрузок сероводородных флюидов в юрских отложениях северо-восточной окраины Ульяновско-Саратовского прогиба // Ленинградская школа литологии: Материалы Всерос. литол. совещ., посвящ. 100-летию со дня рожд. Л.Б. Рухина. – СПб.: СПбГУ, 2012. – Т. II. – С. 249–251.

Поступила в редакцию  
26.02.13

---

**Королев Эдуард Анатольевич** – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [Edik.Korolev@ksu.ru](mailto:Edik.Korolev@ksu.ru)

**Бахтин Анатолий Иосифович** – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и литологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

**Шиловский Олег Павлович** – кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры региональной геологии и полезных ископаемых, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [nau@hotmail.ru](mailto:nau@hotmail.ru)

**Николаева Валерия Михайловна** – аспирант кафедры общей геологии и гидрогеологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [valeria.nikolaeva@mail.ru](mailto:valeria.nikolaeva@mail.ru)

**Воробьев Вячеслав Валерьевич** – инженер кафедры общей геологии и гидрогеологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [VyVVorobev@kpfu.ru](mailto:VyVVorobev@kpfu.ru)

**Осин Юрий Николаевич** – директор Междисциплинарного центра аналитической микроскопии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: [yury.osin@gmail.com](mailto:yury.osin@gmail.com)

**Бариева Энза Рафаиловна** – кандидат биологических наук, доцент кафедры инженерной экологии и рационального природопользования, Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия.

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

\* \* \*

## THE FINDS OF NATIVE IRON IN PYRITE NODULES FROM THE MIDDLE JURASSIC DEPOSITS OF TATARSTAN

*E.A. Korolev, A.I. Bakhtin, O.P. Shilovskii, V.M. Nikolaeva,  
V.V. Vorobev, Yu.N. Osin, E.R. Barieva*

### Abstract

Native iron was for the first time found in pyrite nodules of Middle Jurassic age. Three morphological forms of mineral aggregates of  $\alpha$ -Fe were identified: scaly, lamellar, and wire. Geochemical conditions of their formation within iron sulfide nodules were examined. It was established that methane was a reducer of  $\alpha$ -Fe, and carbonaceous substance localized in intergrain space of pyrite crystals was a fixator.

**Keywords:** native iron, aggregation form, pyrite nodules, Middle Jurassic age.

### References

1. Zhmodik S.M., Mironov A.G., Nemirovskaya N.A., Belyanin D.K., Airiyants E.V., Kiseleva O.N., Zhmodik A.S. Mineralogical and geochemical features of metalliferous black slates and carbonized ultrabasites of the East Sayan Mountains. *Sovremennye problemy geokhimii: Materialy Vserossiiskogo soveshchaniya* [Current Problems of Geochemistry: Proc. All-Russ. conf.]. Irkutsk: Izd. V.B. Sochava Inst. Geogr. SB RAS, 2012, vol. 3, pp. 42–46. (In Russian)
2. Lukin A.E., Savinykh Yu., Dontsov V. On native metals from the oil-and-gas bearing crystalline rocks of the White Tiger deposit (Vietnam). *Geolog Ukrainy*, 2007, no. 2, pp. 30–42. (In Russian)
3. Ryabov V.V., Pavlov A.L., Lopatin G.G. Native iron from Siberian traps. Novosibirsk, Nauka, 1985. 170 p. (In Russian)
4. Orlyuk M.I. A magnetic model of the earth's crust of the southwest of the East-European platform. *Dr. Geol.-Mineral. Sci. Diss. Kiev*, 1999. 389 p. (In Russian)
5. Korolev E.A., Nikolaeva V.M. Manifestations of the relief focuses of hydrogen sulphide fluids in the Jurassic deposits of the north-eastern outskirts of the Ulyanovsk-Saratov flexure. *Leningradskaya shkola litologii: Materialy Vserossiiskogo litologicheskogo soveshchaniya, posvyashchennogo 100-letiyu so dnya rozhdeniya L.B. Rukhina* [Leningrad School of Lithology. Proc. All-Russ. lithol. conf. devoted to the 100th anniv. of the birth of L.B. Rukhin]. Saint Petersburg, Izd. SPbGU, 2012, vol. II, pp. 249–251. (In Russian)

Received  
February 26, 2013

---

**Korolev Eduard Anatolevich** – PhD in Geology and Mineralogy, Associate Professor, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: [Edik.Korolev@ksu.ru](mailto:Edik.Korolev@ksu.ru)

**Bakhtin Anatolii Iosifovich** – PhD in Geology and Mineralogy, Professor, Department of Mineralogy and Lithology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

**Shilovskii Oleg Pavlovich** – PhD in Geology and Mineralogy, Senior Lecturer, Department of Regional Geology and Mineral Resources, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: [nau@hotmail.ru](mailto:nau@hotmail.ru)

**Nikolaeva Valeriya Mikhailovna** – PhD Student, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: [valeria.nikolaeva@mail.ru](mailto:valeria.nikolaeva@mail.ru)

**Vorobev Vyacheslav Valerevich** – Engineer, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: [VyVVorobev@kpfu.ru](mailto:VyVVorobev@kpfu.ru)

**Osin Yurii Nikolaevich** – Director, Interdisciplinary Centre for Analytical Microscopy, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: [yury.osin@gmail.com](mailto:yury.osin@gmail.com)

**Barieva Enza Rafailovna** – PhD in Biology, Associate Professor, Department of Engineering Ecology and Environmental Management, Institute of Electric Power Engineering and Electronics, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

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