

**Р. И. Хамадиев**  
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*  
*khamri@mail.ru*

**Минеральные микроассоциации пиритовых конкреций как индикаторы геохимических обстановок седиментации Среднерусского палеоморя**  
(научные руководители Э. А. Королев, О. П. Шиловский)

Среднерусское море в юрский период занимало обширную область восточной окраины Русской платформы, соединяя Арктический бассейн и океан Тетис. Его отличительной особенностью являлось преобладание на большей части акватории явно выраженной аноксидной или близкой к таковой геохимической обстановки донных отложений. Лишь в прибрежных областях с активной гидродинамикой существовали оксидные условия седиментации. В соответствии с геохимическим районированием морского бассейна в различных зонах осадкообразования формировались своеобразные диагенетические минеральные ассоциации, основу которых составляли сульфидные либо кислородные группы соединений. Лишь в локальных участках морского дна, в местах просачивания катагенных растворов, подобная закономерность была нарушена.

Один из таких участков был обнаружен у с. Большие Тарханы, расположенного в западной части Республики Татарстан. Здесь в обнажениях правого берега Волги вскрываются мелководно-морские глинисто-терригенные отложения оксфордско-кимериджского возраста. В составе рассматриваемого осадочного комплекса преобладают зеленовато-серые глины с маломощными (до 1 м) прослойками светло-серых известковых алевролитов и песчаников со знаками волновой ряби.

Вышеназванные породы были изучены с помощью комплекса методов, включающих в себя растровую электронную микроскопию (РЭММА-202М с энергодисперсионным анализатором), оптическую микроскопию (ПОЛАМ Л-213М) и рентгенографический анализ (SHIMADZU XRG-7000). Все исследования проводились в лабораториях Института геологии и нефтегазовых технологий. Анализы, обработка материала и интерпретация полученных результатов осуществлялись автором совместно с научными руководителями. Проведенные исследования показали, что для каждой литогенетической группы пород характерны свои фоновые диагенетические минеральные ассоциации.

Среди аутигенных образований для глин в пределах всего разреза типично высокое содержание пиритовых микроконкреций. В меньших количествах присутствует ромбоздрический кальцит, игольчатые кристаллы гипса, тонкодисперсный ярозит. Совместное нахождение этих минералов указывает, что на момент накопления глинистого осадка в придонной части Среднерусского моря существовал переменный редокс-потенциал, что характерно для дизоксидной обстановки седиментации. Для терригенных пород типично высокое содержание аутигенного кальцита с примесью оксидов-гидроксидов железа. Присутствие кислородсодержащих минералов свидетельствует о преобладании оксидной обстановки седиментации.

Помимо минералов фонового литогенеза в породах разреза отмечаются области придонных просачиваний сероводородных сиппингов, ранее разгрузившихся в краевых частях Среднерусского палеоморя [Николаева, 2010]. Признаками просачиваний являются локально распространенные в глинистых и терригенных отложениях

пиритовые конкреции, залегающие стратиформно и образующие поле рудной минерализации площадью до 5 км<sup>2</sup>. В центральной части поля порода содержит от 30 до 60 штук сульфидных конкреций на квадратный метр, по мере продвижения к периферии количество конкреций постепенно уменьшается вплоть до их полного исчезновения. В центральных частях пиритового поля в глинистых отложениях фиксируются конусовидные образования высотой до 30 см, которые в виде останцов выступают над размытыми волнами абразионными террасами (рис. а). Конусовидные останцы сложены частичками глинистых минералов, сцементированными многочисленными пиритовыми агрегатами, что предохраняет их от размыва. В песчаниках наблюдаются менее выраженные зоны палеовысачиваний в виде небольших пиритовых конусов, вокруг которых по сульфидным новообразованиям фиксируются следы распространения сероводородсодержащих растворов (рис. б).

Изучение пиритовых конкреций, образующих стратиформные залежи в глинистых породах, показало, что все они характеризуются зональным строением. Их внутренняя часть сложена микрозернистым пиритом с включениями кварца, а периферия (до 3 мм) – более крупными мелко-среднезернистыми параллельно-шестоватыми агрегатами.

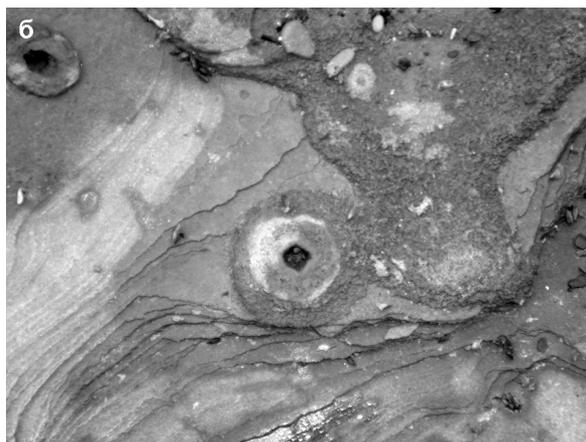


Рис. Каналы просачивания сероводородсодержащих растворов («сиппингов») в глинистых (а) и песчаных (б) отложениях.

Пиритовые агрегаты, формирующиеся в различных геохимических обстановках литогенеза, дают возможность оценить особенности влияния окружающей среды на структурно-вещественные характеристики сульфидных новообразований.

Изучение пиритовых конкреций, образующих стратиформные залежи в глинистых породах, показало, что все они имеют зональное строение. Их внутренняя часть сложена микрозернистым пиритом с включениями кварца, а периферия – более крупными мелко-среднезернистыми шестоватыми агрегатами, в которых каждый индивид находится в параллельном срастании с другими. Внешняя оторочка (до 3 мм) выполняет функцию естественного барьера, предохраняющего конкреции от воздействия внешней среды.

В конкрециях присутствуют аутигенные минеральные

включения, представленные в основном медно-никелевыми и железо-никелевыми новообразованиями. Медно-никелевые агрегаты образуют относительно крупные (до 100 мкм) включения. Их состав, согласно данным энергодисперсионного микроанализа (мас. %): медь 60–70, никель – 15–25, железо – 10–15. По составу они соответствуют интерметаллидам. Агрегаты интерметаллидов характеризуются чешуйчато-пластинчатым обликом, обусловленным переслаиванием тонких Cu-Ni пластинок. В одних случаях пластинчатые образования плоско-параллельны, в других – изгибаются, по форме напоминая древесные стружки. На контакте с тонкозернистой пиритовой массой края пластинчатых агрегатов расщепляются. При этом каждый индивид трансформируется в тонкие дендритовидные образования, тонко перемежающиеся с дисульфидом железа. Внутри медно-никелевых образований имеются пустоты и округлые выемки на боковых поверхностях пластинок.

Состав железо-никелевых образований соответствует группе пентландита (энергодисперсионный микроанализ, мас. %): сера – 40, железо – 30, никель – 25. Пентландит образует микрозернистые агрегаты, развивающиеся в интерстициях более крупных пиритовых кристаллов. Чаще всего встречаются вытянутые, извилисто-изгибающиеся формы. Во всех случаях контакт пентландита с окружающими индивидами пирита резкий, ровный. Коррозионных взаимоотношений не наблюдается.

Морфология рассмотренных минералов свидетельствует об их возникновении в уже сформировавшихся конкрециях. Следует отметить, что диагенетические пиритовые конкреции проходят несколько стадий своего развития. В начале биохемогенным путем образуется коллоидный сгусток, состоящий из моносulfида железа (FeS) и гидротроилита (Fe(HS)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), который, постепенно обезвоживаясь, трансформируется в FeS. С течением времени в обстановке высокой активности сероводорода моносulfид железа дисульфидизируется с образованием FeS<sub>2</sub>. Реакция идет в соответствии с уменьшением энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_{f,FeS} = -100.4 \text{ кДж/мол} \rightarrow \Delta G^{\circ}_{f,FeS_2} = -166.9 \text{ кДж/мол}$ .

Предполагается, что примесные медь и никель высвобождаются при преобразовании метастабильных моносulfидов железа в пирит. Значения энергии Гиббса для формальных компонентов, участвующих в реакции высвобождения меди, показывают теоретическую вероятность подобного процесса:  $CuS + FeS = FeS_2 + Cu^0$ ,  $\Delta G^{\circ}_{f,CuS} (-53.6 \text{ кДж/мол}) + \Delta G^{\circ}_{f,FeS} (-100.4 \text{ кДж/мол}) = \Delta G^{\circ}_{f,FeS_2} (-66.9 \text{ кДж/мол})$ . Для никеля аналогичная реакция не столь очевидна.

В поровом пространстве конкреций медно-никелевые частицы постепенно сегрегировались в относительно крупные агрегаты. В условиях высокой активности сероводорода никель связывался в пентландит.

Пиритовые агрегаты, образующиеся в песчаниках окислительной геохимической фации Среднерусского палеоморя, отличаются от выше рассмотренных как по структуре, так и по составу находящихся в них минеральных микровключений. Все конкреции характеризуются однородной тонкозернистой структурой. Зерна пирита ксеноморфны или гипидиоморфны. Конкреции содержат многочисленные включения аллотигенного кварца, плагиоклазов и мусковита псаммитовой размерности. Обломочный материал распределен неравномерно, большая часть обломков сконцентрирована в слоях мощностью до 1 мм, которые согласуются с общей седиментационной слоистостью песчаников.

Также в пиритовой массе присутствуют многочисленные включения аутигенного магнетита. По морфологическим признакам можно выделить три разновидности: 1) тонко-мелкозернистый магнетит изометричной или удлиненной формы; 2) зерна магнетита с пойкилитовыми вростками пирита; 3) прожилковый магнетит.

Мелкозернистый магнетит представлен округлыми выделениями, которые метасоматически замещают пирит. В одних случаях магнетит развивается внутри пиритовых зерен, постепенно наследуя их облик, в других – на контактах соприкасающихся зерен  $\text{FeS}_2$ . Часто центрами зарождения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являются зерна кварца. Пойкилокристаллы магнетита более крупные (0.25–0.5 мм), с фрагментарно развитыми габитусными формами содержат реликты пирита. Контакт хорошо сформированных граней магнетита с пиритом ровный. Также встречаются извилистые неровные границы взаимопроникновения магнетита и пирита. В межзерновых трещинках пирита мощностью ~0.01 мм развиты прожилки магнетита, для которого характерны удлиненные зерна, резкие контакты с пиритом, наличие по границам с вмещающим агрегатом тонкой черной каймы органического вещества.

Структурные особенности пиритовых агрегатов и наличие аллотигенных зерен свидетельствуют об их постоянном активном контакте с окружающей средой в процессе роста. Приток растворов, содержащих сероводород и железо, поддерживал рост конкреций, а их разубоживание стимулировало перекристаллизацию пирита. Диффундирование свободного кислорода в пиритовые агрегаты, где господствовала восстановительная среда, обеспечивало образование магнетита. Учитывая наличие у пирита и магнетита сходных черт структуры и общего катиона можно предполагать, что реакция начиналась по эпитаксиальному механизму, развиваясь уже по метасоматическому сценарию. В упрощенном виде доминирующую реакцию можно записать в следующем виде:  $3\text{FeS}_2 + 19\text{O}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HSO}_3^-$ .

Таким образом, анализ структурно-вещественных особенностей пиритовых конкреций показывает, что строение осадочно-диагенетических агрегатов и состав образующихся в них аутигенных минеральных ассоциаций определяются режимом седиментации бассейна.

## Литература

*Николаева В. М., Королев Э. А.* Аутигенная пиритовая минерализация в юрских отложениях Среднерусского моря как признак придонных просачиваний глубинных флюидов // Металлогения древних и современных океанов–2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМинУрО РАН, 2010. С. 279–282.