

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 552.576:553.43

P.P. ХАСАНОВ, А.А. ГАЛЕЕВ

МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ ЗАХОРОНЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕННОГО МЕДНОГО РУДОГЕНЕЗА

На основе изучения рудопоявлений типа медистых песчаников и сланцев рассмотрена роль ископаемых растительных остатков при формировании медного оруденения. Исследованы фрагменты оруденелой, кремнефицированной и углефицированной древесины. Установлена связь между стадийностью медного рудообразования и процессом углефикации растительных остатков.

Большинство минералообразующих процессов в осадочном чехле протекает с непосредственным участием органического вещества (ОВ). Примером могут служить многие гипергенные месторождения и рудопоявления металлов [2, 6], в том числе и медистых песчаников и сланцев. Месторождения данного генетического типа обнаружены на всех континентах в отложениях различных возрастов — от протерозоя до плейстоцена [12]. Для отложений характерны общность вещественного состава, парагенезис с определенными формациями пород (красноцветная, эвапоритовая, угленосная и др.) и сходные условия образования (затопленное морское побережье в аридной климатической зоне).

Проявления медистых песчаников и сланцев встречаются также в пределах Волго-Уральского региона, где они связаны с верхнепермской толщей пород. Меденосные осадки в виде узкой полосы приурочены к зоне сочленения морских сероцветных и континентальных красноцветных отложений и смещаются вместе с ней вверх по разрезу в западном направлении [3, 10]. 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. 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. Минералы меди представлены в основном сульфидами (халькозин, ковеллин, борнит), оксидами (куприт, тенорит) и карбонатами (малахит и азурит). Встречаются также самородная медь, брошантит,

хризоколл, пирит, халькопирит, гематит, гетит, лимонит, кальцит и др. [10]. Механизм медного рудообразования наиболее полно описывается гидрогенной моделью [7]: красноцветной формации отводится роль источника рудного вещества, в качестве транспортирующих агентов выступают ее седиментогенные воды, а осаждается медь на создаваемых ОВ сероводородных барьерах. Детали процесса различаются в зависимости от конкретной обстановки, чем и вызвано многообразие оруденения.

В рассматриваемом регионе принято различать мансфельдский, каргалинский и вятский типы оруденения, ассоциированные с определенными литолого-фациальными комплексами [7, 12]. Мансфельдский и вятский типы обладают некоторым литолого-геохимическим сходством и 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 («лингловый» горизонт), а второй спорадически проявлен по всему разрезу казанского яруса, кроме нижнего горизонта, в виде локальных прослоев меденосных пестроцветных отложений регрессивной серии.

Особое положение занимает каргалинский тип оруденения, наиболее богатый медью. Он отмечен в узком стратиграфическом интервале в основании верхнеказанского подъяруса и приурочен к кослоистым песчаникам, сформированным в условиях речной или дельтовой протоки. Песчаники содержат маломощные линзовидные прослои, насыщенные углистым веществом (УВ) и малахитовой вкрапленностью, а также шнуру-

видно вытянутые скопления оруденелых обломков древесных стволов. Примечательная особенность рудных скоплений заключается в совместном нахождении углефицированных, сульфидизированных и кремнефицированных растительных остатков.

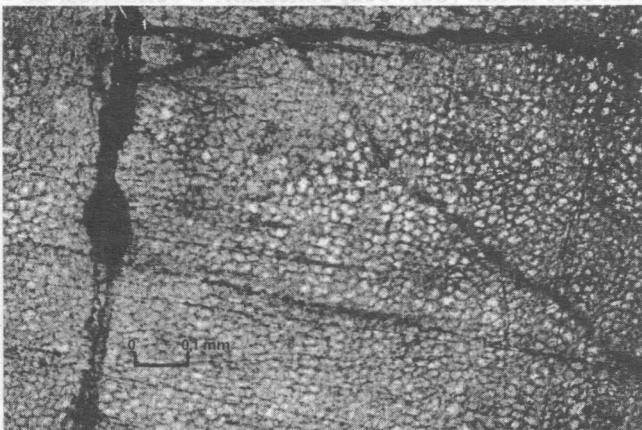
Один из главных способов формирования оруденения — минерализация растительных остатков, процесс, до настоящего времени недостаточно изученный и рассматриваемый, как правило, с позиции образования псевдоморфоз какого-либо одного минерального вида — пиритизация [4], кремнефикация [8] и т.п. Нами предпринята попытка комплексного изучения продуктов различных химических реакций в совместно залегающих фрагментах ископаемой древесины с целью выяснения последовательности и взаимосвязи минералообразующих процессов. Исследовалось вскрытое карьером Сармановское рудопроявление (восток Татарстана) с оруденением каргалинского типа. Отбирались образцы углефицированной, кремнефицированной и оруденелой ископаемой древесины, а также вмещающих песчаников.

Минералогический состав образцов и структурно-текстурные взаимоотношения минералов изучены в проходящем и отраженном свете. Фазовый состав субмикроскопических минеральных компонентов определялся методом рентгено-

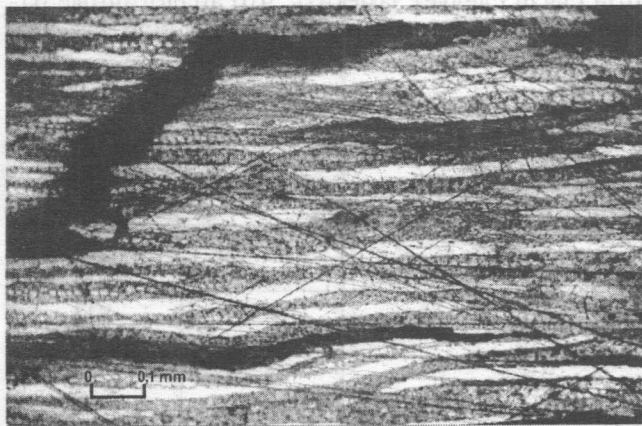
ской дифрактометрии. Кроме того, для изучения ОВ и решения специфических вопросов моделирования физико-химических условий рудообразования впервые для данного типа оруденения привлечены методы гамма-спектрометрии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Вмещающие оруденение песчаники цвета охры, алевролитистые полимиктовые, состоящие в основном из угловатых обломков кварца и полевых шпатов с глинистым, реже кальцитовым цементом (обр. 008-36). Вокруг оруденелых и углефицированных обломков древесины в песчаниках наблюдается осветленная зона изменения (зона сероводородного заражения) с характерным голубовато-зеленоватым оттенком за счет восстановленного закисного железа (обр. 5са).

Оруденелая древесина (обр. 4с) выглядит, как плотная руда черного цвета с ярко-синими натеками азурита и ярко-зелеными малахита, участками землистая, с черным УВ по прожилкам и поверхностям сколов. Под микроскопом она представляет собой однородную массу халькозина с почковидной текстурой. Участками проявляется первичная структура древесины (рис. 1), но обычно в результате минерализации такая структура не сохраняется (рис. 2). Халькозин слагает центральные части почек, которые по краям окантованы мельчайшими выделениями смеси голубоватого



а



б

Рис. 1. Псевдоморфозы халькозина (белое) и ковеллина (серое) по древесине с сохранением исходного рисунка растительной ткани: а — поперечный, б — продольный срез; николи параллельны

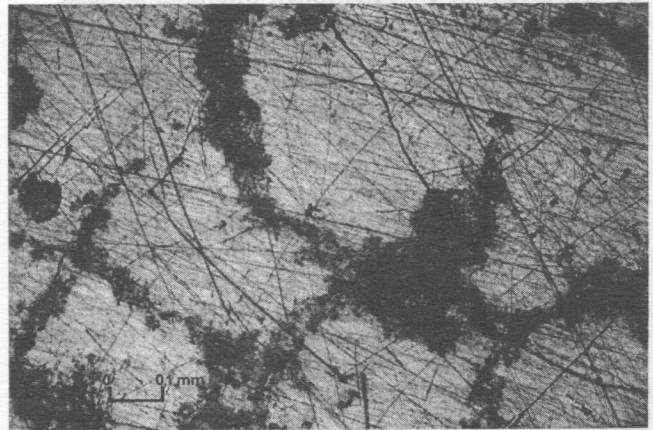


Рис. 2. Почковидные агрегаты халькозина (белое) с оторочкой ковеллина (серое); николи параллельны

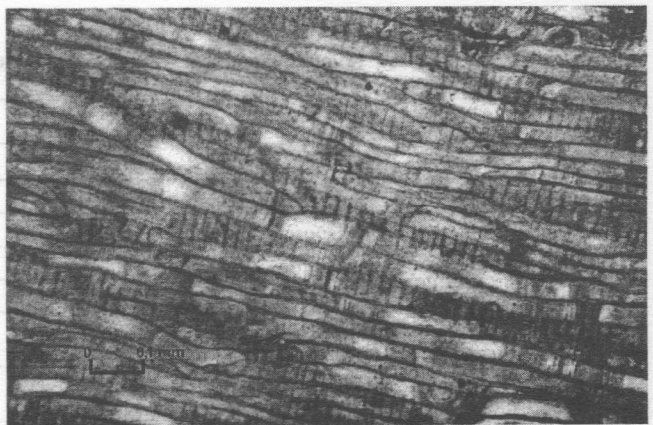


Рис. 3. Кремнефикация древесины с сохранением исходного рисунка растительной ткани (продольный срез); николи параллельны

халькозина и ковеллина, который заполняет также микротрещинки.

Кремнефицированная древесина (обр. 2с, 3с) визуально представлена обломками охристо-коричневого цвета, нацело замещенными опалом и кварцем, но, как правило, сохранившими черты исходного строения с годовыми слоями. На сколах по поверхности слоев наблюдается налет пылевидного черного углефицированного ОВ. Под микроскопом видно, что вещество растительных клеток замещалось кремнеземом с сохранением их первичной структуры (рис. 3). Основным минерал псевдоморфоз — кварц.

В кремнефицированной древесине иногда встречаются псевдоморфозы в виде агрегатов рудных минералов размером несколько миллиметров, сложенных сульфидами меди или халькозином с каемкой пирита. Сульфиды заполняют поры в древесине, замещая как их центральную часть, так и стенки. Характерная особенность — замещение сульфидами локальное, затрагивает лишь отдельные участки древесины. Остальная ее часть полностью кремнефицирована с сохранением первичной растительной структуры.

Часть ископаемой древесины углефицирована до буроугольной стадии и представляет собой лигнит в виде темно-коричневой торфообразной массы (обр. 1с) с кирпично-красными и охристыми землистыми скоплениями оксидов железа.

В ряде исходных образцов по спектрам ЭПР в области эффективных значений g -фактора ($g_{эфф} = 2,05-2,30$) зафиксированы сигналы ионов Cu^{2+} (табл. 1), типичные для ее парамагнитных комплексов в составе различных соединений. После нагрева образцов данный сигнал исчезает, что может быть обусловлено термическим разложением этих соединений. Интенсивные сигналы ($\sim 10^{20}$ спин/г) парамагнитных соединений меди зарегистрированы также и в лигните (обр. 1с). В том же образце рентгеновской дифрактометрией установлена минеральная фаза метастабильного сульфида меди, переходящего после нагрева при $500^\circ C$ в оксид меди. Этот факт подтверждает предположение [1] о первоначальной кристаллизации из раствора джарлеита ($Cu_{1,96}S$) и других нестехиометрических сульфидов и последующем переходе их в устойчивые минеральные фазы (халькозин, ковеллин, борнит).

Кроме того, он прямо указывает на взаимосвязь процессов рудообразования и углефикации древесины.

Как отмечено выше, часть исследуемой окаменевшей древесины замещена различными формами кремнезема, среди которых преобладает кварц. Методом ЭПР при комнатной температуре в природных и искусственных кварцах регистрируется E_1' -центр, используемый для палеодозиметрии. Данный дефект структуры образуется в результате радиационного воздействия и представляет собой захватившую один электрон вакансию кислорода [13]. Мы наблюдали сигнал E_1' -центра в кремнефицированной древесине (обр. 2с, 3с) и песчанике из зоны сероводородного заражения (обр. 5са). Измеренные значения сигнала приведены в табл. 1. Отметим также, что при нагревании кварца до $350^\circ C$ концентрация E_1' -центра увеличивается по мере высвобождения зарядов из электронных ловушек в структуре. В исследованных нами образцах кремнефицированной древесины этот эффект не наблюдается, так как большая часть кремнистого вещества образцов относится к промежуточной фазе опал—кварц и обладает низкой степенью структурной упорядоченности. При нагревании образцов перестраиваются как отдельные структурные фрагменты, так и блочная структура кристаллитов. Песчаник (обр. 5са) содержит в основном обломочный кварц, и при нагревании концентрация E_1' -центра уменьшается несущественно. В кварце песчаника (обр. 008-36) из вмещающей толщи этот сигнал практически отсутствует.

Спектры ЭПР позволяют также определить наличие свободных органических радикалов, образующихся в результате разрыва химических связей при естественном разложении ОВ или его нагреве в лабораторных условиях. В исследуемых образцах наблюдались сигналы ЭПР органических радикалов двух типов R_I и R_{II} (табл. 1). Сигнал R_I с характеристической величиной спектрального g -фактора ($g = 2,0030 \pm 0,0001$) и относительно широкой линией с $\Delta H = 0,62$ мТл обнаружен практически во всех образцах после нагрева до $350^\circ C$ и не наблюдался в исходных. В этой связи следует заметить, что аналогичные радикалы образуются в растительных остатках уже

Таблица 1

Концентрации парамагнитных центров в исходных и отожженных образцах

Образец	Cu^{2+} $n \cdot 10^{19}$, спин/г	E_1' $n \cdot 10^{16}$, спин/г		R_I $n \cdot 10^{17}$, спин/г	R_{II} $n \cdot 10^{17}$, спин/г
		Исходная	$350^\circ C$		
Углефицированная древесина (1с)	42,2	—	—	88,5	—
Кремнефицированная древесина (2с)	—	9,89	0,78	1,0	2,73
Кремнефицированная древесина (3с)	—	4,16	0,69	2,4	1,19
Оруденелая древесина (4с)	3,5	—	—	13,7	0,057
Корка (5с) с УВ и малахитом (контакт песчаника с ископаемой древесиной)	23,0	—	—	22,2	—
Песчаник (5са) зоны сероводородного заражения	—	1,42	1,14	—	0,056
Песчаник (008-36) вмещающий	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — сигнал не зарегистрирован.

Активность естественных радионуклидов (Бк/кг)

Образец	⁴⁰ K	²³² Th	²²⁶ Ra
Песчаник меденосный с УВ (008-3а)	548	1	388
Песчаник вмещающий (008-3б)	706	47	0
Углефицированная древесина (1с)	108	23	68
Кремнефицированная древесина (2с)	21	28	0
Оруденелая древесина (4с)	0	0	45

на ранних стадиях разложения и регистрируются без предварительного нагревания [14]. Появление сигнала R_I в исследуемых образцах лишь после предварительного нагрева можно объяснить избирательным разрушением растительной ткани, о чем свидетельствует также сохранение ее исходного рисунка (рис. 3). На начальных этапах захоронения ОВ активно выносились его наименее устойчивые компоненты при одновременной минерализации. Однако фоссилизация древесины не привела к полному биохимическому разложению всей растительной ткани. В ее наиболее устойчивой части, образованной стенками клеток, сохранились фрагменты целлюлозы и лигнина, в которых при разрыве связей в результате нагрева образуются ответственные за сигнал R_I свободные радикалы.

При интерпретации сигнала R_{II} с характеристической величиной спектроскопического g -фактора ($g = 2,0026 \pm 0,0001$) и узкой линией $\Delta H = 0,11$ мТл мы исходили из следующего. По величине g -фактора, ширине и Лоренцевой форме линии сигнал можно отнести к радикалам высокомолекулярных ароматических фрагментов и структур, содержащих полисопряженные связи с делокализованными π -электронами [15]. В лабораторных опытах данный сигнал наблюдается при нагреве выше 400°C в органических веществах животного ряда, фрагментах скелетной части ископаемой фауны, карбонатных породах [11] и углях высокой степени метаморфизма. Изучая процесс пиритизации древесины, Л.Я. Кизильштейн [4] сделал важный вывод, что бактериальная сульфатредукция протекает на продуктах микробного разложения растительного вещества сапрофитными организмами. Таким образом, наличие сигнала R_{II} в некоторых исследованных образцах можно трактовать как следы жизнедеятельности сапрофитных организмов. Сохранность фрагментов ОВ в столь древних образцах достигается, очевидно, консервацией в минеральных новообразованиях при кремнефикации или сульфидизации древесины. Возможность этого в условиях полной изоляции ОВ от микробиологического распада допустил Л.Я. Кизильштейн [5] на примере нахождения в кремнефицированной древесине мелового возраста следов гуминовых кислот и целлюлозы [8].

ОВ обладает способностью сорбировать некоторые радиоактивные элементы, которые могут служить индикаторами физико-химических условий минералообразующей среды. В исследуемых образцах методом гамма-спектрометрии оценено содержание естественных радионуклидов из рядов ²³⁸U (²²⁶Ra), ²³²Th и ⁴⁰K (табл. 2). Медистый песчаник с углистым детритом и малахитовой минерализацией (обр. 008-3а) обладает наиболее высокой концентрацией радия (388 Бк/кг), что на порядок выше средней активности этого радионуклида в земной коре. В оруденелой древесине (обр. 4с), содержащей сажистого вида УВ, также повышено количество радия, но отсутствуют радиоактивный калий и торий. Повышенная концентрация радия отмечена и в лигните (обр. 1с). Таким образом, можно констатировать, что большее относительно фона значение радиоактивно-

сти элементов группы урана (продукт распада — радий) в изученных образцах коррелирует с содержанием в породе углефицированного ОВ. По-видимому, локальные восстановительные условия в период разложения захороненной органики в равной мере благоприятствуют сорбции урана из седиментогенных вод и формированию сульфидных минералов. Присутствием в ОВ на начальных стадиях ее разложения сорбированного урана (или продукта его распада радия) можно объяснить и заметно более высокую концентрацию накопленных радиационных E'_1 -центров в кварце окремнелой древесины (обр. 2с, 3с) по сравнению с кварцем из вмещающих песчаников (обр. 008-3б). Причем кварц в песчаниках из зоны сероводородного заражения, непосредственно примыкающих к захороненной древесине, также характеризуется повышенным содержанием E'_1 -центров. Если объяснять появление E'_1 -центров в кварце воздействием фоновой радиации, то накопленные радиационные центры должны фиксироваться в кварце всего аллювия, что не наблюдается.

Полученные результаты позволяют более детально рассмотреть механизм формирования медного оруденения в аллювиальных осадках русловых фаций во взаимосвязи с другими процессами.

В отличие от мансфельдского и вятского типов, где сульфатредукцией были охвачены значительные площади акваторий с застойной средой [7], оруденение каргалинского типа формировалось локально. Среда минералообразования представляла собой крайне неустойчивую систему, зависящую от множества внутренних и внешних факторов. Важным компонентом осадков были остатки наземных растений, оказывавшие в процессе разложения местное влияние на окружающую среду. По мере углефикации их геохимическая роль менялась вследствие утери реакционноспособных функциональных групп [9]. В зависимости от степени углефикации весь процесс рудообразования можно условно разделить на две стадии.

Первая протекала при доминирующей роли органики и по времени совпадает с седименто- и ранним диагенезом. На исследуемой территории, испытавшей в начале позднеказанского времени континентальный перерыв, наблюдался аридный климат [3]. Речные русла рассекли ареал формирования красноцветных осадков с характерным для них щелочным режимом вод. Обломки древесных стволов и другие растительные остатки, приносимые потоками, отлагались в затонах под

слоем песка и ила, причем находились на различных стадиях химического и биохимического разложения. При этом создавались благоприятные условия для развития восстанавливающих серу сульфатредуцирующих бактерий. Источником сульфат-иона для них могли служить обнажавшиеся на дне казанского моря раннепермские сульфат-карбонатные породы. Высокая концентрация серы приводила к осаждению меди, поступавшей в составе седиментогенных вод красноцветных осадков, в виде сульфидов [7]. Первоначально они кристаллизовались в нестехиометрических модификациях с различными соотношениями меди и серы в кристаллической структуре. Позднее в результате перекристаллизации минеральный состав руд существенно упрощался (до халькозина и ковеллина). Таким образом, массово сульфиды меди образовывались на самых ранних стадиях накопления и преобразования осадков.

В участках проток, где шло гниение древесных остатков, локально возникали условия с низким окислительно-восстановительным потенциалом и рН, близким к нейтральному или слабо кислому. Такие участки служили геохимическими барьерами и для урана, который в форме U^{6+} легко мигрирует в составе щелочных вод, а при снижении рН переходит в труднорастворимый U^{4+} и сорбируется на ОВ [6]. Таким образом, одновременно с фюзенизацией отлагавшейся древесины в тех же условиях возникали сульфидные минералы и первичная концентрация урана в форме U^{4+} . Косвенно следы урана мы фиксируем по повышенным содержаниям радия в УВ и E_1' -центров в кварце псевдоморфоз по древесине.

Вторая (постседиментационная стадия) характеризуется преобладанием гидрологических факторов. Влияние ОВ на формирование условий среды становится более пассивным. Гидрохимический режим подземных вод меняется в сторону еще большего повышения щелочности. В изменившихся условиях обретают подвижность орга-

ника в виде растворимых гуминовых кислот и сорбированный ею уран. Вследствие этого уран и часть органических компонентов вымываются подземными водами из захороненных растительных остатков. Процесс сопровождается замещением несурфидизированной и нефюзенизированной части древесных остатков кремнеземом, интенсивно привносимым из окружающих красноцветных толщ. Кремнефикация происходила, как отмечалось выше, избирательно с сохранением рисунка растительной ткани, что возможно только при последовательном удалении различных компонентов органики из древесины. Одновременно с компонентами ОВ из древесины шло и удаление урана. Синхронность этих процессов подтверждается высокой долей сохранившихся радиационных центров в замещающем древесину кварце.

В дальнейшем концентрации меди перераспределялись главным образом в результате инфильтрации подземных вод. Ставшие неравновесными в изменившейся физико-химической обстановке сульфиды меди преобразуются в оксидные или карбонатные соединения, которые локализуются в виде корочек и налетов на поверхности и в трещинках оруденелых образований, а также в цементе вмещающих песчаников, гравелитов, конгломератов. Влияние ОВ на процессы рудообразования на данном этапе минимально.

Таким образом, роль захороненного ОВ в осадочном минералообразовании дифференцирована. В ходе седиментации и литификации осадков ОВ легко изменяет характер химического влияния на среду в зависимости от степени и типа собственной деградации. По мере упрощения состава последовательно меняется и роль ОВ в минералообразовании — от геохимически активной до пассивной и практически полностью инертной.

Полученные результаты могут быть использованы для палеогеографических реконструкций и прогнозирования осадочных рудных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габлина И.Ф. Минералы системы медь—сера. М.: Наука, 1993. 46 с.
2. Войткевич Г.В., Кизильштейн Л.Я., Холодков Ю.И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М.: Недра, 1983. 160 с.
3. Игнатъев В.И. Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: Изд-во КГУ, 1976. 255 с.
4. Кизильштейн Л.Я. Отложения пирита в фюзенизированных тканях и микробиологическая деятельность в древних торфяниках // Химия твердого топлива. 1970. №6. С. 58—66.
5. Кизильштейн Л.Я. Внутриклеточные структуры в ископаемых растительных тканях // Докл. РАН. 2002. Т. 383. №2. С. 230—232.
6. Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 608 с.
7. Лурье А.М. Генезис медистых песчаников и сланцев. М.: Наука, 1988. 188 с.
8. Манская С.М., Кодина Л.А. Исследование кремнефицированных растительных остатков // Геохимия. 1968. №3. С. 355—363.
9. Манская С.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н. О геохимической роли лигнитов // Геохимия. 1968. №8. С. 980—988.
10. Миропольский Л.М. Медные руды в пермских отложениях Татарской АССР и их генезис // Уч. зап. КГУ. 1938. Т. 98. Кн. 1. В. 10. 188 с.
11. Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М. и др. Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений РТ по данным ЭПР // Докл. международного симпозиума «Верхнепермские стратотипы Поволжья». М.: ГЕОС, 2000. С. 358—366.
12. Справочное пособие по стратиформным месторождениям / Под ред. Л.Ф. Наркелона, А.И. Трубочева. М.: Недра, 1990. 391 с.
13. Щербина О.И., Брик А.Б. Дозовые зависимости E_1' -центра в образцах кварца, содержащих незаряженные вакансии кислорода // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. №4. С. 651—652.
14. Jeziarski F., Czechowski M., Jerzykiewicz Z and Drozd J. EPR Investigations of Structure of Humic Acids from Compost, Soil, Peat and Soft Brown Coal upon Oxidation and Metal Uptake // Applied Magnetic Resonance. 2000. V. 18. N 1. P. 127—136.
15. Conard J. E.P.R. in fossil carbonaceous materials // Magnetic Resonance. Introduction. Advanced Topics and Application to Fossil Energy. Editors: L. Petrakis and J. P. Fraissard. D. Reidel Publishing Company. Hingham: MA, 1984. P. 441—459.

Казанский государственный университет
Рецензент — П.А. Игнатов