

И. И. ГОЛУБЕВА (ИГ Коми НЦ УрО РАН, СГУ им. Питирима Сорокина),
Е. И. ТЕРЕНТЬЕВА (МНР РК),
Т. П. МАЙОРОВА (ИГ Коми НЦ УрО РАН, СГУ им. Питирима Сорокина),
С. И. ИСАЕНКО (ИГ Коми НЦ УрО РАН)

Вещественный состав рифейских черных сланцев Среднего Тимана

Дана петрографическая, петрохимическая, минералогическая и геохимическая характеристики сульфидизированных углеродисто-терригенных и углеродисто-карбонатных черных сланцев паунской свиты верхнего рифея Среднего Тимана. Углеродисто-терригенные породы специализируются на Li, Rb, Cs, Tl, W, Co, Be, Au, Ti, а углеродисто-карбонатные – Ta и Nb. Углеродистое вещество представлено неупорядоченной разновидностью. Утяжеленный состав серы сульфидов, вероятно, свидетельствует о том, что источником серы для формирования сульфидной минерализации служили вмещающие рифейские углеродистые отложения.

Ключевые слова: *рифей, черные сланцы, петрохимия, геохимия, углеродистое вещество, сульфиды, изотопы углерода и серы, Средний Тиман.*

I. I. GOLUBEVA (IG Komi SC UB RAS, SSU named after Pitirim Sorokin),
E. I. TERENTEVA (MNR RK),
T. P. MAYOROVA (IG Komi SC UB RAS, SSU named after Pitirim Sorokin),
S. I. ISAENKO (IG Komi SC UB RAS)

Petrologic composition of Riphean black shale in the Middle Timan area

Spectrographic, petrochemical, mineralogical and geochemical characteristics of sulfidized carbon-terrigeneous and carbonaceous-carbonate black shales of the Paunsky suite of the Upper Riphean of Middle Timan area are presented. The main feature of carbon-bearing terrigenous deposits is the presence of elements such as Li, Rb, Cs, Tl, W, Co, Be, Au, Ti. Carbon-bearing carbonaceous deposits contain Ta and Nb. Carbonaceous matter is represented by an unordered species. The weighted composition of sulfide sulfur is probably indicate that the Riphean carbon-bearing deposits were the source of sulfur for the sulfide mineralization.

Keywords: *Riphean, black shale, petrochemistry, geochemistry, carbonaceous matter, sulphides, carbon and sulphur isotopes, Middle Timan area.*

Черные сланцы всегда привлекали внимание геологов как перспективные рудовмещающие черносланцевые образования. На Среднем Тимане рудоносностью черных сланцев паунской свиты верхнего рифея (R_3rp) занимаются с 30-х годов прошлого столетия и до наших дней [6, 10, 13]. В этих черных сланцах отмечается сульфидная минерализация гидротермально-метаморфогенного генезиса, представленная в основном пиритом и пирротином. В результате ревизионно-поисковых работ, проведенных в начале 90-х годов на Среднем Тимане, перспективность золотоносности черных сланцев была оценена как умеренно положительная. В задачи авторов входило изучение петрографических особенностей черных сланцев, восстановление первичного субстрата сланцев, источников сноса осадочного материала, установление их геохимической специализации, определение изотопно-геохимической характеристики углеродистого вещества (УВ) и серы сульфидов в минерализованных сланцах. Для выяснения генетической связи метаморфогенно-гидротермальной минерализации с углеродистым веществом большое значение имело изучение его фазового структурного состояния.

На Среднем Тимане толща черных сланцев мощностью 50–70 м расположена в основании паунской свиты верхнего рифея (R_3rp) и перекрывается тонкослоистыми филлитовидными сланцами с прослоями и пачками известняков. Паунская свита прослеживается в центральной части Цилемского Камня вдоль юго-восточного борта Четласской горст-антиклинали в зоне Тимано-Центрального разлома (рис. 1) и выделяется в верхней части карбонатно-терригенного разреза верхнерифейской быстринской серии (R_3bs), несогласно залегающей на породах четласской серии (R_2ct) среднерифейского возраста. Метаморфизованные породы четласской и быстринской серий составляют докембрийский нижний структурный этаж, перекрывающийся пологозалегающими отложениями палеозойского платформенного чехла [8]. Нами изучены образцы черных сланцев углеродисто-терригенных и углеродисто-карбонатных разновидностей. Углеродисто-терригенные породы, вмещающие рудную пирит-пирротиновую минерализацию, отобраны из керна скв. К-1, расположенной в центральной части Цилемского Камня, и скв. 39, 312, 318 в районе Светлинского бокситового месторождения (рис. 1). Углеродисто-карбонатные сланцы

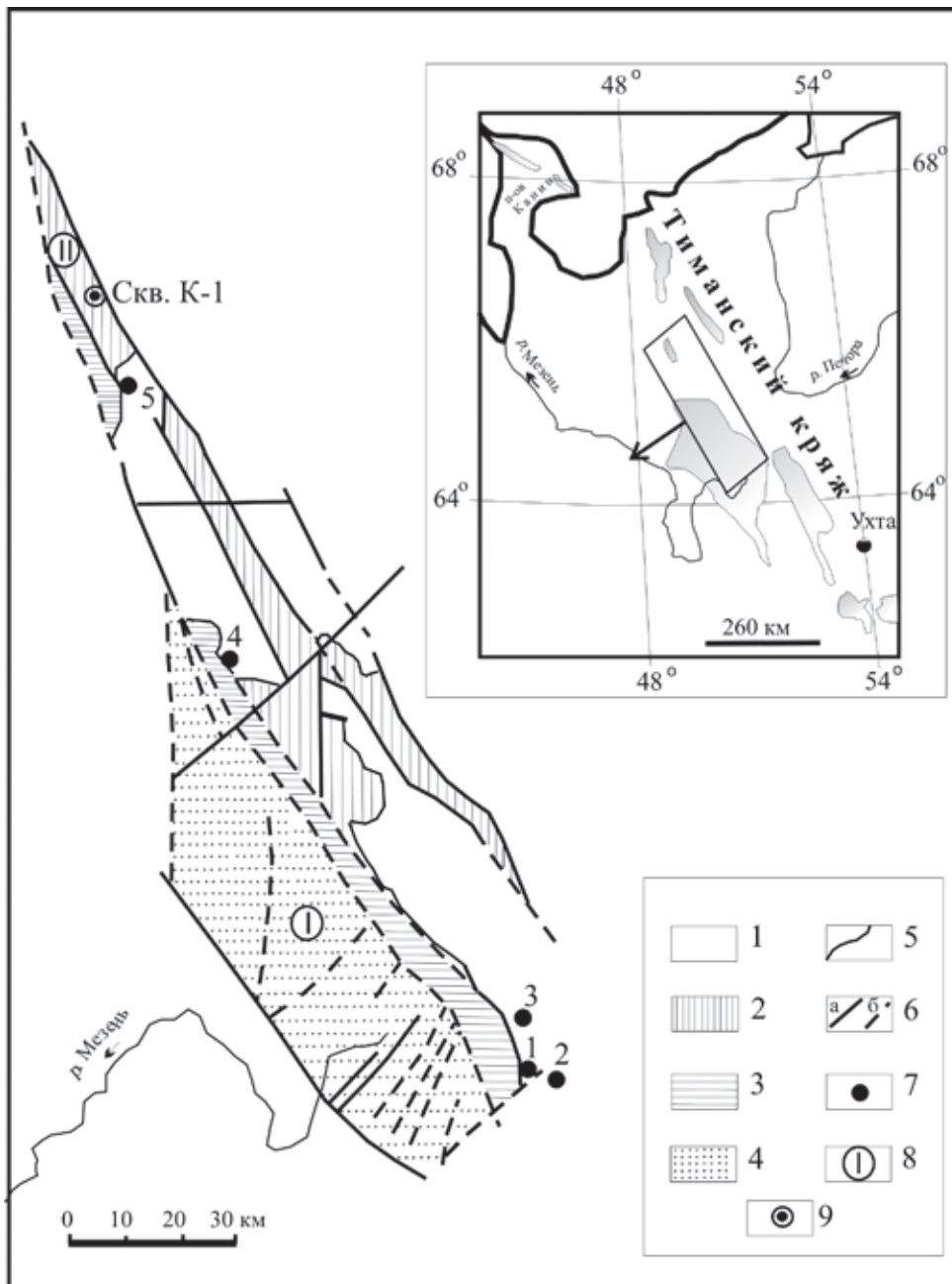


Рис. 1. Схема геологического строения Среднего Тимана (по В. В. Лихачеву, 1993, с сокр.)

1 – фанерозойские образования; 2 – породы верхнего протерозоя: сланцевые образования паунской свиты (R_3rp), быстринской (R_3bs) и кислоручейской (R_2kr) серий; 3 – терригенные, терригенно-карбонатные и карбонатные образования быстринской серии (R_3bs); 4 – терригенные и флишидные образования четлаской серии (R_2ct); 5 – стратиграфические границы; 6 – тектонические границы: *a* – достоверные, *b* – предполагаемые; 7 – месторождения бокситов: 1 – Ворыквинское, 2 – Восточное, 3 – Щугорское, 4 – Светлинское, 5 – Заостровское; 8 – поднятия: I – Четлаский камень, II – Цилемский Камень; 9 – скв. К-1

распространены в районе Щугорского бокситового месторождения (скв. у-30 и у-26).

Методы исследования. Структурно-текстурные особенности пород изучались методом оптической микроскопии, что позволило выявить глубокую переработку первичных текстур осадочного происхождения. Для определения элементного состава черных сланцев использовались рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр SHIMADZV XRF-1800, ИГ Коми НЦ УРО РАН, Сыктывкар) и метод ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer Instruments) в ИГТ

УрО РАН Екатеринбурга и ВСЕГЕИ (платиноиды и золото). Реконструкция первичной природы черных сланцев выполнена с помощью литохимического метода, разработанного Я. Э. Юдовичем [16]. На основании известного положения о том, что некоторые химические элементы (редкоземельные элементы, торий, скандий) почти без потерь переносятся из областей размыва в бассейны осадконакопления, была проведена реконструкция источника сноса для углеродисто-терригенных пород [19]. Для выявления геохимической специфики черных сланцев паунской свиты Тимана были использованы кларки элементов-примесей, вычисленных

Я. Э. Юдовичем для углеродистых терригенных, кремнистых и карбонатных пород на мировом статистическом материале [15]. Определение содержания УВ в породах выполнялось методом автоматического кулонометрического титрования по величине рН на углерод с помощью экспресс-анализатора 7529М (ИГ Коми НЦ УРО РАН). Исследование УВ в образцах проводилось на высокоразрешающем рамановском спектрометре HR800 (Hogiba Jobin Yvon) с использованием внешнего Аг и лазера ($\lambda = 488$ нм, мощность при регистрации спектров – 1 мВт) в ИГ Коми НЦ УРО РАН. В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300 мкм, щели – 100 мкм, объектив $\times 50$ (размер анализируемой области образца 5 мкм). Время накопления сигнала 1–10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона – 10. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре. Термические исследования УВ проводились на дифрактометре XRD-700 в ИГГ УрО РАН. Определение изотопного состава углерода в породах выполнено на масс-спектрометре Finnigan Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific), соединенном с элементным анализатором EA 1112 посредством интерфейсного блока ConFlow IV (система EA-IRMS) в ИГ Коми НЦ УРО РАН. Анализы изотопного состава серы сульфидов – в лаборатории стабильных изотопов ЦКП ДВГИ ДВО РАН на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с использованием двойной системы напуска по методике [2]. Соотношение изотопов серы представлено относительно стандарта CDT (троилитовая фаза метеорита Каньон-Дьябло). Вес анализируемых образцов – 10 мг, погрешность определения – $\delta^{34}\text{S} \pm 0,1$ ‰.

Петрографическая и литохимическая характеристики черных сланцев паунской свиты. В изученных черных сланцах УВ распределено неравномерно, как правило, в виде пылевидного агрегата, собранного в тонкие слои, переслаивающиеся с хлорит-кварц-серицитовым агрегатом. Черные сланцы представлены в основном углеродисто-терригенными (УВ 0,42–3,98 %) и более редкими углеродисто-карбонатными породами. Полосчатая текстура сланцев в большинстве случаев не является первичной, образуется за счет перераспределения вещества (метаморфическая дифференциация) при интенсивных дислокационных процессах, сопутствующих складкообразованию. Это хорошо иллюстрируется в образцах со структурами кливажа плейчастости, постепенно приводящими к вторичной полосчатой текстуре. В конечном результате новообразованная полосчатость ориентируется относительно первично осадочной слоистости под определенным углом (рис. 2, а, б). Нередко фрагменты сланцев с первичной реликтовой слоистостью поворачиваются за счет межплоскостных смещений и ориентируются поперек новообразованной сланцеватости. В этом случае образуются микроочковые текстуры, подчеркнутые обтеканием кливажных зон (рис. 2, в, г). Наиболее интенсивно деформация проявилась в черных сланцах Цилемского Камня. В этих породах углеродистые слои при дроблении взламываются, затем сминаются в дисгармоничные микроскладки (рис. 2, д, е). В углеродисто-карбонатных сланцах первичная текстура также полностью перестраивается.

Карбонатные микрослойки за счет пластичного скопления дислоцируются в птигматитовые микроскладки. Затем разрываются в участках кливажных швов и растаскиваются вдоль плоскостей кливажа. Наиболее стойкими к дислокационным деформациям оказались микроконкреции, сложенные радиально-лучистым кальцитом.

Термографический анализ показал довольно высокие температуры максимумов экзотермических эффектов УВ 525–720 °С (рис. 3, а) в черных терригенных сланцах в районе Светлинского бокситового месторождения, тогда как в этих же породах на Цилемском Камне температуры экзотермического экстремума составляют 425–450 °С. Термические характеристики УВ (начало окисления – 500–600°) указывают на степень преобразования УВ, соответствующую зеленосланцевой фации регионально метаморфизма [4, 5]. Методом рентгенографии установлено, что УВ во всех образцах является рентгеноаморфным. Рамановский спектр характерен для неупорядоченного УВ (рис. 3, б). Изотопные характеристики УВ терригенно-углеродистых сланцев Цилемского Камня и участка Светлинского месторождения бокситов колеблются от –20,7 до –27,3 ‰ ^{13}C , ‰. На Цилемском Камне (скв. К-1) изотопный состав углерода в сланцах варьирует от –20,7 до –23,0 ‰ (9 анализов). В сланцах района Светлинского месторождения величина $\delta^{13}\text{C}$ немного отличается и сдвинута в сторону более «легких» масс: –27,3 и –27,2 ‰ ^{13}C , ‰ (2 анализа). Результаты исследования пород на изотопию углерода в углеродисто-терригенных сланцах показывают, что углерод имеет облегченные изотопные характеристики, соответствующие типичному УВ органического происхождения [3], и их значения укладываются в относительно узкий интервал.

По литохимической классификации углеродистые терригенные сланцы относятся к силитам и сиаллитам, то есть к глинисто-алевритовым осадочным породам [16]. В породах отмечается относительно высокое содержание оксида титана (TiO_2 0,6–1,21 %) и соответственно большой титановый модуль (в среднем 0,05), свидетельствующие о присутствии базитового компонента в источнике сноса, что также подтверждается значениями модулей ФМ 0,07–0,15 и НКМ 0,20–0,38. Кроме того, значения отношений индикаторных элементов Th/Co 0,6–1,2 и Th/Sc 0,29–0,8 доказывают присутствие базитового вещества в углеродисто-терригенных породах паунской свиты [19]. На это же указывают пониженные значения РЗЭ относительно средних значений данных элементов в постархейских сланцах Австралии (РААС), источником сноса для которых послужила кислая кора (рис. 4, а).

Такие элементы-примеси как Li, Be, В, As, Co, Rb, Mo, Sb, Ta, W, Tl, U, Au, Re в черных сланцах имеют надкларковые концентрации относительно земной коры [15]. Вместе с тем их геохимическая специфика зависит еще и от первичного субстрата черных сланцев, поэтому геохимическую специализацию рассматривали для углеродистых карбонатных и алеврито-глинистых пород в отдельности (рис. 4, б). В углеродисто-терригенных породах паунской свиты был установлен надкларковый уровень для следующих элементов (г/т): Li 73–107; Rb 51,0–136,5; Cs 3,5–7,1; Tl 1,0–1,48; W 2,4–4,7; Co 66,4–67,0; Be 2,6–30,9; Au 0,017–0,066; Ti 4,0–6,0, а в углеродисто-карбонатных

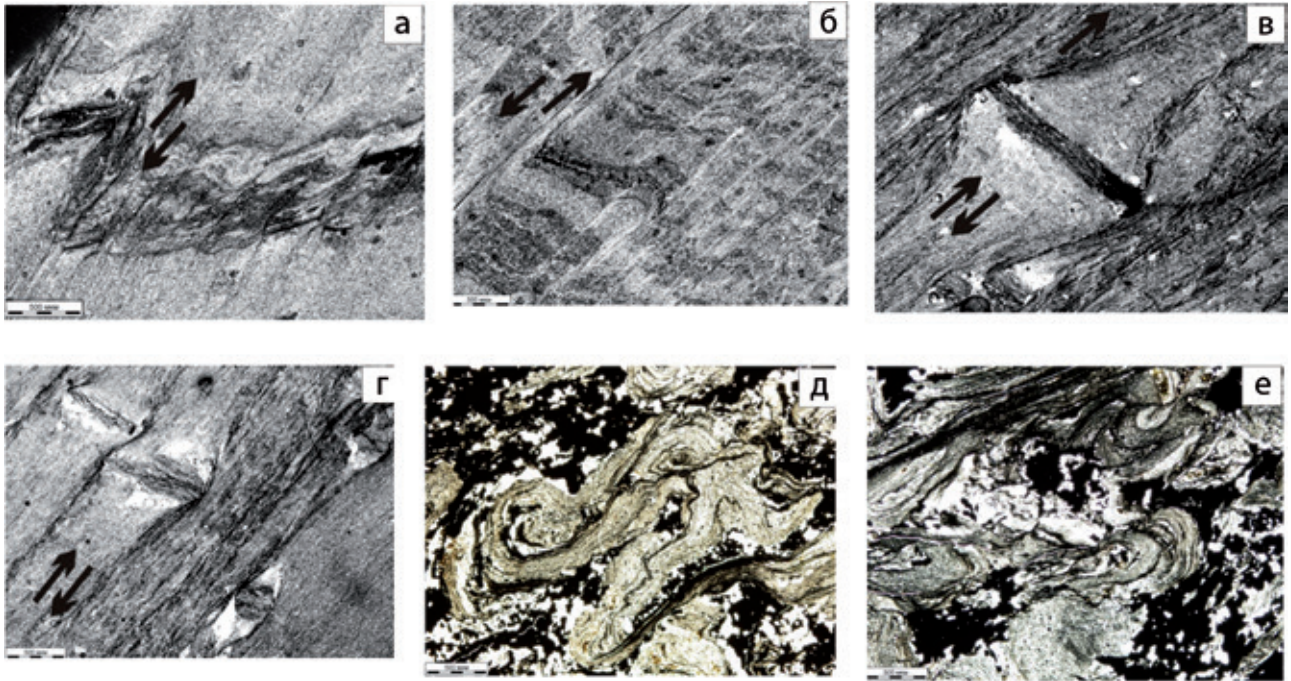


Рис. 2. Постепенное затухивание первичной слоистой сланцеватой текстуры в черных сланцах процессами кливажирования. Стрелками показаны направления скольжения по плоскостям кливажа

Развитие сланцеватости кливажа (а); соотношение реликтовой и новообразованной полосчатостей (б); фрагмент породы с реликтовой полосчатостью и сланцеватостью (в); микроочковая текстура, обусловленная сохранившимися фрагментами породы с первичной полосчатостью и сланцеватостью (г); пльчатые текстуры в углеродистых сланцах (без анализатора) (д); дисгармоничные микроскладки в черных сланцах (без анализатора) (е)

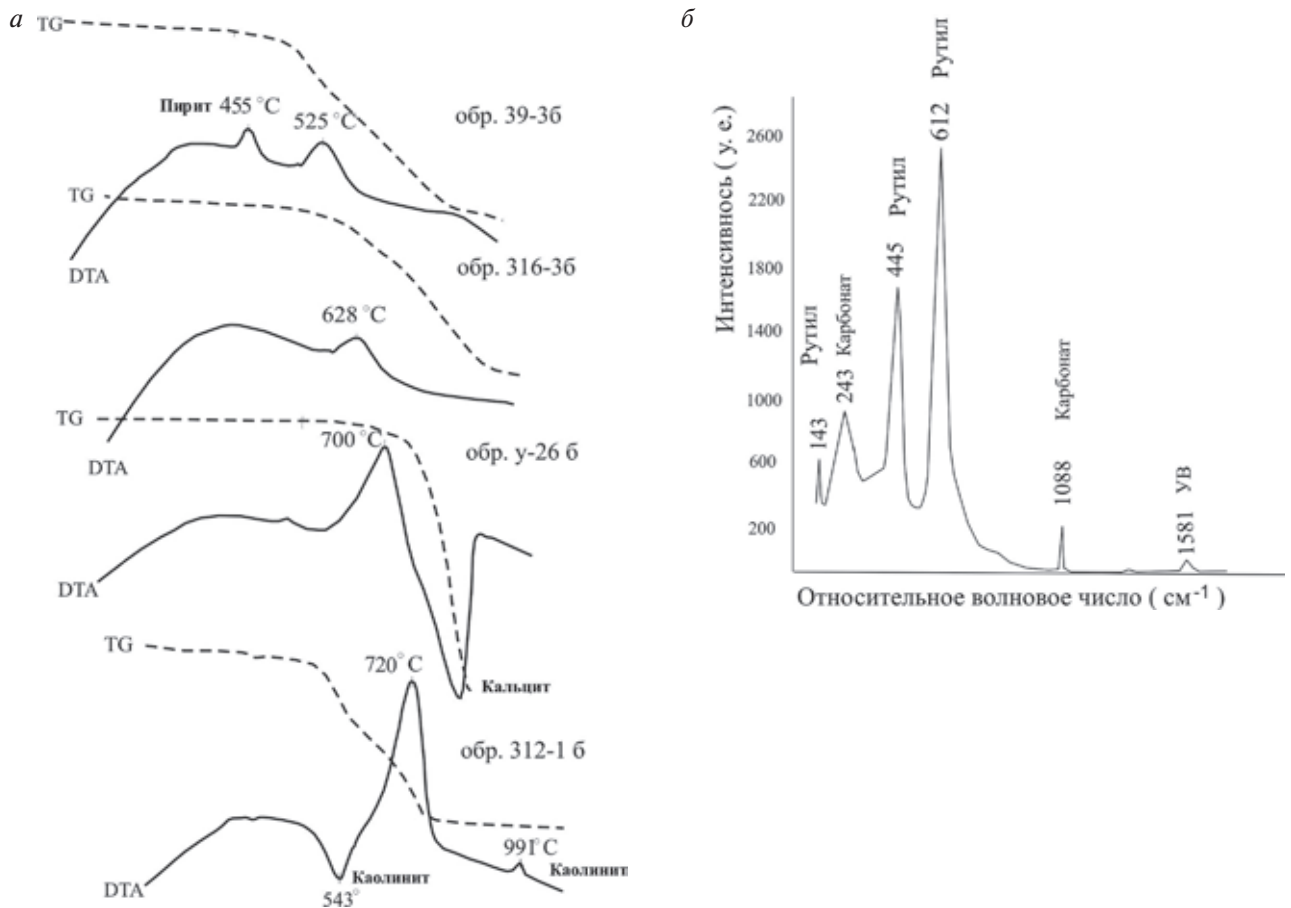


Рис. 3. Фазовая диагностика углеродистого вещества

Дифференциальные кривые нагрева (DTA) и сопряженные с ними кривые изменения веса (TG) углеродистого вещества и некоторых минералов: пирита, кальцита, каолинита (а); рамановский спектр углеродисто-карбонатной породы (обр. у-26 б) (б)

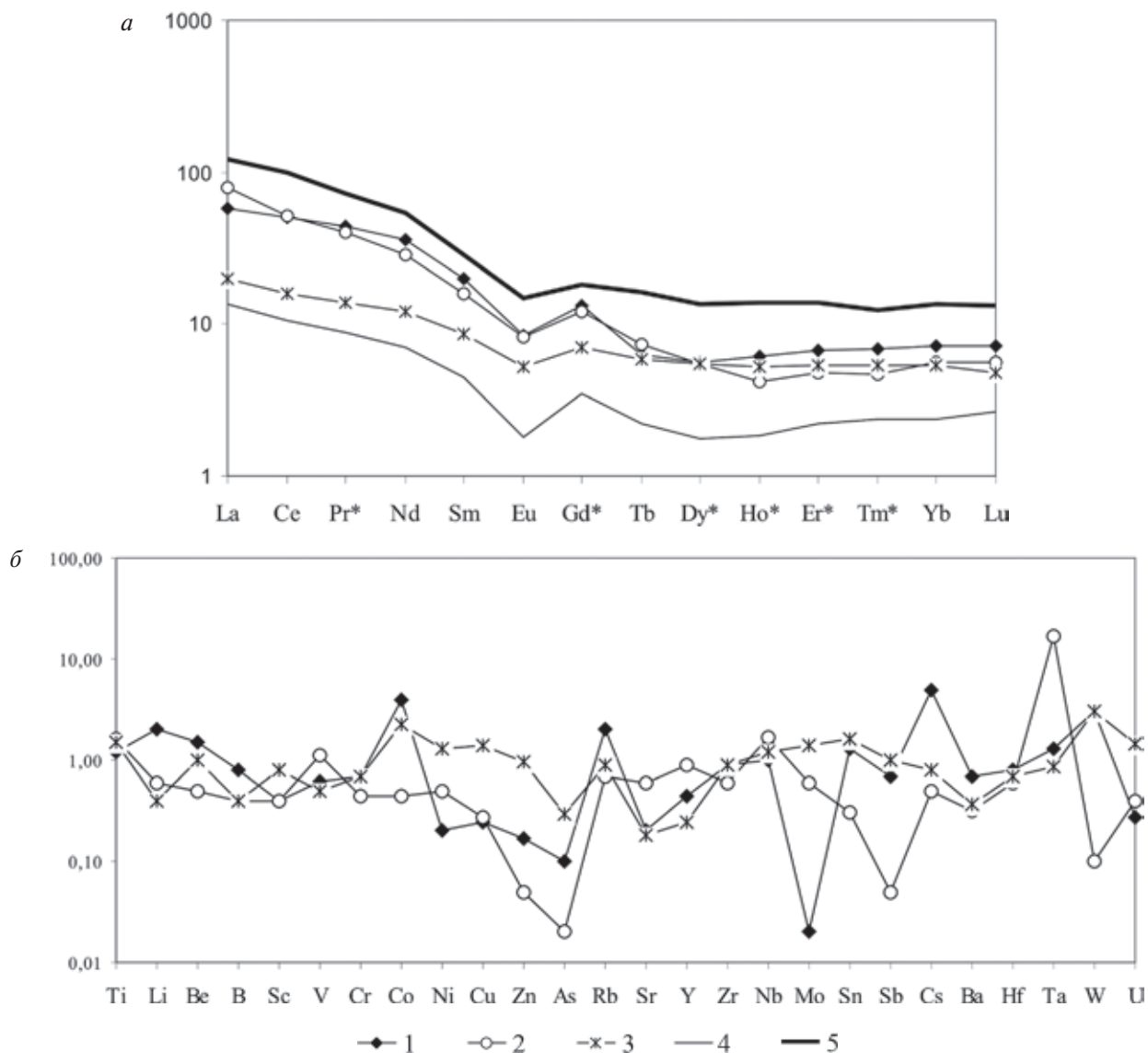


Рис. 4. Геохимическая характеристика углеродистого вещества

a – спектры распределения редкоземельных элементов, нормированных к хондриду углеродисто-терригенных сланцев (1, 2) и углеродисто-карбонатных сланцев (3–5); *б* – спайдерграмма элементов-примесей в углеродистых терригенных сланцах (1, 2) и углеродисто-карбонатных сланцев (3), нормированных к кларкам черных сланцев [14]. 1 – Светлинское бокситовое месторождение, 2 – месторождение Цилемский Камень, 3 – Щугорское бокситовое месторождение, 4 – пирит, 5 – RAAS

сланцах (г/т): Ta до 6,3 и Nb до 6,9 (табл. 1). Надкларковые содержания Co и W объясняются присутствием в данных породах сульфидов кобальта и шеелита. Щелочные элементы-примеси, такие как Li 10 г/т, Cs 103 г/т и Ti 0,3 г/т, определены в пирите и могут быть в составе слоистых силикатов. Рубидий и бериллий, скорее всего, входят в состав серицита, хлорита и глинистую (реликтовую) составляющую породы. Высокое содержание титана в сланцах способствовало кристаллизации рутила, лейкоксена (рис. 5, *a*). В карбонатно-углеродистых породах носителями Ta и Nb предположительно служат титановые минералы – рутил и анатаз. Повышенные содержания редкометалльных элементов в них объясняются расположением пород в районе развития щелочных полевошпатовых метасоматитов с танталонобидеовой минерализацией, являющихся субстратом для Щугорского бокситового месторождения.

Особенно отметим полученные надкларковые значения золота в терригенно-углеродистых сланцах на Цилемском Камне. Содержание данного элемента колеблется в пределах 0,007–0,1 г/т. Самородное золото в виде нанометрового включения нами было обнаружено в единичном случае в пирите из терригенных черных сланцев в районе Светлинского бокситового месторождения при микронзондовом анализе (рис. 5, *б*).

Рудная минерализация. В черных сланцах паунской свиты Среднего Тимана широко проявлена сульфидная минерализация, выраженная в основном пиритом и пирротинном с небольшим содержанием других сульфидов: сфалерита, халькопирита, арсенопирита, молибденита. Пирит имеет разные морфологические особенности и несколько генераций. Синкинематический пирит образует

**Средние содержания породообразующих оксидов и элементов-примесей
в черных сланцах паунской свиты Среднего Тимана**

Элемент	Углеродисто-терригенные сланцы		Углеродисто-карбонатные сланцы	Пирит из углеродисто- терригенных сланцев
	Район Светлинского месторождения бокситов	Район Цилемского Камня	Район Шугорского месторождения бокситов	
мас. %	n-6	n-5	n-3	
SiO ₂	62,15 (56,60–64,50)	64,5 (59,11–70,77)	32,7 (17,24–58,02)	Не опр.
TiO ₂	0,83 (0,71–1,1)	0,97 (0,6–1,21)	0,34 (0,25–0,47)	–
Al ₂ O ₃	19,3 (17,86–20,35)	18,0 (13,4–21,6)	8,9 (4,2–17,5)	–
Fe ₂ O ₃	2,57 (1,35–6,29)	2,52 (1,92–3,27)	0,38 (0,03–0,64)	–
FeO	1,46 (0,25–2,39)	3,01 (1,978–4,03)	1,2 (0,56–1,59)	–
MnO	0,01 (0,01–0,01)	0,01 (0,01–0,02)	0,05 (0,01–0,1)	–
CaO	0,3 (0,1–0,5)	0,17 (0,0–0,7)	24,85 (4,3–39,6)	–
MgO	2,88 (0,95–4,3)	0,44 (0,0–0,45)	3,7 (1,61–3,7)	–
Na ₂ O	0,5 (0,13–0,26)	1,2 (0,33–2,36)	2,3 (0,15–0,58)	–
K ₂ O	4,95 (3,48–6,18)	3,5 (2,05–4,88)	0,4 (1,01–4,26)	–
P ₂ O ₅	0,08 (0,02–0,1)	0,00	2,3 (0,05–0,1)	–
г/т	n-5	n-5	n-2	n-1
Li	96,9 (73,0–107,0)	19,6 (13,3–33,2)	16,6 (9,5–23,9)	10,3
Be	3,0 (2,6–3,9)	2,2 (1,3–3,4)	0,8(0,6–1,0)	0,2
B	68,5 (50,8–94,4)	34,7 (53,7–115,8)	19,4 (15,6–23,3)	3,7
Sc	12,2 (11,9–13,0)	11,9 (8,8–17,1)	5,5 (4,6–6,5)	1,8
V	124,1 (104,5–168,7)	99,0 (48,5–91,7)	112,0 (79,0–146,9)	14,3
Cr	70,65 (66,4–76,0)	72,0 (48,5–91,7)	23,5 (18,2–29,4)	27,7
Co	7,1 (66,4–76,0)	40,0 (11,7–77,0)	5,3 (4,8–5,8)	258
Ni	16,5 (9,1–25,3)	111,8 (37,0–221,0)	23,0 (13,6–32,5)	104
Cu	24,0 (12,5–42,1)	114,2 (33,0–268,4)	15,3 (2,6–28,0)	35
Zn	42,7 (23,6–59,0)	133,4 (84,0–196,0)	7,0 (4,4–13,0)	13,3
Ga	23,5 (21,0–26,9)	19,3 (11,9–26,8)	6,3 (5,1–7,6)	2,04
Ge	2,7 (2,5–3,0)	1,6 (1,3–1,7)	0,5 (0,4–0,75)	0,7
As	4,1 (0,5–12,7)	0,7–960	0,95 (0,4–1,4)	160
Se	0,32 (0,1–0,5)	2,2 (0,9–4,2)	0,25 (0,0–0,49)	18
Rb	87,9 (60,7–118,9)	88,8 (51,0–136,5)	51,0 (37,0–64,6)	18
Sr	61,5 (13,9–175,0)	36,0 (27,2–58,8)	311,0 (251,9–371,8)	5,54
Y	13,3 (9,3–19,4)	7,2 (4,1–9,8)	11,0 (10,5–11,3)	3,3
Zr	127,0 (112–131,3)	107,4 (73,1–155,7)	47,0 (38,9–54,6)	27
Nb	12,3 (11,3–13,8)	13,4 (4,2–17,0)	5,1 (3,5–6,9)	1,5
Mo	0,43 (0,3–0,54)	26,4 (1,1–97,7)	8,0 (4,6–12,2)	0,25
Cd	0,12 (0,1–0,23)	0,09 (0,05–0,09)	0,16 (0,023–0,09)	0,05
Sn	7,7 (4,0–18,2)	3,6 (2,04–4,7)	1,5 (1,2–1,8)	0,7
Sb	2,8 (2,2–5,4)	4,2 (1,2–7,1)	0,35 (0,18–0,51)	24
Te	0,022 (0,05–0,31)	0,18 (0,01–0,33)	0,075 (0,072–0,084)	0,7
Cs	5,2 (4,9–5,6)	5,54 (3,5–7,1)	2,3 (1,8–2,9)	1,2
Ba	395,2 (374,5–421,0)	208,6 (145,8–328,8)	173,0 (219,5–126,9)	196,3
La	19,7 (16,8–25,5)	24,3 (7,2–52)	9,4 (6,1–12,8)	4,2
Ce	42,5 (36,2–53,7)	41,4 (17,3–70,2)	19,8 (12,8–26,9)	8,5
Pr	5,5 (4,8–6,8)	4,86 (2,5–23,11)	2,4 (1,7–3,3)	1,06
Nd	23,8 (19,3–27,7)	17,2 (10,2–23,11)	10,0 (7,3–13,5)	4,2
Sm	4,2 (3,4–5,4)	3,18 (2,2–4,3)	1,95 (1,7–2,3)	0,87
Eu	0,64 (0,5–0,8)	0,62 (0,4–0,8)	0,44 (0,4–0,5)	0,13
Gd	4,0 (3,3–5,0)	3,18 (2,0–4,1)	2,2 (1,8–2,7)	0,9
Tb	0,48 (0,35–0,63)	0,33 (0,25–0,39)	0,33 (0,27–0,33)	0,1
Dy	2,9 (2,0–3,9)	1,72 (1,3–2,08)	1,9 (1,7–2,0)	1,6
Ho	0,61 (0,4–0,8)	0,32 (0,26–0,41)	0,35 (0,3–0,4)	0,13

Элемент	Углеродисто-терригенные сланцы		Углеродисто-карбонатные сланцы	Пирит из углеродисто-терригенных сланцев
	Район Светлинского месторождения бокситов	Район Цилемского Камня	Район Щугорского месторождения бокситов	
г/т	n-5	n-5	n-2	n-1
Er	1,86 (1,4–2,5)	1,0 (0,85–1,27)	1,2 (1,1–1,3)	0,46
Tm	0,28 (0,2–0,37)	0,16 (0,14–0,21)	0,17 (0,17–0,18)	0,75
Yb	1,97 (1,5–2,5)	1,2 (0,99–1,67)	1,1 (1,1–1,2)	0,49
Lu	0,3 (0,23–0,38)	0,18 (0,16–0,23)	0,16 (0,15–0,18)	0,085
Hf	3,8 (3,5–4,0)	3,3 (2,3–4,9)	1,4 (1,18–1,6)	0,9
Ta	1,3 (0,8–2,7)	0,85 (0,33–1,78)	3,0 (0,17–6,2)	0,107
W	2,95 (2,4–4,7)	3,14 (0,9–2,08)	1,0 (0,56–1,5)	0,9
Re	0,006 (0,0–0,009)	0,006 (0,004–0,011)	0,014 (0,005–0,23)	0,004
Tl	1,2 (1,0–1,48)	0,64 (0,43–0,86)	0,35 (0,3–0,4)	0,84
Pb	3,9 (3,6–4,5)	0,04 (0,034–0,061)	5,0 (4,1–6,7)	100,1
Bi	0,15 (0,0–0,56)	0,036 (0,015–0,06)	0,027 (0,0–0,054)	8,8
Th	8,1 (5,3–9,6)	0,03 (0,008–0,059)	3,3 (1,9–4,8)	1,39
U	2,7 (2,3–3,3)	1,86 (1,5–2,4)	4,2 (3,7–4,7)	0,7
Pd	He опр,	0,036 (0,015–0,047)	He опр.	He опр.
Pt	–	0,011 (0,012–0,0064)	–	–
Rh	–	<0,002	–	–
Ir	–	0,0036	–	–
Ru	–	<0,002	–	–
Au	–	0,04 (0,007–0,1)	–	–
Ag	0,45 (0,35–0,55)	0,58 (0,4–0,8)	0,46 (0,1–0,3)	1,39

идиоморфные кристаллы кубической формы размером 2–3 мм и представлен в виде убогой или густой вкрапленности. Наиболее распространенными являются пиритовые линзовидные обособления и жилки мощностью до 3 см, согласные со сланцеватостью породы. Иногда за счет дислокаций пиритовые жилки подвергаются кливажированию с образованием параллельных извилистых трещин и тонких сколов, смещенных вдоль плоскостей кливажа. Более поздняя (посткинematическая) генерация пирита связана с дислокационными процессами: разрушением целостности углеродистых слоев с последующим их изгибанием и сдвиговым смещением вдоль рассланцевания. В этом случае пиритовый мелкозернистый агрегат заполняет межслойное пространство с образованием плейчатой текстуры (рис. 2, д, е). Об аутигенной кристаллизации пирита в черных сланцах свидетельствует идентичность распределения редкоземельных элементов в нем и породах в целом (рис. 4, а). Сходство элементов-примесей и их концентраций в сульфидах и во вмещающих черных сланцах было выявлено ранее О. С. Кочетковым [6]. Как показывает опыт минералого-геохимического исследования пиритов магматических и осадочных комплексов Горного Крыма при гидротермальном его образовании в приконтактных зонах магматических тел, характер распределения РЗЭ в минерале и вмещающих породах резко различный. Тогда как химические характеристики пирита, развивающегося в осадочных комплексах за счет местных источников, идентичны с таковыми в осадочных породах [12]. При исследовании с помощью рентгеноспектрального микрозондового

анализа зон пиритизации в черных сланцах паунской свиты были выявлены молибденит, галенит, киноварь, антимонит, сульфосоль серебра (диафорит), кобальтин, шеелит (рис. 5, в, г, д). Обнаружены единичные субмикроскопические фазы Zn-Cu-Co-Ni-Fe сульфида, состав которого пересчитывается на кристаллохимические формулы $(Zn_{0,61}Cu_{0,33}Co_{0,04}Ni_{0,07}Fe_{0,01})S$, $(Cu_{0,81}Zn_{0,19}Fe_{0,04}Co_{0,02}Ni_{0,01})S$ и Cu-Zn-Co-Ni-Fe сульфида с переменным составом всех компонентов (рис. 5, е). В некоторых минеральных фазах отсутствует цинк: $(Ni_{0,2}Co_{0,27}Cu_{0,37}Fe_{0,02})_{0,86}S_7$, $(Cu_{0,2}Co_{0,47}Ni_{0,13}Fe_{0,01})_{0,86}S_6$, $(Cu_{0,19}Co_{0,41}Ni_{0,13}Fe_{0,01})_{0,74}S_4$, причем последняя кристаллохимическая формула соответствует карролиту. Другие фазы не содержат меди: $(Zn_{0,36}Ni_{0,31}Co_{0,25}Fe_{0,02})_{0,94}S$, $(Ni_{0,85}Co_{0,11}Zn_{0,1}Fe_{0,05})_{1,11}S$, $(Ni_{0,45}Co_{0,37}Fe_{0,03}Zn_{0,05})_{0,9}S$. В единственном случае отсутствуют оба перечисленных элемента Zn и Cu: $(Ni_{1,07}Co_{0,05}Fe_{0,025})_{1,14}S$.

Изотопия серы сульфидов минерализованных углеродистых сланцев. Были исследованы соотношения изотопов серы в пирите, пирротине, халькопирите рудопоявления на Цилемском Камне (скв. К-1) и пирите из терригенно-углеродистых сланцев в районе Светлинского бокситового месторождения. Изотопный состав серы сульфидов Среднего Тимана был изучен впервые. Монофракции сульфидов отбирались под бинокулярной лупой. Поскольку рудная минерализация характеризуется структурой от мелко- до среднезернистой, а пирит часто встречается в виде хорошо образованных кубических кристаллов, то отобранные

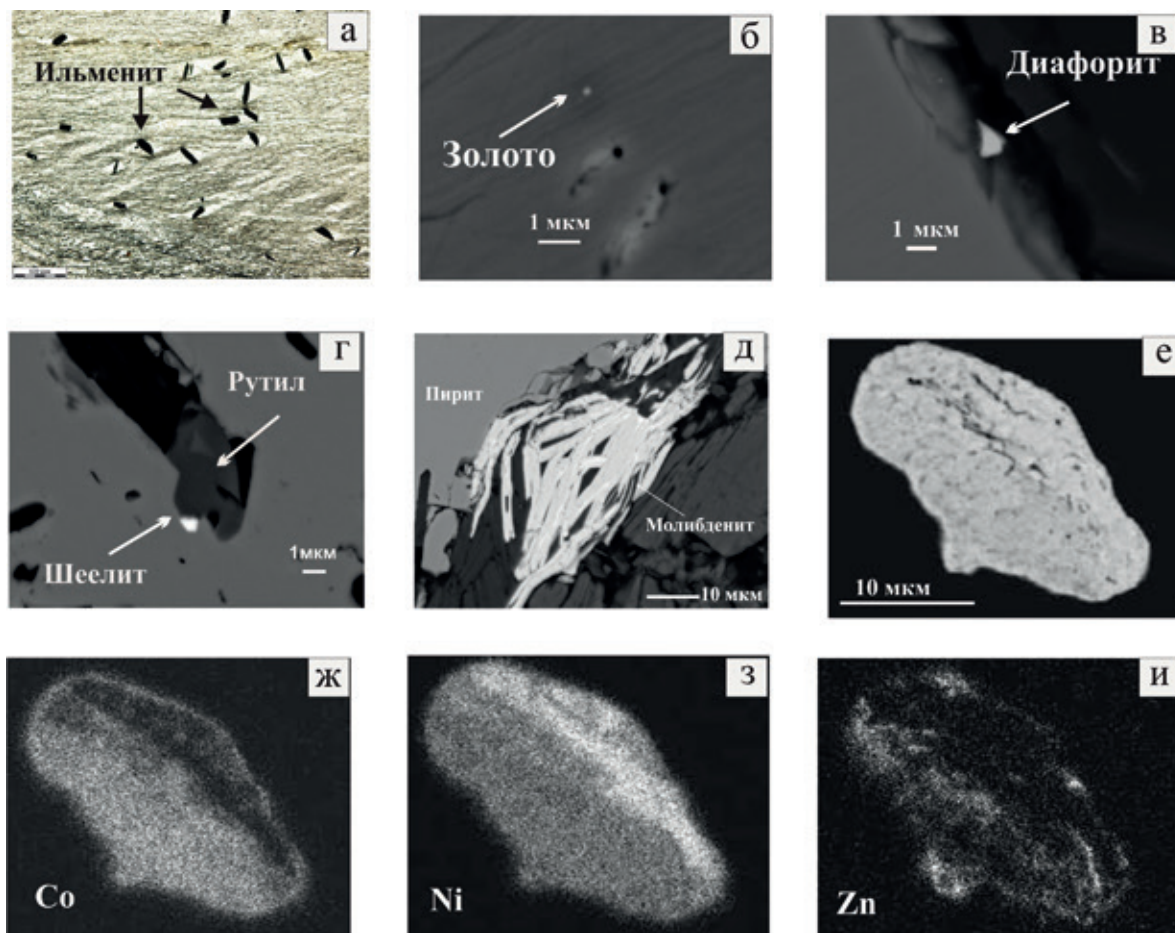


Рис. 5. Минерализация в черных терригенных сланцах

Развитие пойкилобласт лейкоксиена в углеродисто-глинистом сланце. Микрофотография, николи скрещены (а); РЭМ – изображения золота в пирите (б), диафорита (в), шеелита (г), молибденита (д), сульфида Cu-Zn-Co-Ni-Fe состава (е); распределение элементов в характеристических рентгеновских лучах сульфида Cu-Zn-Co-Ni-Fe состава: Co (ж), Ni (з), Zn (и)

Таблица 2

Изотопный состав серы сульфидов паунской свиты (Средний Тиман)

Номер образца	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ CDT
312-3(Б)-1*	Пирит	12,5
312-3(Б)-2*	»	12,5
1к-10-1	Пирит	12,7
1к-32-1	»	11,7
1к-68-1	»	12,0
1к-84-1	»	12,3
1к-84-2	Пирротин	10,8
1к-88-1	Пирит	11,8
1к-88-2	»	11,3
1к-88-3	Пирротин	10,6
1к-111-1	»	10,7
1к-157а-1	»	10,7
1к-157а-2	»	10,8
1к-162-1	»	10,7
1к-179-1	Пирит	12,5
1к-179-2	Халькопирит	11,2
1к-180-1	Пирит	12,0
1к-180-2	Пирротин	10,7

* Место отбора – район Светлинского месторождения, остальные – Цилемский Камень.

монофракции представлены чистыми сульфидами. Изотопный состав серы определен для 18 монофракций сульфидов (пирит – 10, пирротин – 7, халькопирит – 1) (табл. 2).

Изотопный состав серы сульфидов минерализованных углеродистых сланцев лежит в узком интервале значений $\delta^{34}\text{S}$ от +10,6 до +12,7 ‰, т.е. отличается преобладанием тяжелого изотопа. Изотопный состав серы пирита варьирует от 11,3 до 12,7 ‰, пирротин характеризуется стабильным составом серы 10,6–10,8 ‰, $\delta^{34}\text{S}$ халькопирита – 11,2 ‰. Небольшие вариации изотопного состава серы пирита ($\Delta\delta^{34}\text{S} = 1,4$ ‰) объясняются, по-видимому, наличием двух его генераций (синкинематической и посткинематической). Сульфидная минерализация в углеродистых сланцах паунской свиты Среднего Тимана изотопически близка к сульфидам из рифейских сланцев Южного Урала [7], пириту поздней стадии золото-сульфидного месторождения Сухой Лог, локализованного в древних черсланцевых отложениях [18]. Полученные значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (10,6–12,7 ‰) характерны для серы водно-морских и осадочных сульфатов [9], что позволяет предположить участие в рудообразовании серы, заимствованной из вмещающих рифейских метаморфизованных пород, и исключает присутствие серы магматического происхождения. Следует отметить, что изотопный состав серы пиритов рудопроявления

Оценка температуры формирования руд проявления Цилемский Камень (скв. К-1)
по изотопным геотермометрам

Номер пробы	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ CDT			$\Delta\delta^{34}\text{S}_{(\text{пирит-пирротин})}$	$\Delta\delta^{34}\text{S}_{(\text{пирит-халькопирит})}$	T °C
	Пирит	Пирротин	Халькопирит			
1к-84-1, 2	12,3	10,8	—	1,5		173
1к-88-1, 3	11,8	10,6	—	1,2		226
1к-88-2, 3	11,3	10,6	—	0,7		381
1к-179-1, 2	12,5	—	11,2		1,3	245
1к-180-1, 2	12,0	10,7	—	1,3		207

Цилемский Камень (скв. К-1) и вкрапленного пирита из углеродистых сланцев района Светлинского бокситового месторождения не отличается, что предполагает сходные условия их образования и, возможно, единый источник серы.

Полученные данные по изотопному составу серы сульфидов рудопроявления на Цилемском Камне дают возможность применить для оценки температур их образования «парно-сульфидные термометры» — пирит-пирротинный и пирит-халькопиритовый. Вычисление температур проведено с использованием программ расчетов изотопных равновесий парных сульфидов, разработанных G. Beaudoin, P. Therrien [17]. График, построенный на базе имеющихся экспериментальных данных, демонстрирует зависимость коэффициентов разделения изотопов серы между парными сульфидами (пирит — пирротин, пирит — халькопирит) от температуры и отражает значения $\Delta S^{34}_{(C1-C2)} = 1000 \ln \alpha_{(C1-C2)} = \delta^{34}\text{S}_{C1} - \delta^{34}\text{S}_{C2}$, где C1 — сульфид 1, C2 — сульфид 2 (табл. 3). Положение на графиках точек ΔS^{34} для пар проанализированных сульфидов дает основание считать, что между пиритом и пирротинном, а также пиритом и халькопиритом установилось изотопное равновесие, не нарушенное последующими процессами.

Оценка температур формирования сульфидного парагенезиса по сероизотопным термометрам показывает, что кристаллизация пирита, пирротина и халькопирита происходила в интервале температур от 173 до 381 °C (табл. 3). Рассчитанный температурный интервал формирования сульфидной минерализации (173–381 °C) вполне согласуется с температурами метаморфизма вмещающих пород, соответствующих серицит-хлоритовой субфации фации зеленых сланцев (100–350 °C).

Заключение. Структурно-текстурные особенности черных сланцев паунской свиты свидетельствуют об их интенсивной пластичной дислокации, приведшей к перераспределению сульфидной минерализации и УВ. Дислокационные деформации прошли в условиях зеленосланцевой фации регионально метаморфизма. Термические свойства, рентгенографический и рамановский спектры показали структурное состояние УО, близкое к неструктурированному УВ. Температурный интервал формирования сульфидной минерализации (173–381 °C) вполне соответствует температурным условиям метаморфизма вмещающих пород.

Источником сноса для углеродистых черных сланцев паунской свиты верхнего рифея Среднего Тимана, скорее всего, послужила кора

континентального типа с примесью вулканического вещества основного состава. В зависимости от первичного (материнского) субстрата пород отмечается различная геохимическая специализация сланцев. Углеродисто-терригенные сланцы специализируются на Li, Rb, Cs, Tl, W, Co, Be, Au, Ti, а в карбонатных углеродистых породах обнаружено повышенное содержание редких металлов — Ta и Nb, связанное с близлежащими редкометалльными метасоматитами. В углеродистых сланцах паунской свиты проявляются аутигенная и гидротермальная сульфидная минерализации, свидетельствующие о миграции флюидов в пределах черносланцевой толщи и перераспределения металлов. Источником серы для формирования сульфидной минерализации служили, по-видимому, вмещающие рифейские сланцы. В терригенно-углеродистых породах отмечен надкларковый уровень золота. Метасоматические изменения в породах, гидротермальные процессы с образованием кварцевых или карбонатных жил, приводящие к регенерации и концентрации золота, в черносланцевых толщах Среднего Тимана проявлены слабо из-за неблагоприятной геодинамической обстановки формирования черносланцевой толщи. Известные месторождения золота, как правило, связаны с режимом островодужной или активной континентальной окраины, рифтогенезом (океаническим или континентальным), коллизией [1, 11]. Перечисленные тектонические обстановки предполагают тектоно-магматическую активизацию с притоком тепла и флюидов. Месторождения золота в черносланцевых породах обычно связаны с мощным и продолжительным проявлением магматизма. На Среднем Тимане черносланцевая толща паунской свиты, входящая в верхнедокембрийскую формацию, сформировалась в условиях пассивной континентальной окраины Русской плиты [8], при этом палеозойская эпоха тектоно-магматической активизации проявилась со слабовыраженной деструктивной тектоникой и магматизмом основного состава [14]. В результате проведенных исследований прямых признаков повышенной золотонности черных сланцев паунской свиты на изученных объектах не выявлено. Установленное надкларковое содержание золота в углеродисто-терригенных сланцах с рудной пирит-пирротинной минерализацией, единичная находка микровключения золота в пирите, присутствие рассеянной субмикроскопической вкрапленности минеральных фаз Zn-Cu-Co-Ni состава, а также наличие широких шлиховых ореолов и мелких россыпных проявлений золота в аллювии

многих рек Среднего Тимана указывают на перспективу обнаружения в паунской свите концентрирующей руды золота.

Работа выполнена по темам НИР госзадания ИГ Коми НЦ УрО РАН (ГРН № АААА-А17-117121270035-0, АААА-А17-117121270036-7) при частичной финансовой поддержке проекта № 18-5-5-57 УрО РАН и гранта РФФИ № 18-45-110009 p_a.

1. Вихтер Б.Я. Металлоносные черные сланцы и песчано-сланцевые терригенные комплексы: различия и перспективы золотоносности // Прикладная металлогения. 2011. № 5. — С. 5–13.

2. Гриненко В.А. Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа // Журн. неорганической химии. 1962. № 7. — С. 2578–2582.

3. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. — М.: Недра, 1968. — 226 с.

4. Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Хлестов В.В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. — М.: Недра, 1972. — 432 с.

5. Иванова В.П., Касатов Т.Н., Красавина Е.Л., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.

6. Кочетков О.С. Золотоносность Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. — С. 66–79.

7. Мичурин С.В., Крупенин М.Т., Шарипова А.А. Изотопный состав серы сульфидов в рифейских отложениях западного склона Южного Урала // XIX симпозиум по геохимии стабильных изотопов им. акад. А.П. Виноградова (16–18 ноября 2010 г., Москва). — М.: ГЕОХИ РАН, 2010. — С. 251–254.

8. Оловянишников В.Г. Верхний докембрий Тимана и полуострова Канин. — Екатеринбург: УрО РАН, 1988. — 155 с.

9. Омото Х., Рай Р.О. Изотопы серы и углерода // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. — М.: Мир, 1982. — 622 с.

10. Плякин А.М., Исаева Г.А. Органическое вещество и рудная минерализация докембрийских сланцев Среднего Тимана // Проблемы осадочной геологии докембрия. — М.: Наука, 1981. — С. 92–96.

11. Сазонов В.Н., Коротеев В.А., Огородников В.Н. и др. Золото в «черных сланцах» Урала // Литосфера. 2011. № 14. — С. 70–92.

12. Седаева К.М., Майорова Т.П., Светов С.А. и др. От минералогии до геохимии (на примере пирита породных комплексов Горного Крыма) // Вестник Пермского университета. Геология. 2013. Вып. 2 (19). — С. 40–54.

13. Степаненко В.И., Капитанова В.А., Макеева Н.В. Позднепротерозойский гидротермально-метаморфогенный процесс на Среднем Тимане // Метаморфогенная металлогения Урала. — Свердловск, 1988. — С. 135–136.

14. Тиманский кряж. Т. 2. / Ю.А. Спиридонов, В.С. Бибиков, Н.Д. Цхадай и др. — Ухта: УГТУ, 2010. — 460 с.

15. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. — Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. — 303 с.

16. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. — СПб.: Наука, 2000. — 497 с.

17. Beaudoin G., Therrien P. AlphaDelta. Stable Isotope Fractionation Calculator [Электронный ресурс]. 1999–2018. URL: <http://www2.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope.cgi> (дата обращения: 12.03.2017).

18. Chang Zh., Large R., Maslennikov V. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source // *Geology*. 2008. Vol. 36. N 12. — P. 971–974.

19. Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chemical Geology*. 2002. Vol. 191. — P. 305–327.

1. Vihter B.J. Metalliferous black shales and sand-shale terriгенные комплексы: differences and perspectives of gold content. *Prikladnaya metallogeniya*. 2011. No 5, pp. 5–13. (In Russian).

2. Grinenko V. Preparation of sulfur dioxide for isotopic analysis. *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 1962. No 7, pp. 2578–2582. (In Russian).

3. Galimov E.M. *Geokhimiya stabil'nyh izotopov ugleroda* [Geochemistry of stable isotopes of carbon]. Moscow: Nedra. 1968. 226 p.

4. Dobretsov N.L., Sobolev V.S., Hlestov V.V. *Facii regional'nogo metamorfizma umerennyh davlenij* [Facies of regional metamorphism of moderate pressures]. M.: Nedra. 1972. — 432 p.

5. Ivanova V.P., Kasatov T.N., Krasavina E.L., Rozinova E.L. *Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra. 1974. 399 p.

6. Kochetkov O.S. Gold mineralization Timan. *Rudy i metall*. 1996. No 4, pp. 66–79. (In Russian).

7. Michurin S.V., Krupenin M.T., Sharipova A.A. Isotope composition of sulfur sulfides in Riphean deposits of the western slope of the Southern Urals. *XIX symposium on the geochemistry of stable isotopes named after acad. A.P. Vinogradova (November 16–18, 2010, Moscow)*. Moscow: GEOHI RAN. 2010. Pp. 251–254. (In Russian).

8. Olovyanišnikov V.G. Upper Precambrian of Timan and the Peninsula of Kanin [Upper Precambrian Timan and Kanin Peninsula]. Ekaterinburg: UB RAS. 1988. 155 p.

9. Omoto H., Paradise R.O. Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Moscow: Mir. 1982. 62 p. (In Russian).

10. Plyakin A.M., Isaeva G.A. Organic matter and ore mineralization of Precambrian shales of Middle Timan. *Problems of sedimentary geology of the Precambrian*. Moscow: Science. 1981. Pp. 92–96. (In Russian).

11. Sazonov V.N., Koroteev V.A., Ogorodnikov V.N. et al. Gold in the «black shales» of the Urals. *Lithosphere*. 2011. No 14, pp. 70–92. (In Russian).

12. Seadaeva K.M., Mayorova T.P., Svetov S.A. et al. From mineralogy to geochemistry (for example, pyrite rock complexes of the Crimean Mountains). *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*. 2013. Iss. 2(19). Pp. 40–54. (In Russian).

13. Stepanenko V.I., Kapitanova V.A., Makeeva N.V. Late Proterozoic metamorphic-hydrothermal process in the Middle Timan. *Metamorphic metallogeniya Urals*. Sverdovsk. 1988. Pp. 135–136. (In Russian).

14. Spiridonov J.A., Bibikov V.S., Tskhadaya N.D. *Timanskij kryazh* [Timan ridge]. Vol. 1. Ukhta: UGTU. 2010. 460 p.

15. Yudovich J.E., Ketris M.P. Elements-impurities in black shale [Trace elements in black shales]. Yekaterinburg: UIF Science. 1994. 303 p.

16. Yudovich J.E., Ketris M.P. *Fundamentals of lithochemistry* [Basics lithohimii]. St. Petersburg: Science. 2000. 497 p.

17. Beaudoin, G., Therrien, P. 1999–2018: AlphaDelta. Stable Isotope Fractionation Calculator. URL: <http://www2.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope.cgi> (date of the application: 12.03.2017).

18. Chang, Zh., Large, R., Maslennikov, V. 2008: Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source. *Geology*. Vol. 36. 12. 971–974.

19. Cullers, R.L. 2002: Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*. 191. 305–327.

Голубева Ирина Игоревна – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотрудник, ИГ Коми НЦ УРО РАН¹; доцент, СГУ².
<iigolubeva@geo.komisc.ru>

Терентьева Елена Игоревна – вед. специалист-эксперт, Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми (МПП РК). Ул. Интернациональная, д. 108а, Сыктывкар, 167000, Россия.
<harmful.87@mail.ru>

Майорова Татьяна Петровна – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотрудник, ИГ Коми НЦ УРО РАН¹; доцент, СГУ².
<mayorova@geo.komisc.ru>

Исаенко Сергей Иванович – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотрудник, ИГ Коми НЦ УРО РАН¹.
<siisaenko@geo.komisc.ru>

Golubeva Irina Igorevna – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, IG Komi SC UB RAS¹; Associate Professor, SSU². <iigolubeva@geo.komisc.ru>

Terenteva Elena Igorevna – Leading Specialist Expert, Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Komi (MNR RK). 108a Ul. Internatsionalnaya, Syktyvkar, 167000, Russia. <harmful.87@mail.ru>

Mayorova Tatiana Petrovna – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, IG Komi SC UB RAS¹; Associate Professor, SSU². <mayorova@geo.komisc.ru>

Isaenko Sergey Ivanovich – Candidate of Geological and Mineral Sciences, Senior Researcher, IG Komi SC UB RAS¹.
<siisaenko@geo.komisc.ru>

¹ Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ КОМИ НЦ УРО РАН). Ул. Первомайская, д. 54, Сыктывкар, 167982, Россия.

Institute of Geology Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IG Komi SC UB RAS). 54 Ul. Pervomaiskaya, Syktyvkar, 167982, Russia.

² Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина (СГУ). Октябрьский пр., 55, Сыктывкар, 167001, Россия.

Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin (SSU). 55 Ul. Oktabrskiy, Syktyvkar, 167001, Russia.